



**SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF RED 45 BOYAR
MADDESİNİN FENTON, FENTON BENZERİ VE
ELEKTRO-FENTON PROSESLERİ İLE
ARITIMININ İNCELENMESİ**

Mahmut ERDOĞAN

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı
Dr. Öğr. Üyesi Serkan BAYAR
2018
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF RED 45 BOYAR
MADDESİNİN FENTON, FENTON BENZERİ VE ELEKTRO-
FENTON PROSESLERİ İLE ARITIMININ İNCELENMESİ**

Mahmut ERDOĞAN

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF RED 45 BOYAR MADDESİNİN
FENTON, FENTON BENZERİ VE ELEKTRO-FENTON PROSESLERİ İLE
ARTIMININ İNCELENMESİ**

Dr. Öğretim Üyesi Serkan BAYAR danışmanlığında, Mahmut ERDOĞAN tarafından hazırlanan bu çalışma, 22/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr.Filiz Nuran ACAR

İmza :

Üye : Dr.Öğretim Üyesi Serkan BAYAR

İmza :

Üye : Dr.Öğretim Üyesi Züleyha BİNGÜL

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu. 31.05.2018 tarih ve . 22 . / . . 28 nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2018-6027

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF RED 45 BOYAR MADDESİNİN FENTON, FENTON BENZERİ VE ELEKTRO-FENTON PROSESLERİ İLE ARITIMININ İNCELENMESİ

Mahmut ERDOĞAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Serkan BAYAR

Bu çalışmada azo boyar madde grubuna ait Reaktif Red 45 (RR45) tekstil boyar maddesinin Fenton, Fenton-benzeri ve Elektro-Fenton prosesleri ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Bu boyar maddenin parçalanabilirliğini belirlerken renk ve KOİ parametreleri üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır. Çalışmalarda boyar madde konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu, Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonu, Akım şiddeti (Elektro-Fenton için), pH, sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmalarda RR45 boyar maddesi için optimum şartlarda %99.9 renk, %91.1 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Fenton-benzeri oksidasyonlarında optimum şartlarda giderim verimleri %98.6 renk, %87.6 KOİ olarak belirlenmiştir. Elektro-Fenton prosesleri ile yapılan çalışmalarda ise renk ve KOİ için optimum giderim verimleri sırasıyla %99.8 ve %82.8 olarak tespit edilmiştir. Fenton, Fenton-benzeri ve Elektro-Fenton proseslerinin üçünde de optimum pH =3 olarak belirlenmiştir.

2018, 88 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fenton, Fenton-benzeri, Elektro-Fenton, azo boyar madde, Reaktif Red 45

ABSTRACT

Master's Thesis

THE INVESTIGATION OF THE REACTIVE RED 45 DIMENSION FROM WATER SOLUTIONS WITH FENTON, FENTON SIMILAR AND ELECTRO- FENTON PROCESSES

Mahmut ERDOĞAN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Department of Environmental Technology

Advisor: Dr. Instructor Serkan BAYAR

In this study, the degradability of Reactive Red 45 (RR45) textile materials belonging to the azo stain group was investigated by Fenton, Fenton-like and Electro-Fenton processes. When determining the degradability of this material, evaluations were made on color and COD parameters. The effects of dye concentration, H_2O_2 concentration, Fe^{+2} and Fe^{+3} concentration, flow intensity (for Electro-Fenton), pH and temperature parameters were investigated in the studies. In the experiments performed with the fenton oxidation, 99.9% color and 91.1% COD removal efficiencies were obtained under optimum conditions for RR45 stain. In the optimum condition of the fenton-like oxidation, removal efficiency was 98.6% color and 87.6% COD. The optimum removal efficiencies for color and COD were found to be 99.8% and 82.8%, respectively, in the electro-Fenton processes. The optimum pH level for the processes of Fenton, Fenton-like and Electro-Fenton is determined as 3.

2018, 88 pages

Keywords: Fenton, Fenton-like, Electro-Fenton, azo dye, Reactive Red 45

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi hazırlarken bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, her türlü desteğini benden esirgemeyen, samimi yaklaşım içerisinde bana destek olan çok değerli hocam ve danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serkan BAYAR’a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımnda bilgi, tecrübe ve becerisiyle her türlü konuda bana yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Dr. İbrahim CENGİZ hocama teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana yol gösteren ve her konuda destek olan çok değerli aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Mahmut ERDOĞAN

Mayıs, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Tekstil Endüstrisi.....	3
2.1.1. Tekstil endüstrisinin Dünyada ve Türkiye’deki durumu.....	5
2.1.2. Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler	10
2.1.2.a. Pamuklu tekstilde uygulanan işlemler	11
2.1.2.b. Yünlü tekstilde uygulanan işlemler	11
2.1.2.c. Sentetik tekstilde uygulanan işlemler	12
2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler	12
2.2.1. Boyar maddelerin yapıları	13
2.2.2. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	13
2.2.2.a. Suda çözünen boyar maddeler	13
2.2.2.b. Suda çözünmeyen boyar maddeler	14
2.2.3. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	14
2.2.3.a. Asit boyar maddeler.....	15
2.2.3.b. Bazik (katyonik) boyar maddeler	15
2.2.3.c. Direkt boyar maddeler	16
2.2.3.d. Dispers boyar maddeler	17
2.2.3.e. Reaktif boyar maddeler	17
2.2.3.f. Vat boyar maddeler	18
2.2.3.g. Mordant boyar maddeler	18
2.2.3.h. Sülfür boyar maddeler	19
2.2.3.1. Pigmentler	19

2.2.3.i. Küpe boyar maddeler	19
2.2.3.j. Azoik boyar maddeler	20
2.2.4. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	20
2.2.4.a. Azo boyar maddeler.....	21
2.2.5. Boyar maddelerin özellikleri ve kullanımı	22
2.3. Tekstil Boyar Maddelerin Oluşturdukları Çevresel Problemler.....	24
2.4. Tekstil Endüstrisinden Çıkan Atıksuların Karakterizasyonu	26
2.5. Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Giderim Yöntemleri.....	28
2.5.1. Fiziksel yöntemler	30
2.5.1.a. Dengeleme	30
2.5.1.b. Izgara	30
2.5.1.c. Flotasyon (yüzdürme).....	30
2.5.2. Biyolojik yöntemler.....	31
2.5.2.a. Aerobik arıtım.....	31
2.5.2.b. Anaerobik arıtım.....	31
2.5.3. Kimyasal yöntemler	32
2.5.3.a. Koagülasyon (çöktürme)	32
2.5.3.b. Oksidasyon	32
2.5.3.c. Elektrokimyasal yöntem	32
2.5.4. İleri oksidasyon prosesleri (İOP).....	33
2.6. Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}) ve Fenton-benzeri (H_2O_2/Fe^{+3}) prosesleri.....	34
2.6.1. Fenton prosesini etkileyen faktörler	37
2.6.1.1. pH etkisi	37
2.6.1.2. Sıcaklık etkisi	38
2.6.1.3. Demir sülfat ($FeSO_4$) etkisi	38
2.6.1.4. Hidrojen peroksit (H_2O_2) etkisi	38
2.6.1.5. Demir iyonu konsantrasyonunun etkisi.....	39
2.6.1.6. Reaksiyon zamanı etkisi.....	40
2.6.2. Fenton prosesinin uygulama alanları.....	40
2.7. Elektro-Fenton Yöntemi.....	40
2.7.1. Elektro-Fenton yönteminin avantajları.....	41
2.7.2. Elektro-Fenton yönteminin dezavantajları	41

3. MATERYAL ve METOD.....	44
3.1. Materyal.....	44
3.1.1. Boyar maddeler	44
3.1.2. Kullanılan diğ�er kimyasallar maddeler	45
3.1.3. Kullanılan cihaz, araç ve gereçler	47
3.2. Metod.....	48
3.2.1. Deney sistemi	48
3.2.1.a. Fenton ve Fenton-benzeri Oksidasyon	48
3.2.1.b. Elektro-Fenton prosesleri	49
3.2.2. Analizler	50
3.2.2.a. Aromatiklik ve renk analizi	50
3.2.2.b. KOİ analizi	51
3.2.3. Hesaplamalar	53
3.2.3.a. Renk ve KOİ verimlerinin hesaplanması.....	53
3.2.3.b. Anotta çözünecek maddenin mol miktarının hesaplanması (M).....	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	55
4.1. Fenton Denemeleri	55
4.2. Fenton-benzeri Denemeleri	63
4.3. Elektro-Fenton Denemeleri	70
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	81
KAYNAKÇA.....	83
ÖZGEÇMİŞ	88

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C_e	t Anında atıksuda kalan kirletici konsantrasyonunu (mg L^{-1})
C_o	Başlangıçta atıksudaki kirletici Konsantrasyonunu (mg L^{-1})
C_o	Başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu
C_t	t zamanında çözeltideki boyar madde konsantrasyonu
ÇKM	Çökebilen Katı Madde
E	Akım verimi (%)
E_0	Redoks Potansiyel
Fe	Demir
Fe^{+2}	Demir (II)
Fe^{+3}	Demir (III)
GSYH	Gayri Safi Yurtiçi Hasıla
İTKİB	İstanbul Tekstil ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
MEB	Milli Eğitim Bakanlığı
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
$\text{HO}_2^\bullet$	Hidroperoksil Radikali
I	Akım Yoğunluğu (mA cm^{-2})
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
J	Akım Şiddeti (Amper)
k	Reaksiyon Hız Sabiti
KH	Karıştırma Hızı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kr	Kuruş
kW	Kilowatt
L	Litre
m^3	Metreküp
mA	Mili Amper

mg	Miligram
ml	Mililitre
η	Arıtma Verimi
nm	Nano Metre
OH•	Hidroksil Radikali
pH _(is)	Atıksuyun Sabit pH'sı
pH _i	Atıksuyun Başlangıç pH'sı
R•	Organik Radikal
R ²	Korelasyon Katsayısı
rpm	Dakikadaki devir sayısı (rounds per minute)
RR45	Azo Boyar Madde, Reaktif Red 45
t	Zaman
T	Sıcaklık
TF	Toplam Fenol
TOK	Toplam Organik Karbon
US	Ultrasonik Işıma
UV	Ultraviyole Işıma
V	Uygulanan Potansiyel Fark (volt)
W	Enerji Tüketimi (kWsaat m ⁻³)
μ S	Mikro siemens
v	Reaktördeki Toplam Çözelti Hacmi (m ³)
nm	Dalga Boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tekstil endüstrisi ve hazır giyimde tedarik aşamaları	4
Şekil 2.2. Dünyada başlıca tekstil ve hazır giyim ihracatçıları.....	6
Şekil 2.3. Türkiye'nin aylık bazda 2017 yılı ile 2018 yılının milyon dolar olarak karşılaştırmalı ihracat değerleri	7
Şekil 2.4. Boyar maddelerin alıcı ortama deşarjı.....	25
Şekil 2.5. Boyar maddelerin alıcı ortama deşarjı.....	25
Şekil 3.1. RR45 Boyar maddesine ait kimyasal yapı.....	44
Şekil 3.2. Fenton ve Fenton-benzeri deney düzeneği	48
Şekil 3.3. Elektro-Fenton deney düzeneğinin şematik görünüşü.....	49
Şekil 3.4. RR45 boyar maddesi için spektrum taraması	50
Şekil 3.5. RR45 boyar maddesi için kalibrasyon eğrisi.....	51
Şekil 3.6. Yüksek KOİ kalibrasyon eğrisi	52
Şekil 3.7. Düşük KOİ kalibrasyon eğrisi	53
Şekil 4.1. Fenton oksidasyonunda Fe^{+2} konsantrasyonunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	57
Şekil 4.2. Fenton oksidasyonunda H_2O_2 dozunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	59
Şekil 4.3. Fenton oksidasyonunda pH'ın renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi....	61
Şekil 4.4. Fenton oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	62
Şekil 4.5. Fenton oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	63
Şekil 4.6. Fenton-benzeri oksidasyonunda Fe^{+3} konsantrasyonunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	64
Şekil 4.7. Fenton-benzeri oksidasyonunda H_2O_2 dozunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi	65
Şekil 4.8. Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'ın renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	66

Şekil 4.9. Fenton-benzeri oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi.....	67
Şekil 4.10. Fenton-benzeri oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	68
Şekil 4.11. Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın renk giderim verimi üzerine etkisi	69
Şekil 4.12. Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın KOİ giderim verimi üzerine etkisi	70
Şekil 4.13. Elektro-Fenton prosesinde akım şiddetinin renk giderim verimi üzerine etkisi	71
Şekil 4.14. Elektro-Fenton prosesinde akım şiddetinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi	72
Şekil 4.15a. Elektro-Fenton prosesinde H ₂ O ₂ konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi	74
Şekil 4.15b. Elektro-Fenton prosesinde H ₂ O ₂ konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi	74
Şekil 4.16a. Elektro-Fenton prosesinde H ₂ O ₂ konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	75
Şekil 4.16b. Elektro-Fenton prosesinde H ₂ O ₂ konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	75
Şekil 4.17. Elektro-Fenton prosesinde pH'ın renk giderim verimi üzerine etkisi	77
Şekil 4.18. Elektro-Fenton prosesinde pH'ın KOİ giderim verimi üzerine etkisi	78
Şekil 4.19. Elektro-Fenton prosesinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi	79
Şekil 4.20. Elektro-Fenton prosesinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Türkiye'nin yapmış olduğu genel ihracatta tekstil ve hazır giyim sektörünün payı.....	8
Çizelge 2.2. Ülke Grupları İtibariyle Dolar Bazında Türkiye Tekstil Sektörü İhracatı....	9
Çizelge 2.3. Türkiye'nin tekstil sektöründe en fazla ihracat yaptığı ülkeler	10
Çizelge 2.4. Kimyasal yapı gruplarına göre boyar maddelerin içerdiği bağlar	21
Çizelge 2.5. Boyaların kullanımına göre sınıflandırılması.	23
Çizelge 2.6. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler.	26
Çizelge 2.7. Tekstil sektörü proseslerinin atıksu karakteristiği	26
Çizelge 2.8. Kullanılan boyar madde türüne bağlı olarak atıksuyun karakteristiği.....	27
Çizelge 2.9. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atık sularının alıcı ortama desarj edilmesi için standart değerler.....	29
Çizelge 2.10. Bazı oksidantların redoks potansiyelleri.....	33
Çizelge 3.1. Reactive Red 45'in genel özellikleri.....	45

1. GİRİŞ

Günümüzde sanayileşme gittikçe artmış ve buna bağlı olarak çevre kirliliği de büyük oranda artış göstermeye başlamıştır. Çeşitli endüstrilerden hava, toprak ve su ortamına her gün bırakılmakta olan atıklar doğal dengeyi bozarak üzerinde yaşamakta olan canlıları ve ekosistemi olumsuz etkilemektedir. Bu endüstrilerden birisi de tekstil endüstrisi olup, gerek gelişmiş gerekse gelişmekte olan ülkelerin ekonomisinde oldukça önemli bir paya sahip endüstriler arasındadır. Özellikle dünya genelinde artmakta olan nüfusa bağlı olarak tekstil endüstrisi de aynı oranda gelişme göstermiş, ürün çeşitliliği ve farklı renk seçenekleriyle giyimden ev tekstiline kadar birçok dalda hizmet vermektedir. Tüm bunların yanı sıra tekstil endüstrilerinden çıkan çeşitli atık maddeler çevreye son derece zarar vermektedir. Tekstil endüstrisi atık suları yüksek renk ve KOİ ihtiva etmektedir. Bu atıksuların içerdiği kirleticiler, doğal ortamda parçalanması oldukça güç ve dirençli bileşikler olup, aynı zamanda da kanserojen ve toksik etkiye sahiptir. Bu nedenden dolayı bu atık sularının arıtım yapılmadan herhangi bir doğal ortama verilmesi son derece tehlikelidir.

Tekstil endüstrisinde oldukça fazla kullanılan maddelerden en önemlisi boyar maddelerdir. Ürünlerdeki renk çeşitliliğinin sağlanması ve dekoratif amaçlara bağlı olarak kullanılan boyar maddeler de çeşitlilik göstermektedir. Boyar maddelerde karşılaşılan en önemli sorunlar renk ve yüksek KOİ içeriğidir. Bu maddelerin su ortamına arıtılmadan direkt olarak katılmasıyla su ortamında ışık geçirgenliği engellenmiş olur, böylece fotosentez olayı gerçekleşemez ve doğal dengeler sekteye uğrar. Hem doğal ekosistemi olumsuz etkilemesi hem de içeriğindeki toksik yapı nedeniyle bu maddelerin gideriminin yapılması şarttır.

Genel olarak biyolojik olarak parçalanmaya karşı dirençli olan bu boyar maddeleri arıtırken klasik arıtma sistemleri çoğu zaman yetersiz kalmakta ve bununla birlikte maliyeti de fazla olmaktadır. Bu durum son yıllarda yapılan çalışmalarda alternatif arıtma yöntemlerinin araştırılmasının daha fazla önem kazanmasına neden olmuştur. Özellikle ileri oksidasyon prosesleri araştırılmakta olan bu yöntemlerin başında gelmektedir.

Parçalanması oldukça zor olan dirençli boyar maddeler gibi organik bileşikler, oksitleme gücü yüksek olan hidroksil radikalleri sayesinde daha uygun maliyetlerde yüksek verimde arıtabilmek bu araştırmaların amaçlarından biridir.

Bu çalışmada, azo boyar maddeler grubuna ait Reactive Red 45 (RR45) boyar maddesinin sentetik atıksulardan ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Fenton, Fenton-benzeri ve Elektro-Fenton oksidasyon prosesleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda optimum sistem parametrelerini belirlemek için renk ve KOİ giderim verimleri üzerinden değerlendirmelerde bulunulmuştur. Fenton oksidasyon proseslerinde Fe^{+2} - H_2O_2 , Fenton-benzeri oksidasyon proseslerinde Fe^{+3} - H_2O_2 , Elektro-Fenton proseslerinde ise elektrotlardan sağlanan Fe^{+2} ve ortama ilave edilen peroksit etkileşimi sonucu boyar maddenin arıtılabilirliği hedeflenmiştir. Ayrıca bu çalışmanın sonucunda elde edilen giderim verimleri açısından önemli olan Fe^{+2}/Fe^{+3} , H_2O_2 konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve boyar madde konsantrasyonunun optimum miktarları belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil Endüstrisi

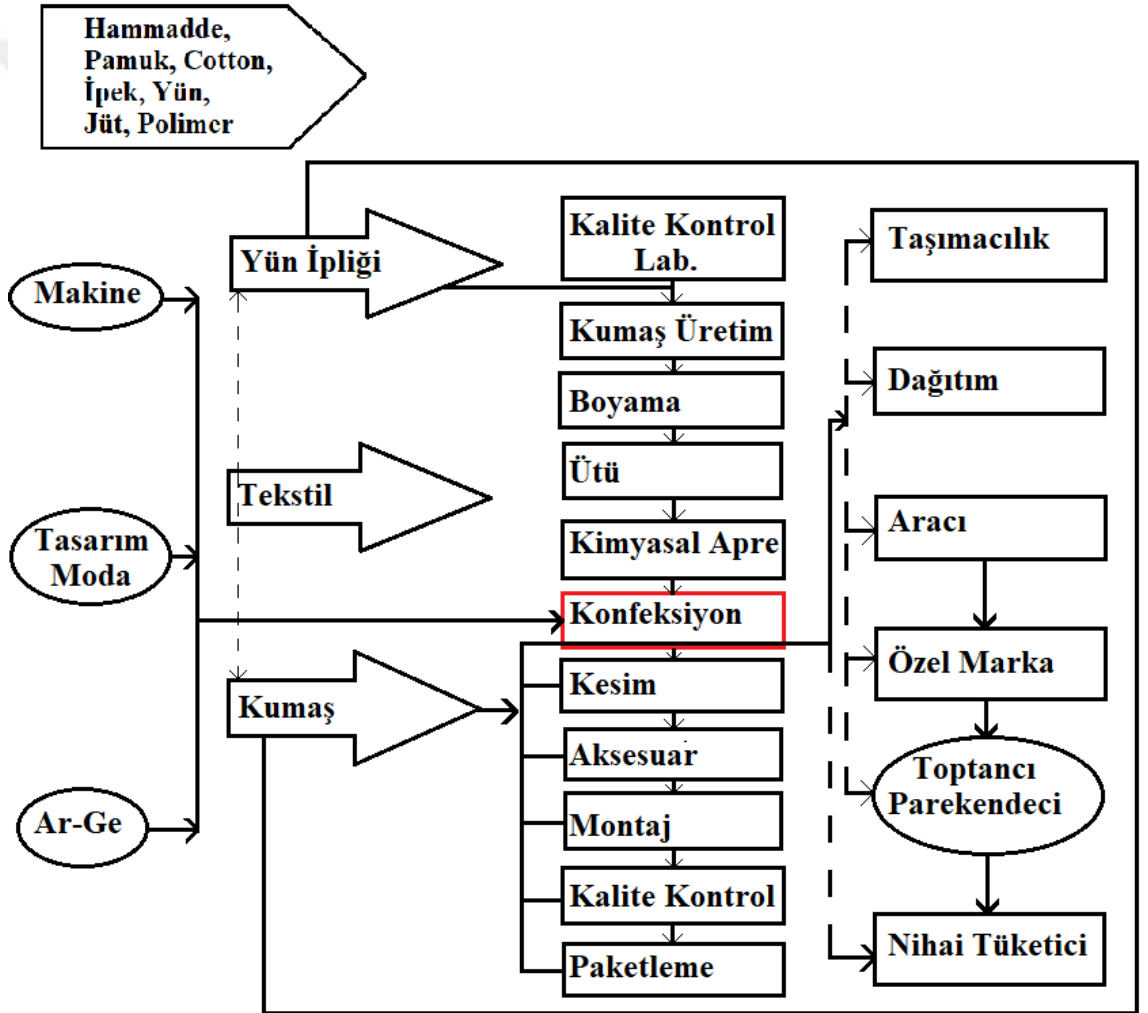
Tekstil endüstrisi, insanların ihtiyaçları doğrultusunda ortaya çıkmış eski çağlardan beri var olan endüstrilerden biridir. Günümüzde ürün çeşitliliğinin artmasıyla gittikçe daha fazla gelişen ve büyüyen endüstriler arasındadır. Heterojen bir sektör olmakla birlikte; giyim, ev mobilyaları ve endüstriyel kullanım gibi çok çeşitli alanlarda hizmet vermektedir. Tekstil endüstrisi doğal ve sentetik elyaflar kullanılarak kumaş ve kumaş gibi diğer tekstil ürünlerinin üretimini sağlayan tesisleri kapsamaktadır.

Tekstil sanayi ve hazır giyim endüstrisi, gelişmiş olan ülkelerin 18. yüzyılda geldikleri sanayileşme sürecine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Günümüzde de henüz gelişmekte olan ülkelerin ekonomik olarak kalkınmaları bakımından çok önemli bir role sahiptir. Tekstil sektörünün üretimi ve ihracatı gelişmiş olan ülkelere kaymıştır. Bugün gelişmiş olan ülkeler, hem üretim sürecinde var ettikleri modernizasyon hem de Ar-Ge faaliyetlerine verdikleri önemle sektördeki yerlerini korumaya çalışırken, diğer yandan da sektörün önemli pazarları konumuna geldiklerini göstermektedir. Tekstil sektörü ve hazır giyim sektörünün bütün ülkelerde tüketimin temel bir parçası haline gelmesi, piyasaya yeni giren girişimcilerin küçük sermayelerle piyasaya girmelerinin kolay olması; tekstil sektörü ve hazır giyim sektörlerinin, sanayileşme sürecinin her bir döneminde, dünya ticareti içinde önemli bir yere sahip olmasına sebep olmuştur.

Tekstil endüstrisi, dış ticaret potansiyeli, Gayri Safi Yurtiçi Hasıla (GSYH) içindeki payı, endüstrinin sağlamış olduğu istihdam bakımından değerlendirildiğinde ülkemizde ilk sırada yer alan sektörler, küresel pazarda da bizim ön sıralarda yer almamızı sağlamaktadır. Tekstil endüstrisinin yapısına bakıldığında zaman teknolojik gelişmenin ve Ar-Ge faaliyetlerinin, hazır giyim sektörüne kıyasla daha büyük önem taşıdığı görülmektedir. Tekstil sektörünün alt dallarında Ar-Ge çalışmaları ile ürünlere yeni

kullanım alanları ve bir takım yeni özellikler kazandırılmaktadır. Nano-teknolojik ürünler, daha çok fonksiyonlu tasarımlar, maliyeti az çevreci yaklaşımlar, çeşitli sektörlere yönelik yeni teknik yöntemlerin geliştirilmesi, geri dönüşüm ürünlerinin teknik yöntemlerle değerlendirilmesi ve benzer konularda yapılan çalışmaların sonuçları; akıllı tekstil, teknik tekstil ve ekolojik tekstil ürünlerinde takip edilmektedir (Ekti 2013).

Tekstil endüstrisi ve hazır giyimde tedarik aşamaları şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Tekstil endüstrisi ve hazır giyimde tedarik aşamaları (Eraslan vd 2008).

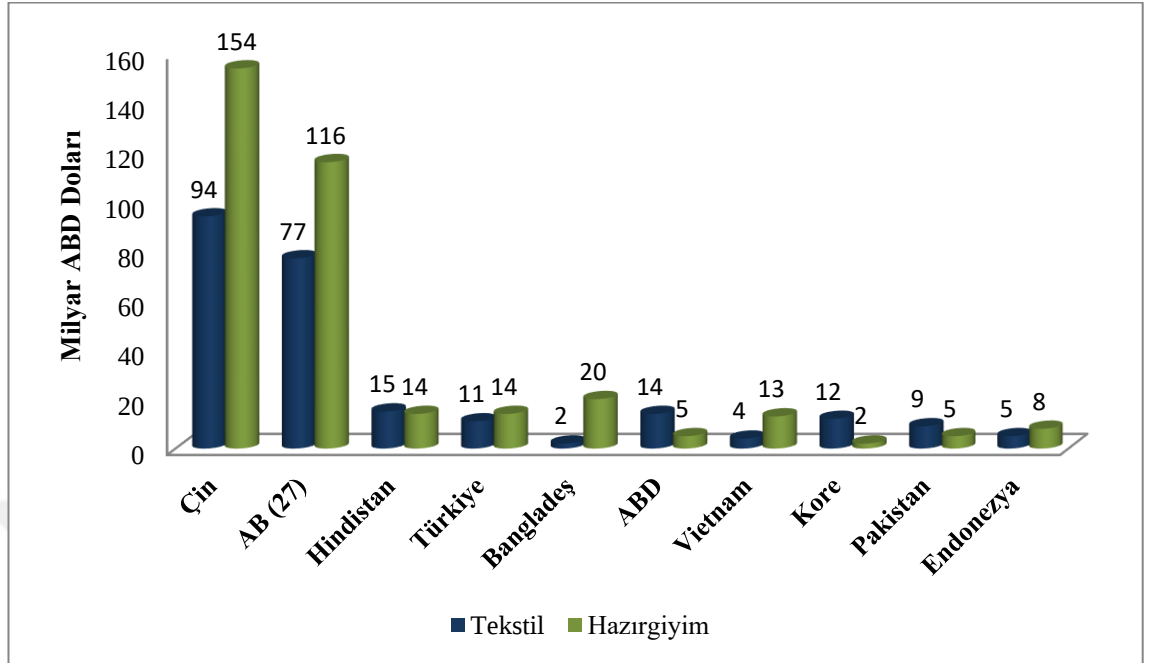
Tekstil endüstrisi doğal elyaflar olan yün ve pamuk üretimi için tarım ve hayvancılık sektörüyle, yapay olan elyafların üretimi için ise petro-kimya endüstrisiyle

etkileşimdedir. Hazır giyim sektörü ve konfeksiyonlar ise ürün çeşitliliği açısından çeşitli boya kimyasallarına ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle de kimya sanayi ile etkileşim içindedir (Ekti 2013).

2.1.1. Tekstil endüstrisinin Dünyada ve Türkiye’deki durumu

Tekstil sektörünün dünyadaki durumuna baktığımızda üretimin merkezinde 2000’li yıllarda Çin, Bangladeş ve Vietnam öne çıkmaktadır. Çin tekstil sektöründe yatırımcı ve ithalatçı olarak öne çıkarken, Vietnam ve Bangladeş ise önemli rakamlarda ithalat yapan ülkelerle yaptığı ticaret anlaşmaları, bu anlaşmalarda yaptığı düzenlemeler ve üretim maliyetinin az olması gibi sebeplerden sektördeki önemli üretici ve ihracatçılar olmayı başarmışlardır. ABD’de başlamış olan küresel kriz 2011 yılında AB ülkelerini etkisi altına alarak tüketiciden gelen talebin tüm dünyada azalmasına sebep olmuş ve tekstil sektöründeki ticaretin yönünü değiştirmiştir.

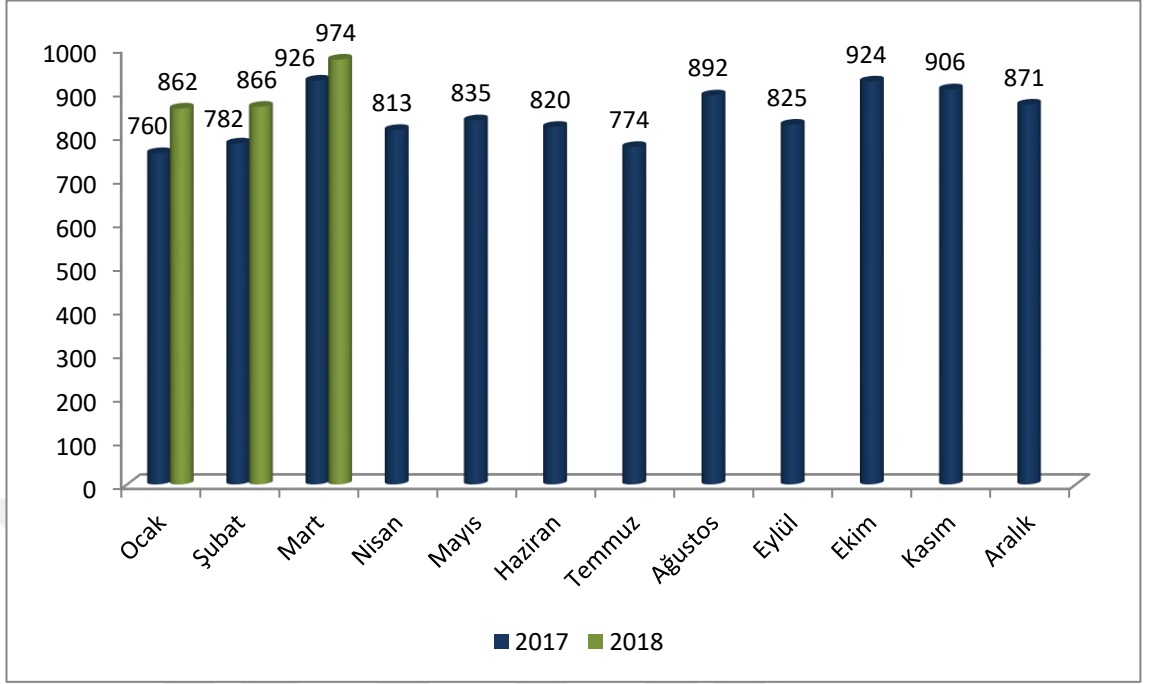
2009/2010 yıllarında tekstil endüstrisinde yapılan küresel ticarete bakıldığında %15’lere ulaşan bir düşüş gerçekleşmiştir. Buna rağmen 2010 yılından sonra toparlanma olmuştur. 2011 yılında ise tekstil ihracatı dünyada %17 artış göstermiş ve 294 milyar doları bulmuştur. Hazır giyim olarak yapılan ihracat ise %17 artarak 412 milyar dolar olmuştur. Deri sektöründe dahil olmak üzere üç sektör toplamda dünya ticaretinde %4.7’lik bir pay ile yerini almıştır. Tekstil ve hazır giyimde 2011 yılında en büyük üretimi ve ihracatı yapan ülke Çin olmuştur. Sektörde dünya 2’ncisi olan AB ülkeleri ise Çin, Bangladeş, Vietnam, Türkiye gibi üretici ülkelere üretimlerini yaptırarak aynı anda en büyük alıcı olmaya devam etmektedir. Sektörde 3’üncü sırada ise 2011 yılında ihracatını %23 arttıran Hindistan olmuştur (Ekti 2013). Dünyada başlıca tekstil ve hazır giyim ihracatçıları Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Dünyada başlıca tekstil ve hazır giyim ihracatçıları (Ekti 2013).

Türkiye ise 2011 yılında dünya tekstil ihracatında %3.7'lik oranla 8'inci olurken, hazır giyim ihracatında ise %3.4 ile 7'nci olmuştur. Hazır giyim ihracatının dünyada %80'ni başta ABD ve AB ülkeleri olmak üzere diğer gelişmiş ülkelerle yapılmıştır. Tekstil sektöründe ise büyük alıcılar aynı anda üreten ve tedarik eden konumunda olan Çin, ABD, AB, Türkiye ve Vietnam'dır (Ekti 2013).

Günümüzde ise Türkiye'nin tekstil ve hammaddeleri sektöründe yaptığı ihracat 2016 yılı ekim ayında bir gerileme yaşamış fakat aynı yıl kasım ayında tekrardan artış göstermeye başlamıştır (İTKİB 2017). İstanbul Tekstil ve Hammaddeleri İhracatçıları Birliğinden elde edilen verilere göre Sektörde toplam çalışan sayısı 865 bin civarında olup, perakende satış ve diğer yan sektörlerle birlikte toplamda 2 milyona ulaştığı tahmin edilmektedir. 2015 yılının sonunda tekstil ve hazır giyim sektöründe kayıtlı olan istihdam rakamı 483 bin iken, 2016'nın Eylül ayında yaşanan durgunluk sırasında bu rakam 458 bine kadar düşmüştür (Esi 2017).



Şekil 2.3. Türkiye'nin aylık bazda 2017 yılı ile 2018 yılının milyon dolar olarak karşılaştırmalı ihracat değerleri (İTKİB-2018)

Türkiye'nin tekstil ve hammaddeleri sektöründe toplam yapmış olduğu ihracat, 2018 Mart Ayı itibariyle %5.2 oranında artış göstererek yaklaşık 974 milyon dolar değerine ulaşmıştır. Türkiye'nin aylık bazda 2017 yılı ile 2018 yılının milyon dolar olarak karşılaştırmalı ihracat değerleri şekil 2.3'te gösterilmiştir. 2018 yılı Ocak-Mart döneminde ise tekstil ve hammaddeleri ihracatı %9.4 değerinde artmış ve 2.7 milyar dolar olmuştur (İTKİB 2018).

2017 yılının Ocak ayında toplam tekstil ve hammaddeleri sektöründe yapılan ihracatın genel ihracatımız içindeki payı %7.2 iken (İTKİB 2017), 2018 yılının Mart ayı itibariyle tekstil ve hammaddeleri sektöründe yapılan ihracatın genel ihracatımız içindeki payı %6.4 olmuştur (İTKİB 2018). 2017 ve 2018 mart ayı itibariyle Türkiye'nin yapmış olduğu genel ihracatta tekstil ve hazır giyim sektörünün payı çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Türkiye'nin yapmış olduğu genel ihracatta tekstil ve hazır giyim sektörünün payı (İTKİB 2018).

Genel İhracat Performansı İçinde						
Toplam Tekstil ve Hammaddeleri Sektörü İhracatının Payı						
Birim: 1000 \$	2017 Mart	2018 Mart	Değişim	2017 Ocak-Mart	2018 Ocak- Mart	Değişim
Türkiye Genel İhracatı	13.551.339	15.105.791	%11.5	36.890.065	40.726.582	%10.4
Toplam Tekstil ve Hammaddeleri Sektörü İhracatı	925.682	973.555	%5.2	2.467.765	2.699.508	%9.4
Toplam Tekstil ve Hammaddeleri Sektörü İhracatının Payı %	%6.8	%6.4		%6.7	%6.6	
Sanayi İhracatı	11.302.744	12.730.090	%12.6	29.063.685	33.326.892	%14.7
Toplam Tekstil ve Hammaddeleri Sektörü İhracatının Sanayi İhracatındaki Payı %	%8.2	%7.6		%8.5	%8.1	

2018'in Mart ayında Türkiye en fazla tekstil ve hammadde ihracatını AB(28) ülkelerine yapmıştır, ikinci olarak Ortadoğu ülkeleri gelmektedir. Ülke grupları itibariyle dolar bazında Türkiye tekstil sektörü ihracatı çizelge 2.2'de gösterilmiştir. İhracatın en fazla arttığı grup ülke Diğer Avrupa Ülkeleri %28.5 oranında iken, en fazla düşüşün olduğu grup ülke %7.5 ile Orta Doğu Ülkeleri olmuştur (İTKİB 2018). Türkiye'nin tekstil sektöründe en fazla ihracat yaptığı ülkeler ise çizelge 2.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. Ülke Grupları İtibariyle Dolar Bazında Türkiye Tekstil Sektörü İhracatı (İTKİB 2018)

Ülke Grupları İtibariyle Türkiye Tekstil Sektörü İhracatı							
Birim: 1000 ABD \$	2017 Mart	2018 Mart	Değişim %	2017 Ocak- Mart	2018 Ocak- Mart	Değişim %	Pay %
AB Ülkeleri(28) Toplamı	504.698	523.229	%3.7	1.345.284	1.464.597	%8.9	%54.3
Orta Doğu Ülkeleri Toplamı	91.277	84.433	%-7.5	284.241	263.015	%-7.5	%9.7
Afrika Ülkeleri	89.637	99.926	%11.5	221.536	258.440	%16.7	%9.6
Amerika Ülkeleri	67.329	65.778	%-2.3	175.983	179.202	%1.8	%6.6
Eski Doğu Bloku Ülkeleri	77.654	91.223	%17.5	190.086	234.957	%23.6	%8.7
Asya ve Okyanusya Ülkeleri	49.510	51.510	%4.0	132.556	144.013	%8.6	%5.3
Türk Cumhuriyetleri Toplamı	22.620	25.576	%13.1	56.627	68.862	%21.6	%2.6
Serbest Bölgeler Toplamı	16.999	24.227	%42.5	45.946	67.021	%45.9	%2.5
Diğer Avrupa Ülkeleri Toplamı (Norveç, İsviçre, KKTC, İzlanda)	5.958	7.653	%28.5	15.506	19.401	%25.1	%0.7
Tekstil Sektörü İhracatı	925.682	973.555	%5.2	2.467.765	2.699.508	%9.4	%100

Çizelge 2.3. Türkiye'nin tekstil sektöründe en fazla ihracat yaptığı ülkeler (İTKİB 2018).

Türkiye Tekstil Sektörü İhracatında İlk 10 Ülke							
Birim: 1.000 ABD \$	2017 Mart	2018 Mart	Değişim %	2017 Ocak- Mart	2018 Ocak- Mart	Değişim %	Pay %
1. İTALYA	81.757	87.395	6.9	221.981	246.244	10.9	9.1
2. ALMANYA	72.655	76.915	5.9	197.347	224.935	14.0	8.3
3. BULGARİSTAN	64.833	54.107	-16.5	171.151	153.818	-10.1	5.7
4. ABD	51.648	51.661	0.0	133.051	141.538	6.4	5.2
5. İNGİLTERE	35.889	38.083	6.1	98.733	108.996	10.4	4.0
6. İRAN	27.450	26.936	-1.9	102.906	97.520	-5.2	3.6
7. İSPANYA	28.641	38.736	35.2	86.834	96.008	10.6	3.6
8. HOLLANDA	30.882	32.172	4.2	84.303	94.732	12.4	3.5
9. POLONYA	31.770	31.286	-1.5	80.940	89.597	10.7	3.3
10. ROMANYA	29.276	29.015	-0.9	69.695	77.397	11.1	2.9
İlk 10 Ülke Toplamı	454.802	466.306	2.5	1.246.940	1.330.783	6.7	49.3
Diğer Ülkeler ve S.Bölgeler	470.881	507.249	7.7	1.220.824	1.368.725	12.1	50.7
AB (28) Toplamı	504.698	523.229	3.7	1.345.284	1.464.597	8.9	54.3
Tekstil Sektörü İhracatı	925.682	973.555	5.2	2.467.765	2.699.508	9.4	100

Tekstil sektörünün Türkiye ve Dünyadaki durumunu değerlendirdiğimizde ekonomik olarak hem bizim hem de diğer ülkeler için önemli bir paya sahip olduğunu görmekteyiz.

2.1.2. Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler

Tekstil endüstrisi üretim aşamasında hammadde olarak doğal ve suni elyaf kullanarak bu hammaddelerden yarı işlenmiş ürün sınıfında olan iplik, örme kumaş, dokuma kumaş gibi ürünlerin üretimi sağlanırken en son ürün olarak da giyim, halı ve ev tekstili, endüstriyel kullanım için çeşitli tekstil ürünlerinin üretimini kapsamaktadır. Tekstil endüstrisi çok sayıda alt sektörden oluşur (Sağlam 2008).

Doğal elyaf olarak pamuk, yün, keten, mohair, ipek ve kıllar üretilirken sentetik elyaflarda ise kazın, asetat selüloz ester, naylon, akrilik, polyester ve vinil kullanılır (Balcı 2007).

Endüstride uygulanan işlemler doğal ve sentetik hammaddelerden iplik üretimi, örme, dokuma veya değişik başka yöntemler ile kumaş üretimi, üretilen bu ürünlerin boyanması, apre, baskılama ve yapılan terbiye işlemleri, daha sonra bu yarı işlenmiş ürünler kullanılarak triko, çeşitli kumaşlar ve ev tekstil ürünlerinin üretilmesi işlemleridir (Yılmaz 2009).

Tekstil endüstrisinin alt kategorileri olarak; yünlü, pamuklu ve sentetik tekstili sayabiliriz.

2.1.2.a. Pamuklu tekstilde uygulanan işlemler

Pamuktan elyaf üretimi 3 aşamada gerçekleşmektedir bunlar; iplik yapma, dokumaya hazırlık ve üretilen ürünlerin terbiyesi işlemleridir. İplik yapmak için pamukların açılması, temizlenmesi, taranması, çekme, eğirme ve sarma yani bobinleme gibi işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Bu işlemler genellikle su olmadan kuru yapılır. Terbiye işleminde ise önemli miktarda su kullanımı yapılır. Terbiye işleminde yıkama, haşıl sökme, pişirme işlemi, merserizasyon, apre ve çeşitli renklerle boyama yapılmaktadır. Boyama işlemine gelecek olursak genellikle kullanılan boya tipleri kükürtlü, direkt, indigo ve reaktif naftol gibi boyalardır (Balcı 2007).

2.1.2.b. Yünlü tekstilde uygulanan işlemler

Yün ile yapılan işlemlerde yünün yıkanması, son derece önemlidir. Bu işlem fazla kirli bir işlem olup yağlı atık oluşturmaktadır. Terbiye işlemi esnasında karbonizasyon, yıkama, apre ve boyama gibi işlemler gerçekleştirilmektedir. Boyama işleminde ise metalik, mordant ve asit boyalar kullanılmaktadır. Daha sonra ise sıcak su ya da çeşitli kimyasallarla fiksaj işlemi yapılmaktadır (Balcı 2007).

2.1.2.c. Sentetik tekstilde uygulanan işlemler

Sentetik tekstilde organik ve selülozik polimerlerden olan elyaflar, pamuklu ve yünlüler ile karıştırılır ya da bundan farklı olarak haşıl sökme, iplikleri hazırlama, apre ve boyama gibi işlemlerden geçirilir. Boyama işleminde ise bazik, asit, naftol ve dispers gibi boyalar kullanılır (Balcı 2007).

2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Boya; bir yüzeye uygulandığında koruyucu bir tabaka oluşturan aynı zamanda dekoratif amaçlı renk verme işlemlerinde de kullanılan malzeme olarak tanımlanmaktadır. Sentetik organik boyalar, yapısında benzen, naftalin, antrasen olan mürekkep terkipli bileşiklerden oluşmaktadır. Bu boyaların elde edilmesi için ara maddeler aromatik hidrokarbonlar; benzen, toluen, naftalinin türevleri; anilin, benzidin, toludin, aftilamin gibi maddeler kullanılmaktadır (Edecan 2006).

Sentetik boyaların bir çok endüstride kullanıldığını bilinmektedir. Kağıt, boya, baskı, tekstil endüstrisi sentetik boyaların en yaygın kullanıldığı endüstrilerden olup, artan sanayileşmenin bir sonucu olarak yılda yaklaşık 700.000 ton civarında boya üretimi gerçekleşmektedir. Hem üretim hem de tüketim aşamalarından artan boya miktarı dikkate alındığında bu renkli suların oluşturduğu çevresel kirliliğin ne derece önemli olduğu anlaşılmaktadır (Balcı 2007).

Tekstil endüstrisinde boyar maddeler sentetik ve doğal elyafı renklendirmek üzere kullanılır. Kullanılan boyar maddeler boyama kalitesini etkileyen en önemli unsurdur (Akpınarlı vd 2012). Boyamada kullanılan bu maddeler organik yapıdadır ve boyanacak cisim veya malzeme ile dayanıklı olarak birleşir ve cismin yüzeyinin yapısının değişmesine sebep olurlar. Ayrıca bu maddeler süspansiyon ya da çözelti şeklinde değişik yöntemler ile boyanan cismin yüzeyi fizikokimyasal ya da kimyasal etkileşime girer. Tekstilde kullanılan boyar maddeler genellikle organik bileşiklerdir (Çanakçı 2010).

Tekstil endüstrisi atıksularının içerisinde bulunan, genellikle biyolojik olarak ayrışmaya karşı dirençli olan boyar maddeler toksik kabul edilmektedir (Baburşah 2004).

2.2.1. Boyar maddelerin yapıları

Boyar maddeler kromojen adı verilen grupları içeren moleküllere sahiptir. Bu kromojen gruplar ise kromofor denilen gruplardan oluşan aromatik yapılardır. Kromofor kelime anlamı olarak renk veren demektir. Kromofor bulunan boyar maddelerin en fazla önem taşıyanı azo boyar maddelerdir. Azo boyar maddeler de $N=N$ bağından en az bir tane bulur. Monoazo adı verilen maddeler ise tek bir çift bağlı azot bulundururken diazo ile triazo boyar maddeleri 2 ila 3 tane $N=N$ bağı bulundurmaktadır. Azo boyar maddeler genellikle naftalin ve benzen halkaları içermektedir (Ertugay 2012).

2.2.2. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

2.2.2.a. Suda çözünen boyar maddeler

Suda çözünen boyar maddeler genellikle deri boyamada kullanılan ve suda çözünebilen bileşiklerden olup, görünür ışığı absorbe ederek yansıtırlar. Renklerin ortaya çıkmasını bu özellikleri sağlamaktadır. Boyar maddeler sulu bir çözeltide molekül büyümesine uğramaktadır. Bu oran bazen az bazen de çok olabilir. Flote^[1] de sıcaklık arttıkça molekül büyümesini azaltmaktadır, bu genel bir kuraldır. Asit boyar maddelerinde molekül büyümesi genellikle az olmaktadır, bununla birlikte sıcaklığın 40-50°C'ye çıkarıldığı zaman molekül büyümesi ortadan kalkmış olur. Suda çözünebilen boyar maddeler, tuz teşkil oluşturabilen grubun iyonik yapısına bağlı olarak 3 alt grupta değerlendirilir (MEB 2011).

a) Suda Çözünen Anyonik Boyar Maddeler: Su içerisinde çözünebilen grup olup, en fazla sülfonik (-SO-) kısmi olarak da karboksilik (-C-) asitlerin sodyum tuzlarını (-

^[1]: Flote oranı boyanacak materyal (ip ya da kumaş) in çözeltiye oranıdır.

COONa ile -SONa) bulundurmaktadırlar. Anyonun mezomerisinden ötürü renk açığa çıkmaktadır. Direkt ve asit boyar maddeleri boyama özelliklerine göre bu grubun örnekleri arasındadır (Aytepe 2015).

b) Suda Çözünen Katyonik Boyar maddeler: Moleküllerin çözünmesine yarayan bazik bir grup olarak (örnek verecek olursak NH^+ gibi), asitlerle tuzları oluşturmuş halde bulunmaktadır. Genellikle asitlerde organik ve anorganik olanlar kullanılmaktadır (Aytepe 2015).

c) Zwitter İyon (Çift Kutuplu) Karakterli Boyar Maddeler: Gerek bazik gerekse asidik gruplar bu moleküllerde bulunmaktadır. Bu gruplar iç tuz oluşturmaktadır. Nötral veya bazik ortamda boyama esnasında anyonik boyar maddeymiş gibi davranmaktadırlar (Aytepe 2015).

2.2.2.b. Suda çözünmeyen boyar maddeler

a) Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler: Suyla karışma yeteneğine sahip organik çözücüler içinde çözülerek kullanılabilmektedirler. Bu gruptaki boyar maddeler lak yada sprey halinde uygulanabilmektedir ve bu gruba solvent boyar maddeler adı verilmektedir. Solventli uygulamanın renklendirilmesinde ve daha çok finiksaj işlemlerinin uygulanması esnasında kullanılmaktadır. Suyla karışan çözücüler ile kullanılan tipleri dolapların boya renginin ayarlanabilmesi amacıyla sulu uygulamalarda sık olarak kullanılmaktadır (MEB 2011).

b) Pigmentler: Boyar maddelerden daha farklı bir yapıda olan bileşikler olup, diğer substratlar ve elyafa alfinitesi bulunmaz. Bu tip bileşikler, süspansiyon halinde dolapların boyanmasında veya binderle birlikte finiksaj işleminde kullanılmaktadır (MEB 2011).

2.2.3. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Boyar madde üreticileri genellikle boya maddelerinin kimyasal yapılarıyla değil de, boyanın ne tür bir yöntem kullanılarak elyafı boyayabildiğine bakmaktadırlar. Bu sebepten dolayı boya maddelerinin boyama özellikleri dikkate alınarak sınıflandırılması pratik açıdan çok önemlidir (MEB 2011).

2.2.3.a. Asit boyar maddeler

Naylon, yün, ipek, modifiye edilmiş akriliklerle birlikte kağıt, deri, yazıcı mürekkepleri, gıda ve kozmetik alanında da kullanılır ve genellikle suda çözünabilir özelliğe sahiptir. Bunlar; azine, azo, antrakinon, tripfenilmetan, xanthene, nitro ve nitrozo gibi boyalardır. Asit olan bu boyaların boyayıcı tarafları negatif bir elektriksel yükü bulunmaktadır. Daha açıklayıcı olmak gerekirse tuzun asit kısmı renkli olup, baz kısmı ise renksiz olmaktadır. Bu türdeki boyalara anyonik boyalar denilmektedir. Diğer asidik boyar maddelere örnek verecek olursak; nigrosin, açık yeşil, eritosin, acit fuchsin, asit pikrik, orange G. boyası, alizarin red S, anilin blue, Phyloxine, Kongo red, malaşit yeşili, fast green ve çini mürekkebidir (Ertugay 2012).

Poliamid, yün ve protein elyafın asidik ortamda lifleri boyamasından dolayı 60 – 80 °C’de düşük ya da nötr pH değerlerinde kullanılırlar. Molekülünün içerisinde azo grubu bulunan renkli bir kısmın yanı sıra bir anyonik grup bulunmaktadır. Poliamide asit boyar maddeler asidik ortamda bağlanmaktadır (Sağlam 2008; Argun 2012).

Yapısında bir veya birden fazla karbonil asit ya da sülfonil grubu içerirler. Boyar maddenin anyonu renkli bileşendir (Argun 2012). Renkleri parlak olup, Asit boyaların azo boyaları en büyük grubudur. Trifenilmetan, Antrakinon ve Cu fitalosiyanın, kromoforik sistemler de sülfonat grubunun moleküle eklenmesi ile su içerisinde çözünabilir hale getirilmiş asit boyalardır. Asit boyalar, ekotoksistemde toksik olarak kabul edilmemiştir, fakat Acid Orange 165 ve Acid Orange 156 ETAD tarafından toksik olarak sınıflandırılmaktadır. Trifenilmetan bir boya olarak Acid Violet 17’nin ise alerjen olduğu ispatlanmıştır (Sağlam 2008).

2.2.3.b. Bazik (katyonik) boyar maddeler

Bazik boyar maddeler sentetik olarak üretilmiş ilk boyar maddedir. Başlangıçta ipek ve yün (bir mordant kullanarak) boyamada kullanılan bu boyalar şimdi akrilik, modakrilik, modifiye naylon ve polyester boyamada, poliakrilonitril, modifiye naylonlar ve

polyesterler yanında orijinal olarak ipek, yün ve pamuk için de kullanılmaktadır. Nadir olarak doğal elyafıta kullanılmaktadırlar. Suda çözünebilir özelliğe sahip olup çözeltide renkli katyonlar verir ve bundan dolayı katyonik boyalar olarak da isimlendirilirler. Bu boyalar; diazahemicyanine, triarylmethane, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oksazine ve akrinin boyalardır. Bazik boyaların kromofor grubu pozitif yüke sahip olmakla birlikte nötr tuzu oluşturan bazik kısım (katyon,+) renkli olup, buna rağmen asit kısım (anyon,-) ise renksiz olmaktadır. N veya S atomu içermektedirler. Örneğin metilen mavisi bazik bir boyadır ve bileşimi tetrametil-thionin-chlorhydrate diye adlandırılır. Bu bileşimde tetrametil-thionin bazı hidroklorik asitle birlikte nötr bir tuz meydana getirebilecek şekilde birleşmiştir. Tetrametilthionin bazı renkli olup, metilen mavisi boyasına rengini vermektedir, anyon kökü olan hidroklorik asit ise renksizdir. Diğer bazik boyalara ise örnek olarak; Bismarck brown, crystal violet, methyl green, resorcin blue verilebilir (Ertugay 2012).

2.2.3.c. Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeleri suda çözünebilen bileşiklerdir. Selülozik elyafı, alkali (kimi zaman da zayıf asidik) ya da nötral ortamda, Glauber tuzu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ya da sodyum klorür gibi bir elektrolit ile birlikte, kaynama sıcaklığında boyamaktadırlar. Çözünürlük çoğu zaman molekülde bulunan bazen karboksil grupları ya da sülfon ile sağlanmaktadır. Boyar madde anyonik karakteri bu gruplar sayesinde kazanır. Boyama, genellikle nötral ya da bazik ortamda yapıldığı için boyar madde anyonik durumda bulunmaktadır (Demirci 2007; Kütükcüoğlu 2011).

Direkt boyar maddeleri genellikle sülfürik asitler, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzları olarak anılmaktadır. Bir çoğu kimyasal yapı olarak azoik boyar madde grubuna girmektedir. Bu boyaların selülozik elyafa doğrudan bağlanabilme gibi bir özelliği bulunmaktadır. Bu nedenle de selüloz kökenli elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Direkt boyar maddelerle boyama basit ve ucuzdur. Elyafıta yıpranma olmazken, kirlilik önlemek amacıyla, reaktif boyar maddelere nispeten az miktarda tuz ve diğer maddelerin kullanılması sebebiyle daha çok tercih edilebilmektedir (Bire 2011).

2.2.3.d. Dispers boyar maddeler

Dispers boyar maddelerin su içerisinde ki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Süspansiyon halinde banyo içerisine elyaf yerleştirilerek boyama işlemi gerçekleştirilmekte ve elyafa çözünerek geçmektedir. Selüloz, poliester, triasetat ve akrilik elyaflar için dispers boyalar oldukça iyi olabilir. Fakat naylon elyaflar ile selüloz asetat için iyi bir boyar madde olmayabilir. Renklerin solmadan kalıcı olması bakımından akrilik elyaf uygulamalarında iyi sonuç vermektedir. Uygulama sırasında kimi zaman süper atmosferik basınçlar ve yüksek sıcaklıklar kullanılabilmektedir. Bu durumda ise kimyasal maddelere olan ihtiyaç azalmış olur. Bazı zamanlarda geçici olarak sülfonik asit gruplarının eklenmesi ile çözündürülebilmektedirler (Bire 2011).

2.2.3.e. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyalar, tekstil atık suyunda bulunan ve çevreye en zararlı bileşiklerdir. Reaktif boyar maddeler büyük miktarda direkt, vat ve azoik boyar maddelerle yer değiştirirler ve Amerika'da ticari anlamda en büyük boyar madde sınıfını oluştururlar. Reaktif boyar maddeler elyafla kovalent bağ oluşturur ve elyafta çok iyi bir kalıcılığa sebep olarak elyafın parçası gibi davranırlar. Bu boyaların neredeyse tamamı sarı, turuncu, kırmızı, kahverengi, mor ve siyah renkli azo boyalardan oluşur. Çoğunlukla pamuk ve diğer selülozikler için kullanılmakla birlikte yün ve naylonda da kullanılırlar. Bu boyalar fiber ile kovalent bağ oluştururlar ve oksazin, formazan, antrakinin, phthalocyanine, triarylmethan ve azo gibi kromoforik gruplar içermektedirler. Bunların kimyasal yapıları daha basit, adsorpsiyon spektraları daha dar adsorpsiyon bantlarını gösterir ve boyalarının daha açık olması bu boyalara direkt boyalara göre üstünlük sağlarlar.

Tekstil atıksuları üzerine yapılan renk giderimi çalışmaları üç farklı sebepten ötürü reaktif boyalar üzerinde odaklanmıştır:

-Adsorpsiyon ve aerobik arıtma gibi geleneksel atıksu arıtım yöntemleri, reaktif ve anyonik boyalar için düşük giderime verimine sahiptirler.

-Reaktif boyalar kumaş boyamada kullanıldıklarından dolayı tüm boyaların yaklaşık %20-30'unu oluşturan bir pazar payına sahiptirler.

-İşlem görmüş reaktif boyaların yaklaşık %30'u atık olarak atılmaktadır. Bunun sonucu olarak boyahane akıntıları $0.6-0.8 \text{ gL}^{-1}$ boya içermektedir (Ertugay 2012).

2.2.3.f. Vat boyar maddeler

Vat boyar maddeler, en eski ve kimyasal madde olarak karmaşık bir türde olan boyar maddelerdir. Selülozik liflerin renklendirilmesinde önemli bir yeri vardır. Genellikle baskı pamuk ve selülozik elyafı boyamak için kullanılır. Vat boyar maddeler suda çözünmezler fakat alkali çözeltilerde çözünürler. Vat boyaların günümüzdeki kullanımında boyanın suda çözünebilir formunu elde etmek amacıyla indirgenme işlemi uygulanmaktadır (Eren 2009; Ertugay 2012).

Modern tekstil boyama işlemlerinde, vat boyaların indirgenmesi sodyum ditiyonit gibi güçlü indirgen ajanlar kullanılarak yapılır. Sülfıt, sülfat, toksik sülfıt ve tiyosülfat gibi indirgen ajanlar boya üretim tesislerindeki atık suları kirlettikleri için sodyum ditiyonite alternatif işlemler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Roessler and Jin 2003).

2.2.3.g. Mordant boyar maddeler

Mordant boyar maddeler ipek ve naylon boyamakta kullanılmalarına karşın, başlıca yün boyamakta kullanılır (Eren 2009). Genellikle alimünyum, krom, kobalt, bakır, nikel ve demir tuzlarıyla kuvvetli bir şekilde reaksiyona girebilen ve renkli metal kompleksler veren bir ligand içermektedirler. Günümüzde Mordant boyar maddeler Amerika'da toksik metal tuzları sebebiyle çok az kullanılmaktadır (Bire 2011).

2.2.3.h. Sülfür boyar maddeler

Sülfür boyar maddeleri özellikle lacivert, yeşil, koyu siyah ve farklı birkaç renk tonlarında olup selülozik boyamada kullanılır (Chakraborty 2014). Genelde pamuk, yapay ipek, naylon ve polyester gibi selülozik ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılır. Sülfür boyar maddeler kromofor grupta sülfür içermektedir. Elyafa uygulanmadan önce sodyum sülfid ile suda çözünbilecek forma dönüştürülür (Eren 2009). Sodyum sülfid atıksuyu kirleterek beton deşarj borularının aşınmasına sebep olmaktadır (Chakraborty 2014). Diğer boyar maddelere nazaran daha ucuzdurlar. Kullanılmayan kumaşlarda zararlı atıklar bırakabilir. Bu boyar maddeler çevreye zarar vererek arıtılması güç ve maliyetli olan atıksular meydana getirir (Juang and Nguyen 2013).

2.2.3.i. Pigmentler

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle de boyanmaktadır. Pigmentlerde elyaf afinitesi bulunmamaktadır. Bunun nedeni suda çözünmemeleridir. Kimyasal bağ ve adsorpsiyon oluşturmazlar. Bağlayıcı madde adı verilen sentetik reçinelerle elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmedikleri için sudaki yağ veya yağdaki su emülsiyonlarında ince dağılmış halde uygulanmaktadır. İki durumdada pigment yağ fazında bulunmaktadır. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildiğinde bozulmaktadır ve elyafın üzerinde pigment dağılmış şekilde kalmaktadır. Bu emdirilme işleminden sonra kumaş sıkılıp kurutularak 140-170°C’de termofiks yapılır. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyi olup; koyu renklerin elde edilememesi, kumaşı sert yapması gibi sakıncalı özellikleri de vardır. Sonuç olarak uygulamasının basit oluşu, az iş gücü gerektirmesi ve üretim kapasitesinin yüksek oluşu gibi nedenlerden dolayı bu boyar maddelere olan ilgi artmaktadır (Çanakçı 2010).

2.2.3.i. Küpe boyar maddeler

Karbonil grubu bulunduran ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgenme ile suda çözünür hale getirilip, bu halde iken elyafa çektirilirler ve daha sonra

oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. Daha çok selülozik kısımda protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olarak eskiden beri bilinirler. Karbonil grubu oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşür. Küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi göstermektedir (Ertugay 2012).

2.2.3.j. Azoik boyar maddeler

Azoik boyar maddeler genellikle pamuk boyamada, az da olsa yapay ipek, selüloz,asetat, keten, kenevir, kendir ve bazen ise polyester boyamada kullanılmaktadır. Azoik boyar maddeler iki kimyasal reaktif gruptan oluşmaktadır. Uygulama maliyetlerinden ve çıkış sularındaki kanserojenik naptilaminlerin bulunma ihtimali nedeniyle son yıllarda kullanımları azalmıştır (Eren 2009).

2.2.4. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyar madde molekülleri, aromatik yapı şeklinde, görünür ışığı (400-750 nm dalga boyunda) absorbe edebilen ve boyanın elyafın üzerine ve içine tutunmasını sağlayan kromojen gruplar içermektedir.

Kromojen gruplar, kromofor ismi verilen grupları içeren aromatik yapıdır. Kromofor renk verici anlamına gelmektedir ve kimyasal yapılarına göre;

1. Polimetin boyar maddeler
2. Arilmetin boyar maddeler
3. Azo boyar maddeler
4. Nitro boyar maddeler
5. Nitrozo boyar maddeler
6. Karbonil boyar maddeler
7. Kükürt boyar maddeler

olarak yedi gruba ayrılır. Bir ya da birden çok bağ içerir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadır. En yaygın kromofor grubu üretilen boyaların %80 ila %90'ını oluşturan azo sınıfıdır. Boyar maddeler içerdikleri bağlara göre kimyasal yapı gruplarına ayrılmaktadır (Mıdık 2011). Kimyasal yapı gruplarına göre boyar maddelerin içerdiği bağlar Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Kimyasal yapı gruplarına göre boyar maddelerin içerdiği bağlar (Yılmaz 2009).

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂ (veya =NO·OH)
Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	=C=C=
Karbonil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S-C≡

2.2.4.a. Azo boyar maddeler

Azo boyar maddeleri aromatik gruplarla beraber bir ya da birden fazla azo bağı (-N=N-) içermektedir. Direkt, reaktif, mordant, asidik, çözücü, dispers ve bazik olarak sınıflandırılmaktadır. Kozmetik, gıda, kağıt ve tekstil endüstrilerinde oldukça yaygın şekilde kullanılır. Tekstil endüstrisinde, üretiminin kolay olması, maliyetinin az olması, geniş renk yelpazesine sahip olması, hasara karşı dirençli olması gibi özelliklerinden dolayı azo boyar maddeler en fazla kullanılan boya sınıfıdır (Srinivasan and Sadasivam 2018). Azo boyar maddeleri, boya atıksuları içinde bulunan boyar madde türlerinin yaklaşık olarak %50'sini oluşturmaktadırlar (Jiang *et al.* 2018). Özellikle aromatik yapılu azo boyalar, bozunmaya karşı dirençlidir. Bu boya grubunu içeren atıksuların alıcı ortama doğrudan verilmesi ciddi derecede su kirliliğine neden olacağından dolayı çevreye zarar vermektedir (Qin *et al.* 2018).

2.2.5. Boyar maddelerin özellikleri ve kullanımı

Tekstil endüstrisinde farklı işlemlerde farklı çeşit boyalar kullanılmaktadır. Türüne ve uygulama yöntemlerine göre boyar madde grupları Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.



Çizelge 2.5. Boyaların kullanımına göre sınıflandırılması (Ertugay 2012).

Boyalar	Renklendirilecek Maddeler	Uygulama Metotları Ve Boya Özellikleri
Asit	Naylon, yün, ipek, kağıt, mürekkep ve deri	Suda çözünebilen anyonik boyalar olup, moleküllerinde 1 veya daha fazla sülfonik veya karboksilik asit grupları içerir. Kimyasal olarak, birkaç azin, ksanten, keton imin, nitro, nitrozo ve kinofatalon bileşiklerle birlikte azo, antrakınon ve triarymetan bileşiklerinden ibarettir.
Azoik bileşenler ve bileşimleri	Pamuk, yapay ipek, selüloz asetat ve polyester	Stabilize edilmiş diazonyum tuzu ile muamele edilmiş ve emdirilmiş liflere uygulanmaktadır.
Bazik	Kağıt, poliakrilonitril-modifiye naylon, polyester ve mürekkep	Asidik su banyolarında uygulanmaktadır. Bunlar suda çözünabilir ve çözeltide renkli katyonlar oluştururlar. Bu sebeple bu boyalar katyonik boyalar olarak da adlandırılmaktadır. Kimyasal olarak diazahemisiyanin, triarilmetan, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oxazin ve akridin bileşiklerinden oluşmaktadır.
Direkt	Pamuk, yapay ipek, kağıt, deri ve naylon	İlave elektrot içeren nötr veya alkali su banyolarında kullanılmaktadır. Bunlar suda çözünabilir anyonik boyalardır ve elektrolitlerin varlığında sulu çözeltilerden boyandığında selülozik lifler için yüksek afiniteye sahiptir. Bu boyaların büyük bir kısmı stilben, fatalosiyanin ve oksazin içeren azo bileşikleridir.
Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik ve plastik	Bunlar sulu dispersiyonlardan hidrofobik liflere uygulamak amacıyla kullanılan çoğunlukla suda çözünmeyen ve iyonik olmayan boyalardır.
Mordant	Yün, deri	Cr tuzları ile birlikte uygulanmaktadır.
Renklendiriciler	Boya, mürekkep, Plastik ve tekstil	Reçine bağlayıcı ile lif üzerine yazılmaktadır.
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Sıcaklık ve pH (alkali) etkisi altında boyayı bağlamak için lif üzerine fonksiyonel gruplarla reaksiyon gösteren reaktif bölgelere uygulanmaktadır. Bu boyalar nadiren yün ve naylonla kullanılmalarına rağmen genellikle pamuk gibi liflerle kovalent bağ oluşturmaktadırlar. Reaktif boyaların temel kimyasal grupları; azo, trifendioxazin, fataalosiyenin, formazan ve antrakınon'dur.
Sülfür	Pamuk ve yapay ipek	Lif üzerine sülfür içeren suda çözünmeyen ürünleri reoksidize etmek için ve sodyum sülfitle işlem görmüş aromatik substratlara uygulanmaktadır.
Vat	Pamuk, yapay ipek ve yün	Suda çözünmeyen bu boyalar sodyum hidrosülfid ile indirgenerek çözündürülür ve daha sonra lif üzerine uygulanır ve reoksidize edilir. Bunların temel kimyasal grupları antrakınon ve indigoid'lerdir.

2.3. Tekstil Boyar Maddelerin Oluşturdukları Çevresel Problemler

Tekstil endüstrisinden alıcı ortama arıtılmadan verilen atıksular, genellikle suyun renkli olmasından dolayı suyun görüntüsünü etkileyerek estetik açıdan kötü bir görüntü oluşturmakla birlikte toksik bir etkiyede sahiptir. Bu atıksular kimyasal yapıları sebebiyle su ortamına verildiğinde ışık girişini ve oksijen geçişini olumsuz etkileyerek ortamda problemlere neden olmaktadır (Eren 2009). Boyar maddelerin içerisinde bulunan sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal bir yapılarının bulunmasından ötürü bakteriyolojik olarak ayrışmaya karşı dirençlidirler (Mıdık 2011).

Boya türlerinin çevreye verdiği zararlara baktığımızda aerobik bozunmaya karşı direnç gösteren azo boyalardan bazıları anaerobik şartlarda parçalanmasına rağmen parçalanma esnasında aromatik aminler oluşturduğu için çevre üzerinde olumsuz etkiler bırakmaktadır. Bu aromatik aminler toksik bir etkiye sahip olmakla birlikte aynı zamanda kanserojeniktir. Bu türde boyar maddeler içeren atıksular güvenilir ve uygun arıtım yöntemi seçilerek toksik etkisi bulunmayan kararlı son ürünlere dönüştürülmelidir. Bu sebeplerden ötürü Almanya'da yasaklanmış olan aromatik aminlerin oluşmasına neden olan azo boya maddelerinin üretimi yasaklanmıştır. Bazı boyar maddeler ise, sulu ortamda toksik bir etkiye sahiptirler, genellikle boyama banyolarında neredeyse tamamının tüketilmesine rağmen uygunsuz kullanma, temizleme esnasında yaşanan dökülme ve devrilme gibi sebeplerden problemler çıkmaktadır. Reaktif boya maddeleri uygulama kolaylığı ve yıkama esnasında iyi derecede kararlılığı bulunduğu için tekstil endüstrisinde sıkça kullanılır. Fakat yapılarının kompleks aromatik olmasından ve kararlı olmalarından ötürü biyolojik olarak iyi arıtılamamaktadırlar. Asit boya maddeleri ise yüksek çözünürlüğe ve düşük molekül ağırlığına sahip olup, koagülasyonla stabilize edilemeyip karbon adsorpsiyonuyla da giderilememektedirler (Eren 2009).

Tüm bu çevresel zararlar göz önüne alınarak tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suların en uygun şekilde arıtılarak alıcı ortama verilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.4. Boyar maddelerin alıcı ortama deşarjı (Balcı 2007)



Şekil 2.5. Boyar maddelerin alıcı ortama deşarjı (Balcı 2007)

2.4. Tekstil Endüstrisinden Çıkan Atıksuların Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisinde alıcı ortama deşarj edilecek olan atık suyun bileşimi endüstride kullanılmış olan boyar maddelerin türüne ve ilave edilen sabitleyici bir takım kimyasal türlerine bağlı olarak an be an değişim göstermektedir (Eren 2009). Bu nedenle tekstil endüstrisi atık suları karakteristiği için kesin ortalama değerler vermek çok zordur. Atık suyun karakteristiğini ve kirleticilik potansiyelini belirlemek için yapılan işlemler, kullanılan boya ve kimyasal çeşitleri iyi bilinmeli ve analiz edilmelidir. Örneğin baskı işlemi yapmayan tekstil endüstrisinde azot ve amonyum azotu oldukça az bulunup, pH değeri yüksektir ve bu özellikleriyle organik madde bakımından kirlilik potansiyeli zaman zaman evsel atık su seviyesinde olabildiği gibi bazı durumlarda evsel atıksulardan çok daha fazla değerlere ulaşabilmektedir (Baburşah 2004). Kumaş türüne göre kullanılan boyar maddeler Çizelge 2.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler (Öden 2010).

LİF TÜRÜ	KULLANILAN BOYAR MADDELER
Yün, İpek	Asidik BM, Bazık BM, Reaktif BM, Metal-Kompleks BM
Pamuk, Keten, Viskoz	Direkt BM, Reaktif BM, Küpe BM, Kükürt BM
Poliamid	Dispers BM, Asidik BM
Poliakrilonitril	Dispers BM, Asidik BM
Polyester	Dispers BM

Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler sırasında oluşan ortalama kirlilik değerleri Çizelge 2.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7. Tekstil sektörü proseslerinin atıksu karakteristiği (Öden 2010)

	pH	BOİ ₅ (mg/L)	KOİ (mg/L)	AKM	Yağ ve Gres (mg/L)
Haşılama	7-9,5	600-2000	1100-3000	---	---
Haşıl sökme	4-8	1600-3800	2100-6200	400-6000	100-400
Yıkama	12	600-900	1200-1500	150-250	600-900
Merserizasyon	9-12	100-250	150-300	300-400	400-60

Çizelge 2.7. (devam)

Kasarlama	10-12,5	650-2700	1000-3500	400-700	---
Boyama	6,5-12	80-500	200-700	50-100	---
Baskı	6-11	100-600	500-800	40-85	---
Bileşik Atık su	10-12	400-1100	1000-2000	400-600	100-300

Endüstride apre ve boyama işlemleri atıksuların ana kaynağı olup, buradaki kirleticiler yüksek konsantrasyonda AKM (Askıda Katı Madde), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), yüksek renk konsantrasyonu, yüksek pH, sıcaklık büyük ölçüde sürfaktan, ağır metaller ve çözünmüş katılardır. Tüm kirletici maddeler genel fiziksel ve kimyasal yöntemlerden biri ile giderilebilirken renk giderilemez. Rengi gidermek için tek bir giderme yöntemi olduğundan renk tekstil atıksularındaki ana problem olarak görülmektedir. Su yüzeyindeki renk birikimi güneş ışığını absorbe ettiğinden deşarj ortamındaki ekosisteme ciddi zararlar vermektedir (Eren 2009). Boya türlerine göre renk ve diğer parametrelerin ortalama değerleri Çizelge 2.8’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.8. Kullanılan boyar madde türüne bağlı olarak atıksuyun karakteristiği (Balcı 2007)

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

2.5. Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Giderim Yöntemleri

Tekstil endüstrisinde yapılan işlemlere, kullanılan kimyasal ve boyar maddeye, uygulanan teknolojinin çeşitliliği sebebiyle değişen su kullanımına bağlı olarak atık su karakteristiği de sürekli değişmektedir. Buna bağlı olarak tekstil endüstrisi atıksuları arıtılırken standart ve tipik bir arıtım yönteminden söz edilemez.

İçeriğinde organik boya maddeleri olan tekstil atık sularının arıtımı yapılırken en fazla tercih edilen yöntemler, fiziksel yöntemler (adsorpsiyon, filtrasyon, flotasyon), kimyasal yöntemler (koagülasyon, oksidasyon, indirgeme, elektroliz) ve biyolojik yöntemler (aerobik, anaerobik) dir. Bu atıksularda en fazla kullanılan yöntem ise koagülasyon olup, koagülasyonla arıtımda %40-60 renk giderimi, %40-70 KOİ giderimi sağlanabilmektedir. Ancak bu durum kullanılan farklı boyar maddelerde değişmektedir yani bir örnekle açıklayacak olursak koagülasyon çözünmeyen dispers boyaları iyi derecede arıtırken, çözünebilir boyalarda ise arıtım yaparken yetersiz kalabilmektedir (Eren 2009).

Tekstil endüstrisi atık suları alıcı ortama deşarj edilmeden arıtılması ve yapılan arıtımda da “Su Kirliliği Yönetmeliği” gereğince belirlenen sınır değerleri sağlamış olması gerekmektedir. Bu sınır değerler çizelge 2.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atık sularının alıcı ortama desarj edilmesi için standart değerler (SKKY 2004)

Parametre	Birim	Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye	Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri	Pamuklu Tekstil ve Benzerleri	Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri	Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri	Halı Terbiyesi ve Benzerleri	Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri
KOİ	mg/L	350	400	250	400	300	300	400
AKM		-	140	160	400	-	160	-
Amonyum Azotu	mg/L	5	5	5	5	5	5	-
Serbest Klor	mg/L	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-
Toplam Krom	mg/L	2	2	2	2	2	2	-
Sülfür	mg/L	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Sülfid	mg/L	1	1	1	1	1	1	-
Çinko	mg/L	-	-	-	-	-	-	12
Fenol	mg/L	-	1	-	-	1	1	1
Yağ ve Gres	mg/L	10	-	10	200	10	10	-
Balık Biyodeneyi		4	4	4	4	4	4	3
pH		6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9
RENK	Pt-Co	280	280	280	280	280	280	280

2.5.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel arıtımın amacı suda bulunan kirliliğe sebep olan unsurları (dengeleme, süzme, bekletme, yüzdürme, ızgaradan geçirme vb.) çeşitli fiziksel yöntemler kullanarak sudan uzaklaştırmaktır (Öden 2010).

2.5.1.a. Dengeleme

Tekstil atık sularının karakteristiği ve hacmi kullanılan kimyasallar ve yapılan işlemlerin çeşitli olmasından dolayı gün içerisinde sık sık değişmektedir (Yılmaz 2009). Bu değişim birçok arıtım prosesini olumsuz etkilemektedir. Bu şok etkilerden doğan olumsuzlukları en aza indirmek veya yok etmek, konsantre yada toksik organik maddeleri, asit ile bazıları dengelemek ve bir homojenlik sağlamak için kullanılmaktadır.

2.5.1.b. Izgara

Tekstil endüstrisinde genellikle elyaftan kaynaklanan AKM'leri gidermek için kullanılır. AKM'ler özellikle biyolojik arıtım prosesleri gibi diğer proseslere zarar verdiği için giderilmeleri gerekmektedir. Izgara boyutları atık suyun tipine göre değişmekle birlikte, en yaygın kullanılan ızgaralar tambur tipi ve statik filtre tipi ızgaralar olmaktadır (Yılmaz 2009).

2.5.1.c. Flotasyon (yüzdürme)

Atık su içindeki yağ, gres, elyaf ve reçineli maddelerin su yüzeyinden giderilmesini sağlamaktadır (Öden 2010).

2.5.2. Biyolojik yöntemler

Tekstil atıksularındaki en önemli problemlerden birisi renk olduğundan ve bu atıksuyun karakteristiğindeki bileşenlerin oldukça dirençli olmasından ötürü biyolojik prosesler açısından arıtımı zorlaştırmaktadır. Atıksuyun içindeki askıda, kolloidal ya da çözünmüş organik maddeler, bakteriler tarafından parçalanarak besin maddesi olarak kullanılmaktadır.

Aslında biyolojik arıtım doğanın kendi kendine organik kirleticileri yok ettiği parçalanma proseslerinin bir tesiste yapılarak olayın hızlandırılması ve daha fazla verimli hale getirilmesidir (Öden 2010).

2.5.2.a. Aerobik arıtım

Aerobik arıtmada kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisi atık suyunda bulunan boya bileşikler biyolojik açıdan indirgenmeye karşı direnç gösterirler. Bu tip atık sularda çözünmüş haldeki bazı azo boyalar, direkt ve bazik boya maddeleri mikroorganizmalar tarafından indirgenemez. Ancak boyar maddeleri bakteriler üzerine geçerek giderilebilir ki bu durum fizikseldir. Bu azo boyaların mikrobiyolojik olarak parçalanmaya direnç göstermesinin sebebi, bu boyaları renkleri solmayacak ve yıpranmayacak şekilde üretmelerinden kaynaklanmaktadır (Mıdık 2011).

2.5.2.b. Anaerobik arıtım

Reaktif azo boyar maddeler aerobik ortamda parçalanmazken, anaerobik olarak parçalanabilmektedirler. Bunun içinde fazladan karbon kaynağına gereksinim duyulmaktadır. Fazladan eklenen karbonun karbondioksit ve metana dönüşmesi sonucu elektronlar açığa çıkar ve son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanıp azo bağının indirgenmesini sağlarlar. Oksijen varken bu olay gerçekleşmemektedir. Bu sebepten anaerobik proses aerobikten önce kullanılarak azo bağı kırılmalıdır (Balcı 2007).

2.5.3. Kimyasal yöntemler

Tekstil atıksularından boyar madde gideriminin en etkili yöntemlerinden olan kimyasal yöntemlerde genellikle koagülasyon (çöktürme), oksidasyon, elektrokimyasal yöntemler tercih edilmektedir. Bu yöntemler uzun yıllardan beri boyar madde gideriminde kullanılmaktadır (Aytepe 2015).

2.5.3.a. Koagülasyon (çöktürme)

Bu yöntemde alüminyum (Al), demir (Fe), kalsiyum (Ca) bileşikleri kullanılarak koloidal ve çözünmüş maddeler flokleştirilip çökmesi sağlanır. Böylece bu maddeler sudan ayrılmış olur. Ancak kullanılan kimyasalların bazen maliyetli olması ve çıkışta atık çamurun çok fazla oluşması bu yöntemin dezavantajlarıdır.

Bu işlem daha çok vat, sülfür ve dispers boyar maddelerinin giderilmesinde etkilidir. Bazı asidik boyalar ve reaktif boyaların flokülasyonu sadece %20 arıtma verimi ile gerçekleştiğinden yeterli renk giderimi sağlanamamaktadır (Baburşah 2004).

2.5.3.b. Oksidasyon

Tekstil atıksularından renk giderilmesinde yaygın olarak kullanılır. Çok farklı şekillerde uygulanabilmektedir. Başlıca H_2O_2 , ozon ve Cl kullanılır. Tam bir boya oksidasyonu teorikte kompleks yapıdaki moleküllerin oksitlenerek CO_2 ve H_2O 'ya indirgeyebilmektedir (Ertugay 2012).

2.5.3.c. Elektrokimyasal yöntem

Tekstil atıksularından renk gideriminin sağlanması amacıyla üçüncü dereceden işlem olarak kullanılır. Bu yöntem renk gideriminde; elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon olarak iki şekilde uygulanabilmektedir. Elektrokoagülasyonda tüketilebilen materyaller

kullanılırken, elektrooksidasyonda çözünmeyen anot materyaller kullanılmaktadır (Ertugay 2012).

2.5.4. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri oksitleyici gücü oldukça fazla ve etkili olan hidroksi radikallerinin ($\text{OH}^\bullet$) oluşumunu sağlamaya yönelik yöntemlerdir. Biyolojik olarak parçalanması oldukça zor olan organik maddeleri oksitleyebilmek için kullanılmaktadır.

$\text{OH}^\bullet$ radikalleri organik madde ile reaksiyona girerek, suda kirlilik yapan organik maddenin uygun şartlarda mineralizasyona uğramasını ve bunun sonucunda CO_2 ve H_2O son ürünlerinin oluşmasını sağlar.

İleri Oksidasyon Prosesleri; Fenton, Fenton-benzeri, UV, Fotoliz ve Sonoliz (ultrases) gibi teknikleri içerir. Bazı durumlarda bir tek oksidasyon prosesi yetersiz kalabilir ve birden çok oksidasyon prosesleri aynı anda uygulanabilmektedir.

Çizelge 2.10'da görüldüğü gibi $\text{OH}^\bullet$ radikalinin oksidasyon potansiyeli diğer oksidantlara göre daha yüksektir. Bazı oksidantların redoks potansiyelleri Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Bazı oksidantların redoks potansiyelleri (Uçar 2014).

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (E° , V)
$\text{OH}^\bullet$ (Hidroksil radikali)	2,80
O (Atomik oksijen)	2,42
O_3 (Ozon)	2,07
H_2O_2 (Hidrojen peroksit)	1,77
Perhidroksi Radikali	1,70
Permanganat İyonu	1,67
ClO_2 (Klor dioksit)	1,50
Cl_2 (Klor)	1,36
O_2 (Oksijen)	1,23

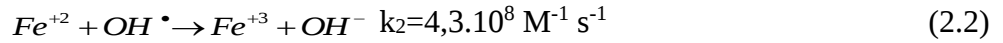
2.6. Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}) ve Fenton-benzeri (H_2O_2/Fe^{+3}) prosesleri

Fenton yöntemi, ilk olarak 1894 yılında Henry John Horstman Fenton tarafından bulunmuştur. 1934'te ise Haber Weiss mekanizmasıyla baskın olan oksitleyici türünün hidroksil ($OH^\bullet$) radikali olduğu anlaşılarak yararları fark edilmiştir.

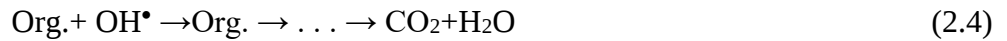
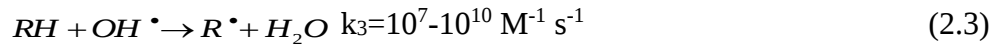
Fenton prosesinin temel prensibi ortamda demir (II) (Fe^{+2}) iyonlarıyla hidrojen peroksit (H_2O_2)'in tepkimesi sonucu $OH^\bullet$ radikallerinin oluşmasıdır. Asidik şartlarda ($2 < pH < 5$) gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Ortamda olan Fe^{+2} ile $OH^\bullet$ radikalinin reaksiyonu sonucunda demir, Fe^{+3} 'e yükseltgenmesi gerçekleşir;

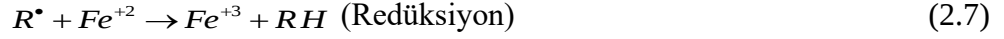


Ortamda H_2O_2 var olduğu süre boyunca, Fe^{+2} ve Fe^{+3} arasında sürekli devam eden bir döngü oluşacaktır ve oluşan $OH^\bullet$ radikali organik maddeye saldırıp, kirleticileri CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere kadar parçalamaktadır:



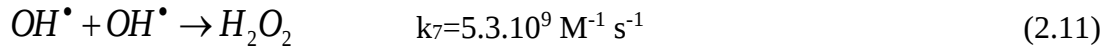
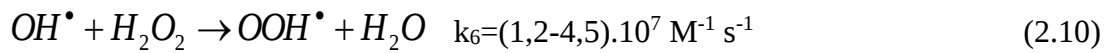
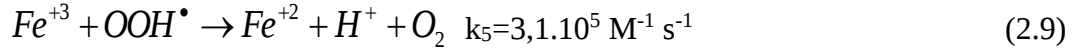
Burada üç alternatif reaksiyon gerçekleşebilmektedir bu reaksiyonlar oksidasyon, dimerizasyon ve indirgeme olmaktadır;



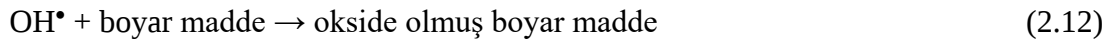


(2.1)-(2.7) arasındaki reaksiyonlar Fenton reaksiyonları olarak adlandırılmaktadır. Denklem (2.1) ve (2.2)'de oluşmuş olan Fe^{+3} iyonu ise H_2O_2 ile reaksiyona girerek $OH^{\bullet}$ radikaline göre reaktifliği daha az kabul edilen $HO_2^{\bullet}$ radikalini oluşturmaktadır. Bu reaksiyonda Fenton Benzeri oksidasyonu (Haber-Weiss reaksiyonları) olarak adlandırılmaktadır (Eren 2009).

Fe^{3+} 'ün yapmış olduğu katalitik etki sebebiyle hidroksil $OH^{\bullet}$ ve hidroperoksil ($HO_2^{\bullet}$) radikali oluşum mekanizmalarıyla H_2O_2 bozunur:



Özet olarak Fenton reaksiyonu denklem 2.1'de olduğu gibidir.



şeklinde kullanılmaktadır. Boyar madde molekülleri iki basamakta okside olmaktadır bunlardan ilk oksidasyon basamağı renk giderimidir, İkinci basamakta ise organik maddenin parçalanması yer almaktadır.

Fenton prosesinin avantajları;

- Mevcut olan atık su arıtma sistemlerine kolaylıkla adapte edilebilmesine yarayacak kadar esnek ve basit bir uygulamasının olması
- Kullanılan kimyasalların kolayca elde edilebilmesi,
- Herhangi bir enerji girişini gerektirmemesi
- İlk yatırım maliyetinin uygun ve daha az olması
- Farklı proseslere de uygun olması
- Zor parçalanmış ve toksik bileşiklerin kısmen etkisizleştirilebilmesi
- Biyolojik bir arıtım için zehirliliğin azaltılması
- Ani olarak başlatma süresinin 1-2 saat olması
- Yüksek oranda verimliliğe sahip olması
- Artık bırakmaması
- Kimyasal olarak inert çamur arıtımı
- Çok çeşide sahip maddelerin arıtılmasında kararlı olması
- Ek ekipmana gereksiniminin olmaması
- Kirlleticilerin kolay yok edilebilmesi (Öztürk 2007; Özcan 2010).

Fenton prosesi, KOİ, toksidite ve renk giderimi sağlamasının yanı sıra bu prosesin bazı dezavantajları vardır. Fenton prosesi flokleştirme işlemini de kapsadığından dolayı atık suda mevcut olan kirlleticiler çamur olarak çökerler ve böylece çamur problemi ortaya çıkmış olur (Kocaer ve Alkan 2002).

Sistemin dezavantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- H_2O_2 'nin derişik çözeltilerinin tehlikeli olması ve depolama, taşıma maliyetinin fazla olması
- Çözeltideki pH'ın 2-4 arasına düşürülmesi ve sonunda nötralizasyon işlemi için çok fazla miktarda kimyasal gerektirmesi,

- İşlem sona erdiğinde oluşmuş olan demir çökeleklerinin uzaklaştırılmasının gerekliliği
- Kimyasal ilavesinden kaynaklanan maliyet
- Çamurun bertaraf edilmesinden kaynaklanan maliyet
- Köpük kontrolü (Öztürk 2007; Özcan 2010).

Fenton oksidasyonu prosesi temel anlamda dört ana bölümde gerçekleşmektedir. Bunları sıralayacak olursak;

1. pH ayarlama: Uygun pH aralığında ($2 < \text{pH} < 5$) ortamda asidik koşullar sağlanır.
2. Oksidasyon Reaksiyonları: İlk önce ortama Fe^{+2} tuzları ilave edilir daha sonra H_2O_2 eklenir ve hidroksil ($\text{OH}^\bullet$) radikalleri oluşturulmuş olur. Bu esnada organik madde reaksiyona girer ve Fe^{+2} , Fe^{+3} 'e yükseltgenmiş olur.
3. Nötralizasyon ve Koagülasyon: Reaksiyon sonunda ortamın pH'sı NaOH (sodyum hidroksit) ya da kireç kullanılarak $\text{pH}=7,8$ 'e getirilir. Bu pH Fe^{+3} floklarının çökebilmesi için en uygun aralık olarak kabul edilmektedir.
4. Çöktürme: Uygun pH aralığı sağlandıktan sonra Fe^{+3} floklarının tam anlamıyla çökebilmesi için beklenen sürede çökeltme işlemi gerçekleşir ve duru su ile çamur birbirinden ayrılır (Duman 2006).

2.6.1. Fenton prosesini etkileyen faktörler

Fenton prosesine pH, sıcaklık, demir (II), demir (III) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu, atıksuyun içeriğindeki bileşik türleri ve miktarları etki etmektedir. Bu etkiler Fenton prosesinin verimliliği açısından önemlidir.

2.6.1.1. pH etkisi

Fenton prosesinde redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha verimlidir. Bu da renk giderimi ve KOİ açısından önemlidir. Bazik koşullarda ise Fenton prosesinin veriminin

düştüğü gözlemlenmektedir. Bu durumun sebebi Fe^{+2} iyonunun Fe^{+3} kolloidlerine dönüşmesi ve katalitik etkinliğinin kaybedilmesidir. pH= 3.5'tan az olduğunda hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir (II) (Fe^{+2}) daha kararlı olmaktadır. pH=4'ten fazla olduğunda ise daha kararsız olup, kolaylıkla demir hidrokso kompleksleri üretmek için daha yatkın olan demir iyonlarını oluşturmuş olurlar. FeSO_4 ortama ilave edildiğinde ise pH düşer. Bunun nedeni içinde serbest bir durumda H_2SO_4 olmasıdır. Hidrojen peroksitin eklenmesiyle pH daha da düşer. Bu nedenle pH sürekli kontrol edilmeli ve reaksiyon istenilen değerlerde yürütülmelidir. Eğer pH düzeyinde bir düşme olmuyorsa H_2O_2 'nin reaksiyonu inhibe eden tepkimelere yatkın olduğu söylenebilir (Duman 2006).

2.6.1.b. Sıcaklık etkisi

Fenton prosesinde renk giderimi yüksek sıcaklıklarda düşük sıcaklıklardan çok daha verimli olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon süresi kısaltmakta ve H_2O_2 'nin dönüşme süresine de etkili olmaktadır. Ancak sıcaklığın 40-50°C'nin üzerine çıkmasıyla H_2O_2 , O_2 ve H_2O 'ya bozunacağından oksidasyonun verimliliği düşmektedir. Bu nedenle Fenton prosesi için optimum uygun sıcaklık 20-40°C arasında olmalıdır (Duman 2006).

2.6.1.c. Demir sülfat (FeSO_4) etkisi

Fenton prosesinde FeSO_4 (demir sülfat) dozunun artmış ya da azalmış olması renk giderim verimine etki etmektedir. Yüksek dozlarda kullanılması daha iyi bir etkiye sebep olmasına karşın, belli bir konsantrasyona ulaştığında verimi arttıran etkisini kaybeder. Demir sülfat dozunun arttırılması redoks reaksiyonlarının tamamlanıp son bulmasına ve koagülasyonun gerçekleşmesine neden olmaktadır (Öztürk 2007).

2.6.1.d. Hidrojen peroksit (H_2O_2) etkisi

Kirlilik yükü fazla olan atık sularda başlangıçta demir ve H_2O_2 miktarının fazla tutulması reaksiyonların performansını olumlu etkilemektedir. H_2O_2 yüksek miktarda kullanıldığı

zaman renk giderim verimi de yüksek olmaktadır. Fakat bu durumun etkisi belli bir yere kadar olumluyken bir noktadan sonra fazla hidrojen peroksit $OH^\bullet$ radikalleriyle reaksiyona girer ve oksidasyon veriminin düşmesine sebep olur (Bouasla *et all* 2010).



2.6.1.e. Demir iyonunun etkisi

Reaksiyon ortamında yeterli miktarda hidrojen peroksit (H_2O_2) ve organik madde olması halinde katalitik dönüşüm zinciri hemen başlamakta ve bu durumda reaksiyonların katalizlenmesi amacıyla Fe^{+2} ve Fe^{+3} 'ün olması önemli değildir. Fakat düşük H_2O_2 konsantrasyonun da ($<10-25 \text{ mgL}^{-1} H_2O_2$) Fe^{+2} 'nin başarısının fazla olduğu görülmüştür (Kurt 2007).

2.6.1.f. Demir iyonu konsantrasyonunun etkisi

Fenton prosesinde ortamda demir iyonu olmadığında $OH^\bullet$ radikallerinin üretimi gerçekleşmez ve oksidasyon olayından söz edilemez. Ortamda bulunan demir konsantrasyonunun fazla olması belli bir değere kadar reaksiyon hızını arttırmaktadır. Bu noktada optimum demir konsantrasyon dozunun ayarlanması gerekir. Fenton prosesinin atık sularda uygulanabilmesi için;

- Organik madde konsantrasyonundan bağımsız olarak minimum demir konsantrasyon değeri $3-15 \text{ mgL}^{-1}$ aralığında olması,
- $Fe/\text{Organik kirlilik yükü}=1/10-50$ (Ağırlık/Ağırlık) derecesinde olması,
- Fe/H_2O_2 oranının $1/5-25$ (Ağırlık/Ağırlık) olması,
- Atık su karakteristiği demiri bağlayarak etkinliğinin yok edilmesi amacıyla EDTA, fosfat, formaldehit, okzalik ve sitrik asit gibi maddeleri belli ölçülerde içermemesi gerekir (Yılmaz 2008).

2.6.1.g. Reaksiyon zamanı etkisi

Genellikle atık su karakteristiğine, içerdiği kirlilik yükü ve organik maddelerin yapılarına göre değişmektedir. Reaksiyonların tamamlanması için organik içeriği düşük olan atık sularda 1 saat ve altında olurken, organik içeriği daha yüksek olan atık sularda ise 10-24 saat civarında uzun sürebilmektedir (Duman 2006).

2.6.2. Fenton prosesinin uygulama alanları

Fenton prosesi, çeşitli toksik bileşikler içeren atık sularda, fazlaca renk içeren atık sularda, kirlenmiş toprak veya çamura;

1. Toksiditeyi azaltmak
2. BOİ ve KOİ giderimini sağlamak
3. Organik kirletici giderimini sağlamak
4. Renk ve koku giderimini sağlamak
5. Biyolojik parçalanmayı arttırmak maksadıyla uygulanmaktadır (Öztürk 2007).

2.7. Elektro-Fenton Yöntemi

Elektro-Fenton prosesi son yıllarda önem kazanmaya başlamış, özellikle boyar maddeler gibi kirleticilerin giderilmesinde önemli role sahip bir elektrokimyasal ileri yükseltgenme tekniğidir. Elektro-Fenton yönteminde, Fenton prosesinde dışarıdan ilave edilen H_2O_2 , Fe^{+2} veya bunların her ikisi de tepkime ortamında üretilmektedir. Temel prensip olarak hava ya da O_2 ile beslenmekte olan uygun bir katot yüzeyinde H_2O_2 (hidrojenperoksit)'nin oluşturulmasıyla katalitik ölçüde Fe varlığında çözelti içerisinde $OH^\bullet$ radikallerinin oluşturulması esas alınmaktadır. Eş zamanlı olacak şekilde katodun yüzeyinde O_2 'nin indirgenmesi ile H_2O_2 , Fe^{+3} 'ün indirgenmesi ile de Fe^{+2} oluşturulmaktadır. Ortamda oluşturulan Fe^{+2} ile H_2O_2 'nin tepkimeye girmesi sonucu olarak ise hidroksil radikalleri oluşur. Biyolojik olarak ayrışmaya dirençli ve toksik organik kirletici maddeler $OH^\bullet$ radikalleriyle reaksiyona girerek parçalanır.

Elektro-Fenton uygulamalarında Fe^{+2} ve H_2O_2 'nin elde edilebilmesi için literatürde dört farklı yöntem vardır. Bu yöntemlere göre; birinci teknikte, Fe^{+2} kullanılan demir anot aracılığıyla anotta üretilir, ilave olarak ise elektrolitik hücre tasarımına göre katotta Fe^{+2} sürekli olarak yeniden üretilirken, H_2O_2 ise ortama dışarıdan ilave edilir. İkinci teknikte, hem Fe^{+2} hem de H_2O_2 ortama dışarıdan ilave edilir. Fakat Fe^{+2} katotta sürekli yeniden üretilir. Üçüncü teknik olarak, Fe^{+2} ve H_2O_2 eş zamanlı şekilde reaktörün içinde elektrolitik olarak üretilmektedir. Bu teknikte Fe^{+2} kaynağı olarak demir anot kullanılır iken H_2O_2 kaynağı olarakta katotun yüzeyine O_2 gönderilerek elde edilir. Dördüncü ve son tekniğe göre ise, Fe^{+2} demir elektrot vasıtasıyla anotta üretilir iken H_2O_2 'de katotta üretilmektedir (Bayar 2014).

2.7.1. Elektro-Fenton yönteminin avantajları

1. Katotta Fe^{+2} yeniden üretilmektedir.
2. Oda sıcaklığında ve normal basınçta üretim prosesi basit bir şekilde gerçekleştirilmektedir.
3. Gereksinim olduğu müddetçe H_2O_2 sürekli şekilde, yerinde üretilmektedir. Bu da nakliye ve depolamadan kazanç elde edilerek maliyetin az olmasını sağlamaktadır.
4. Sisteme hava ya da O_2 verilmesi tepkime ortamındaki çözeltinin iyice karışmasını sağlar (Kaplan 2007).

2.7.2. Elektro-Fenton yönteminin dezavantajları

Katodun ara yüzeyinde H_2O_2 kısmi olarak bozunabilir ya da birikebilir. Yüksek derişimlerde elektronlar protonlarla yarışmakta böylece hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Bu iki durumda H_2O_2 üretilirken akımın verimini azaltmaktadır. Bu sebepten ötürü asidik çözeltielerde, çözeltinin pH'sı ve katodik potansiyel akım veriminin kontrol edilmesinde önem taşıyan iki faktör olmaktadır (Kaplan 2007).

Asidik çözeltiler içerisinde, çözülmüş halde bulunan oksijen katodun yüzeyinde 2 elektron alarak indirgenir ve devamlı olarak hidrojen peroksit üretimi olmasını sağlayabilir. Bu durum 2.14 nolu denklemde gösterilmektedir.



Karbonun, oksijen indirgenirken göstermiş olduğu yüksek aktivite nedeniyle, hidrojen gazının oluşması için aşırı derecede yüksek bir potansiyelinin olması, H_2O_2 'nin parçalanması esnasında (bu durum 2.15 nolu denklemde gösterilmiştir.) düşük katalitik bir etkisinin olması gibi özelliklerinden dolayı H_2O_2 üretilmesinde katot malzemesi olarak sık kullanılmaktadır.



Tek başına kullanıldığında fazla kuvvetli yükseltgeyici olmayan H_2O_2 ortamda Fe^{+2} iyonlarıyla kullanıldığı zaman oldukça fazla bir yükseltgenme potansiyeline sahip olan $OH^\bullet$ radikallerinin oluşmasına neden olur. Bu durum denklem 2.16'da verilmiştir. Buna ek olarak (denklem 2.17'de gösterilmiştir.) Fe^{+3} 'ün yeniden Fe^{+2} 'e indirgenerek katodun yüzeyinde Fenton reaksiyonunun oluşumunu sürdürür.



Bu gibi çalışmalar esnasında ortamdaki sıcaklığın, çözeltinin oksijene doygunluğunun ve ortam pH'sı iyi ayarlanmalı ve bu özelliklere dikkat edilmelidir. Ortam sıcaklığı 35-40°C'nin üzerinde olmamalıdır. Eğer sıcaklık yüksek olursa yükseltgenme hızının artış göstermesine karşın, H_2O_2 kendi kendine parçalanarak (2.18 nolu denklem) akım verimini düşürür.



Çözeltinin oksijene doymun bir şekilde olmasının gerekliliği 2.14 nolu denklemde görüleceği üzere H_2O_2 'nin elektrolitik üretiminin oksijen doymunluğuyla doğrudan ilgili olmasıdır. Ortam pH'sı ise 2-5 arasında olmalıdır. Bu gerekliliğin nedeni ise organik kirletici maddelerin Fenton reaktifiyle yükseltgenme derecesinin bu aralıkta maximum seviyede olmasıdır.



Anotta yalnızca suyun oksidasyonunun sonucu olarak moleküler oksijen üretilirken (denklem 2.19), katot bölümünde denklem (2.14)(2.15)(2.16)(2.17)(2.18) nolu reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan oksijenden sistem içerisindeki kullanılan oksijenin %75'i elde edilmiş olur (Bayar 2014).

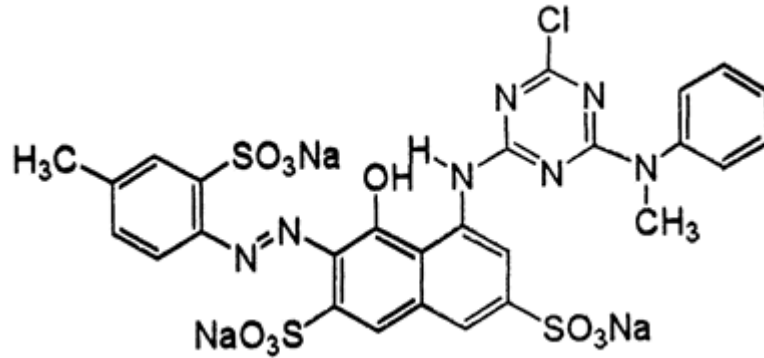
3. MATERİYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Boyar maddeler

-Reactive Red 45 (RR45)

Boyar maddesi kullanılmıştır. Markası Duraner olan RR45(C₂₇H₁₉ClN₇Na₃O₁₀S₃) azo boyar maddesi firmadan istenmek suretiyle temin edilmiştir. Boyar maddenin kimyasal yapısı Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. RR45 Boyar maddesine ait kimyasal yapı

Reaktif Kırmızı 45, Azo aromatik gruplarla birlikte karmaşık bir moleküler yapıya sahiptir, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Swarnkar *et al* 2015).

Boyar maddenin yapılan spektrum taraması sonucunda maksimum absorpsanları 243 nm, 283 nm ve 541 nm olarak bulunmuştur.

RR45 boyar maddesine ait bilgiler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Reactive Red 45'in genel özellikleri (Anonymous 2018)

Parametre	RR45
Ticari adı	Durazol Red P-3B
Sağlayıcı firma	Duraner A.Ş.
Sınıfı	Single azo boyar madde
Color indeks adı	Reactive Red 45
Kimyasal formülü	$C_{27}H_{19}ClN_7Na_3O_{10}S_3$
Molekül ağırlığı	802.1 g/mol
λ_{max}	243 nm, 283 nm, 541 nm

RR45 boyar maddesinin stok çözeltisi 1000 mgL^{-1} konsantrasyonlarda saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

3.1.2. Kullanılan diğer kimyasallar maddeler

Fe^{+2}

Surechem Products Ltd. markasına ait $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'den 500 mgL^{-1} konsantrasyonda saf su ile hazırlanmıştır.

Fe⁺³

Merck marka FeCl₃.6H₂O'dan 500 mgL⁻¹ konsantrasyonda saf su ile stok hazırlanmıştır.

H₂O₂

Merck markasından temin edilmiştir. Yoğunluğu 1,13 kg/L olup %35'likden; H₂O₂ çözeltisi 2500 mgL⁻¹ olarak saf su ile hazırlanmıştır.

HNO₃ ve NaOH

Çalışmalarda istenilen pH aralığını elde etmek için LACH-NER A.Ş. ve Serge Kimya'dan temin edilen 1 M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır.

Potasyum Hidrojen Fitalat (KHP)

KHP Merck kalitesinden olup KOİ analizleri için standart eğri hazırlamada kullanılmıştır.

K₂Cr₂O₇

Merck kalitesinden olup KOİ analizlerinde kullanılmıştır.

HgSO₄

Merck kalitesinden olup KOİ analizlerinde kullanılmıştır.

Sülfürik Asit-Gümüş Sülfat Çözeltisi ($H_2SO_4-Ag_2SO_4$)

Sigma-Aldrich markasına ait olup KOİ analizlerinde kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan cihaz, araç ve gereçler**pH metre**

pH ayarlamaları için WTW multi 3420 marka cihaz kullanılmıştır.

Spektrofotometre

Merck Spectroquant Prove 300 marka spektrofotometre boyar maddelerin renk ve KOİ analizlerinin yapılmasında kullanılmıştır.

Termoreaktör

KOİ analizleri için kullanılmıştır. 148°'de Merck Spectroquant TR420 cihazında standart metodlara (ALPHA, AWWA, WPCF 1985) göre yapılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı

Heidolph MR 3004 cihazı ile analizi yapılacak, belirli konsantrasyonda hazırlanmış olan boyar maddeyi deney sırasında uygun sıcaklık ve karıştırma hızında tutmak için kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Deney sistemi

3.2.1.a. Fenton ve Fenton-benzeri Oksidasyon

RR45 boyar maddesinin giderimi için yapılan Fenton ve Fenton-benzeri deney düzeneği Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



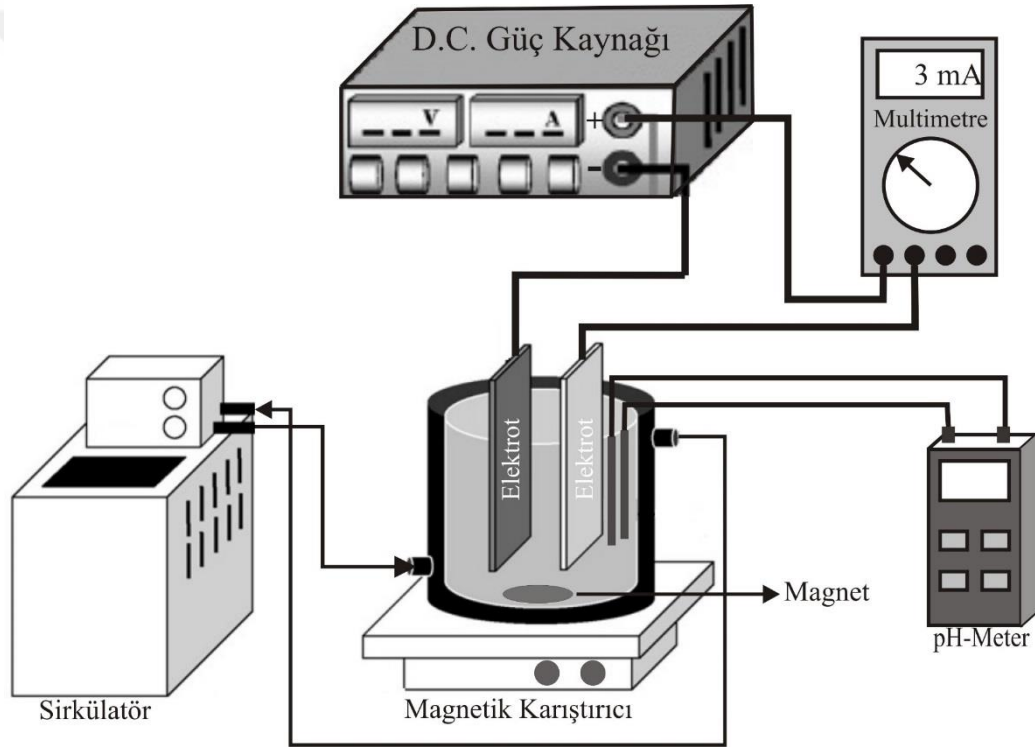
Şekil 3.2. Fenton ve Fenton-benzeri deney düzeneği

Belirlenen konsantrasyonlarda, 250 ml’lik hacimlerde hazırlanan boyar madde beherlere konulmuş ardından ilk olarak pH ayarlaması yapılmıştır. İstenilen pH’a ayarlanan numune manyetik karıştırıcı üzerine konularak Fe^{+2} (veya Fe^{+3}) ilavesi yapılmış ve çözünmesi beklenmiştir. Daha sonra H_2O_2 katılarak reaksiyon başlatılmıştır. Belirlenen

karıştırma hızı (150 rpm hızlı, 50 rpm yavaş) ve süresinde (3 dk hızlı, 27 dk yavaş) tutulduktan sonra numuneler 0,45 μ M membran filtreden geçirilmek suretiyle renk ve KOİ analizleri yapılmıştır. Sıcaklık denemelerinde manyetik karıştırıcının sıcaklık probu kullanılarak ayarlamalar yapılmıştır.

3.2.1.b. Elektro-Fenton prosesleri

Elektro-Fenton deney düzeneği şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Elektro-Fenton deney düzeneğinin şematik görünüşü (Bayar 2014)

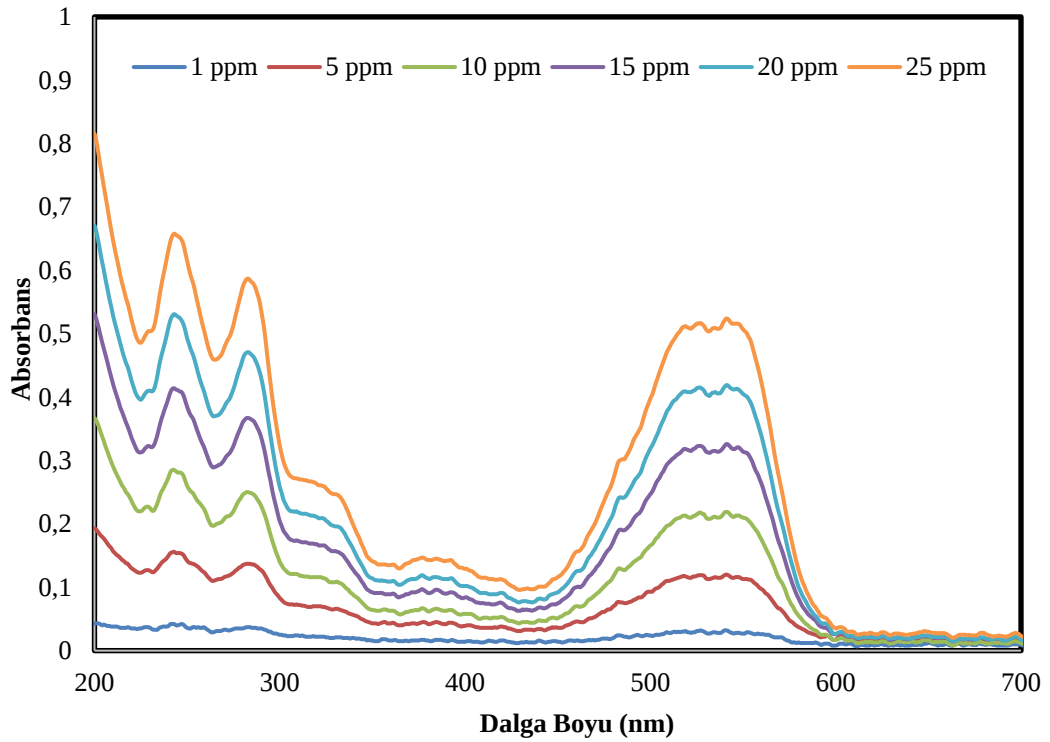
Belirli konsantrasyonlarda hazırlanmış olan RR45 Boyar maddesini arıtabilme çalışmalarında 600 ml hacminde reaktör kullanılmıştır. Bu reaktör içerisine uyabilecek boyutta demir elektrotlar temin edilmiş ve yerleştirilmiştir. Hazır hale getirilmiş olan reaktör içerisine hazırlanmış olan 600 ml boyar madde ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır. Daha sonra güç kaynağı vasıtasıyla akım şiddeti ayarlaması yapılmış ve hidrojen peroksit ilave edilerek 200 rpm karıştırma hızında 30 dk denemeler yapılmıştır.

Sonrasında Fenton ve Fenton-benzeri denemelerinde olduğu gibi renk ve KOİ analizleri yapılmıştır.

3.2.2. Analizler

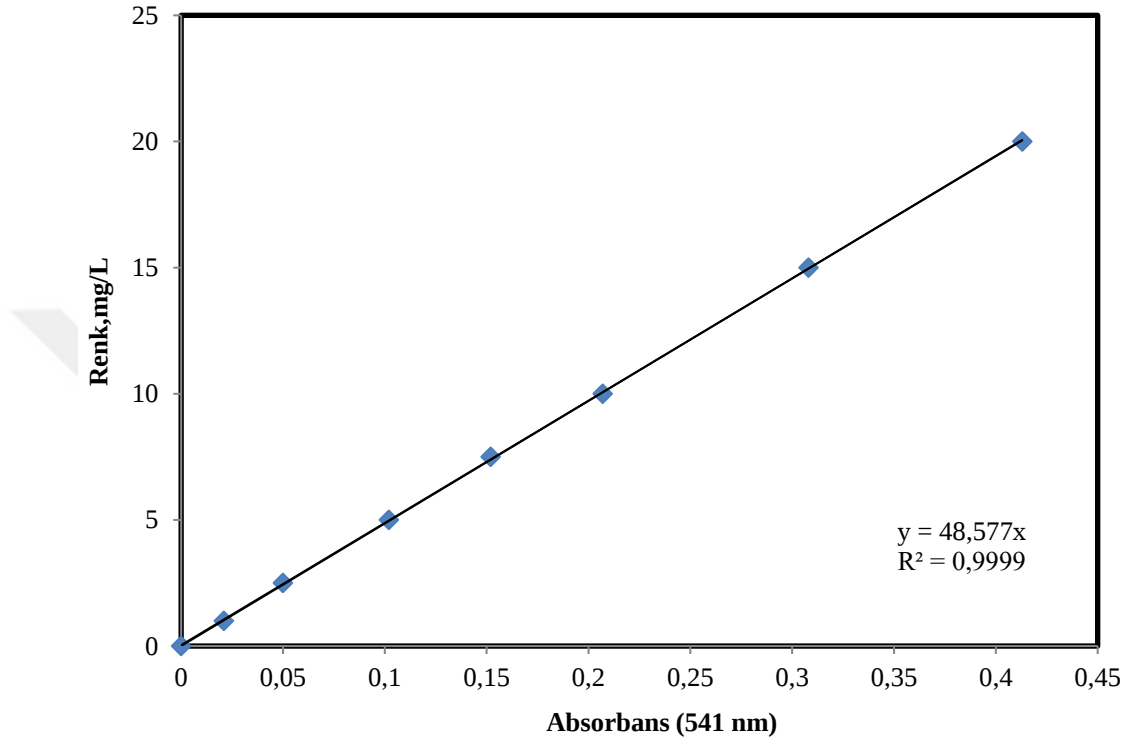
3.2.2.a. Aromatiklik ve renk analizi

Reaktif Red 45 boyar maddesinin maksimum absorbans değerlerini belirlemek için 200-800 nm dalga boyu aralığında spektrum taraması yapılmıştır. Yapılan tarama sonucunda maksimum absorbans değerleri 243 nm, 283 nm ve 541 nm olarak okunmuştur. Renk ölçümleri 541 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. RR45 boyar maddesine ait spektrum taraması Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. RR45 boyar maddesi için spektrum taraması

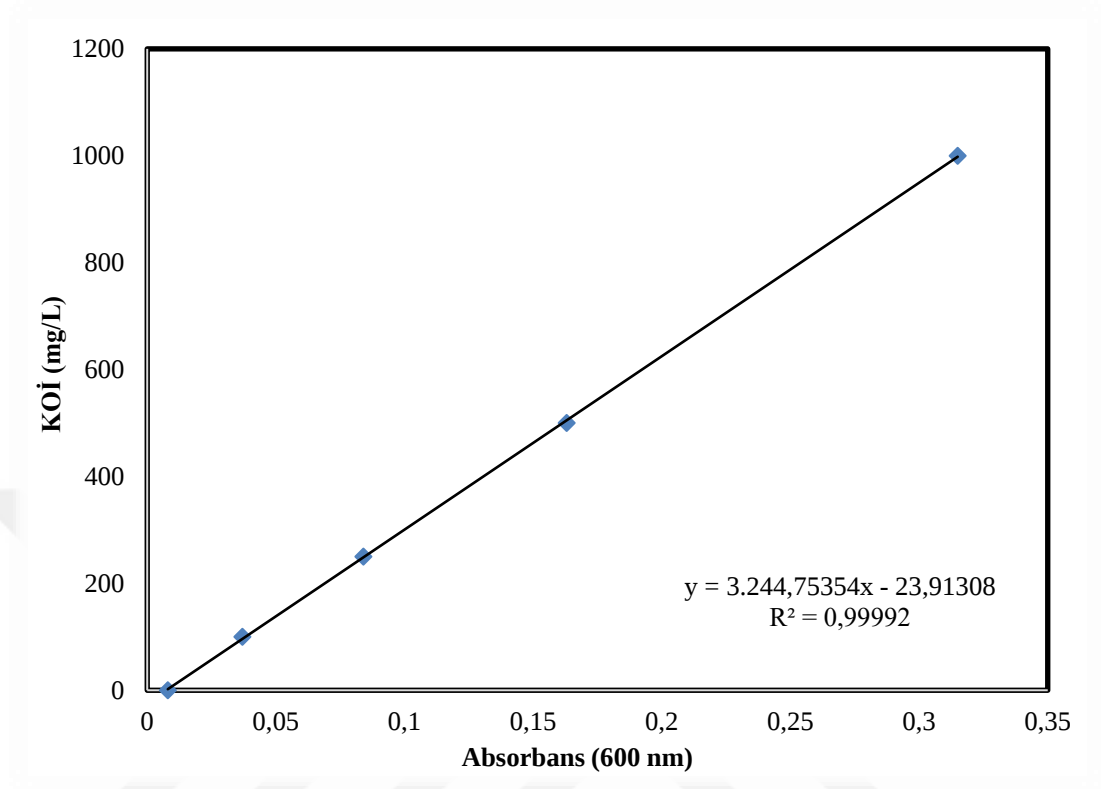
RR45 boyar maddesinin 541 nm dalga boyunda hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. RR45 boyar maddesi için kalibrasyon eğrisi

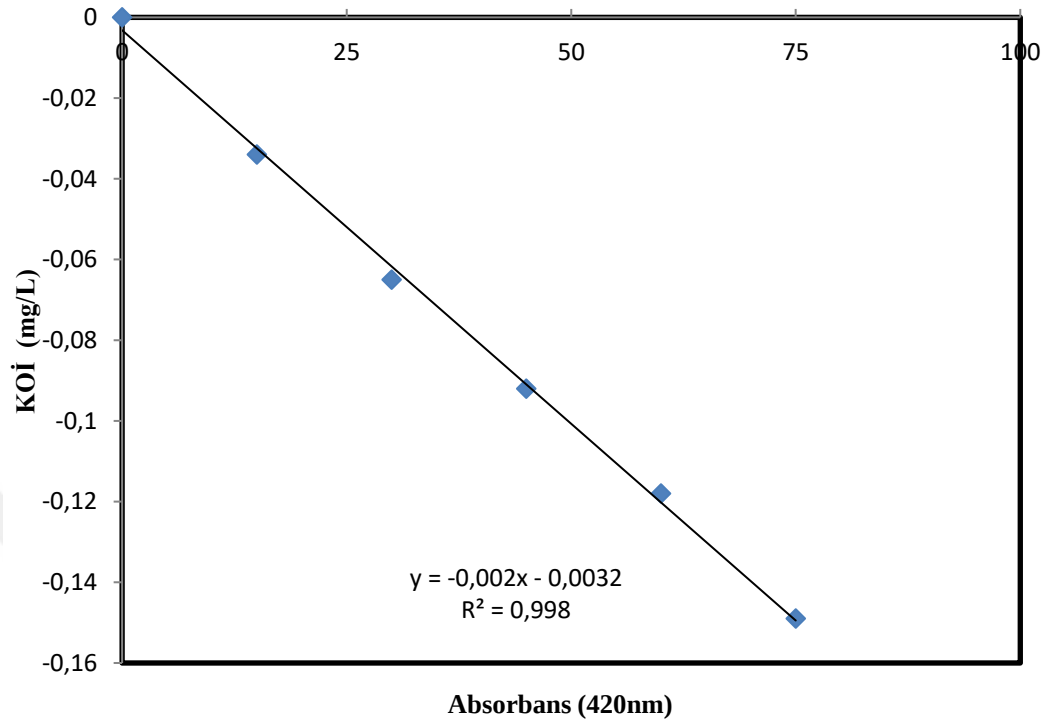
3.2.2.b. KOİ analizi

KOİ analizlerini yapabilmek için gerekli olan parçalama ve asit çözeltileri prosedüre uygun olarak hazırlanmıştır (APHA, AWWA, WPCF 1985). KOİ analizi yapılacak numuneden 1.5 ml alınıp, üzerine 1 ml parçalama çözeltisi ve 2 ml asit çözeltisi ilave edilmek suretiyle 148°C'ye getirilmiş termoreaktörde 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra termoreaktörden alınan numunelerin ölçümleri spektrofotometrede yapılmıştır. Analizleri yapabilmek için hazırlanan yüksek KOİ kalibrasyon eğrisi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Yüksek KOİ kalibrasyon eğrisi

Boyar maddenin düşük konsantrasyonlarında yapılan denemelerde hata olmaması için Şekil 3.7’de gösterilen 420 nm’de hazırlanan düşük KOİ kalibrasyon eğrisine göre okumalar yapılmıştır.



Şekil 3.7. Düşük KOİ kalibrasyon eğrisi

3.2.3. Hesaplamalar

3.2.3.a. Renk ve KOİ verimlerinin hesaplanması

Aşağıda RR45 boyar maddesinin renk giderim verimlerini hesaplarken kullanılan denklem 3.1 nolu eşitlikte verilmiştir.

$$\% Verim Renk = \frac{C_0 - C_s}{C_0} * 100 \quad (3.1)$$

C_0 = Başlangıçtaki Boyar Maddenin Konsantrasyonu

C_s = Çıkıştaki Boyar Maddenin Konsantrasyonu

KOİ hesaplamalarında ise eşitlik 3.2 kullanılmıştır.

$$\% Verim KOİ = \frac{KOİ_0 - KOİ_S}{KOİ_0} * 100 \quad (3.2)$$

KOİ₀ = Başlangıçtaki KOİ değeri

KOİ_S = Çıkıştaki KOİ değeri

3.2.3.b. Anotta çözünecek maddenin mol miktarının hesaplanması (M)

$$M^+ = \frac{e * I * t}{96.500} \quad (3.3)$$

Burada;

e: eşdeğer gram (ekivalent miktar = mol ağırlığı/etki değeri)

I: Akım şiddeti (amper)

t: Elektroliz süresi (saniye)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

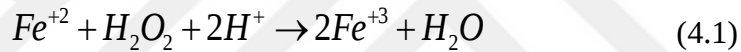
4.1. Fenton Denemeleri

RR45 boyar maddesinin Fenton oksidasyonları ile renk ve KOİ giderim verimlerine bağlı olarak optimum şartların belirlenmesi için Fe^{+2} , H_2O_2 , pH , başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerine tabi tutulmuştur. Sentetik boyar madde numuneleri 250 ml'lik hacimlerde hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin öncelikle pH'ları 3'e ayarlanmış, daha sonra Fe^{+2} ilave edilip çözündükten sonra H_2O_2 ilavesi yapılarak Fenton reaksiyonları başlatılmıştır. Numuneler reaksiyon başlatıldığında önce 3 dk 150 rpm'de hızlı daha sonra 27 dk 50 rpm'de yavaş karıştırılmıştır. Deney sonunda numuneler iki saatlik bir süre çökmeye bırakılmış ardından 0,45 μm membran filtreden geçirilerek renk ve KOİ analizleri yapılmıştır.

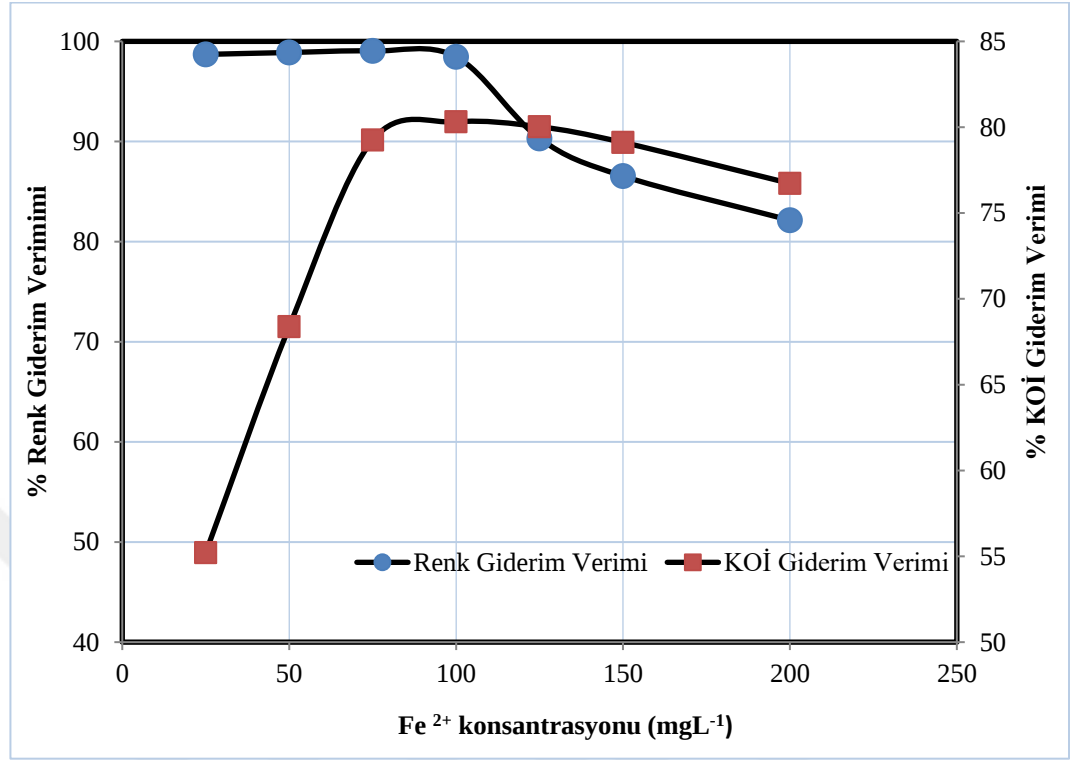
Fenton oksidasyonunda Fenton reaktifinin dozajı organik maddelerin parçalanması için ve prosesin toplam maliyetinin belirlenmesinde çok önemli rol oynar. Genellikle Fe^{+2} dozajı arttıkça organik maddelerin parçalanma hızı artar. Ancak Fe^{+2} iyonundaki çok büyük artış çözeltideki çamur oluşumu ile sonuçlanan toplam çözünmüş demir iyonlarının miktarında artışa yol açar. Bu nedenle aşırı çamur oluşmasından kaçınmak gerekir.

RR45'in Fenton oksidasyonunda renk ve KOİ giderimlerinin belirlenmesinde ilk olarak Fe^{+2} denemeleri yapılmıştır. Bunun için 200 mgL^{-1} boya konsantrasyonunda hazırlanmış numuneler, 500 mgL^{-1} H_2O_2 'ye sabitlenerek 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 mgL^{-1} konsantrasyonda Fe^{+2} ilave edilerek denemeler yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi en iyi giderim verimleri 100 mgL^{-1} Fe^{+2} konsantrasyonunda elde edilmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonu mgL^{-1} 'den 100 mgL^{-1} 'ye çıktığında renk verimi %97 seviyesinde devam ederken, KOİ giderme verimleri ise %55.2'den %80.31'e yükselmiştir. Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından Fenton reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon

gerçekleşmemektedir. Fe^{+2} konsantrasyonu arttıkça teorik olarak daha fazla $OH^\bullet$ radikali üretilcektir. 100 mgL^{-1} Fe^{+2} konsantrasyonunun üstündeki denemelerde hem KOİ; hem de renk giderim verimlerinde azalış gözlenmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonu 100 mgL^{-1} den 200 mgL^{-1} ye çıkarıldığında KOİ giderim verimi %81.4'den %76.72'e renk giderimi ise %98.69'dan %82.13'e düşmüştür. Bu durum fazla Fe^{+2} konsantrasyonunun oksidasyon kapasitesini olumsuz etkilediği şeklinde düşünülmektedir. Fe^{+2} 'nin yüksek konsantrasyonlarının Eşitlik (2.2) uyarınca ortamdaki $OH^\bullet$ radikallerinin tüketilmesine (radikal süpürücü etkisi) ve dolayısıyla giderim verimlerinin azalmasına neden olduğu bilinmektedir. (Xu *et al* 2004; Chacon *et al* 2006; Kaykıoğlu and Debik 2006; Primo *et al* 2008) Ayrıca çözelti ortamı asidik ise fazla Fe^{+2} konsantrasyonu, Eşitlik (4.1) gereği H_2O_2 'nin suya dönüşmesiyle sonuçlanan ek bir reaksiyon meydana gelmektedir (Neyens and Baeyens 2003).



Denemeler sonucunda 75 mgL^{-1} ve 100 mgL^{-1} konsantrasyonlarda renk ve KOİ giderme verimleri hemen hemen aynı olduğundan dolayı işletme maliyeti açısından optimum Fe^{+2} dozajı 75 mgL^{-1} olarak belirlenmiştir.



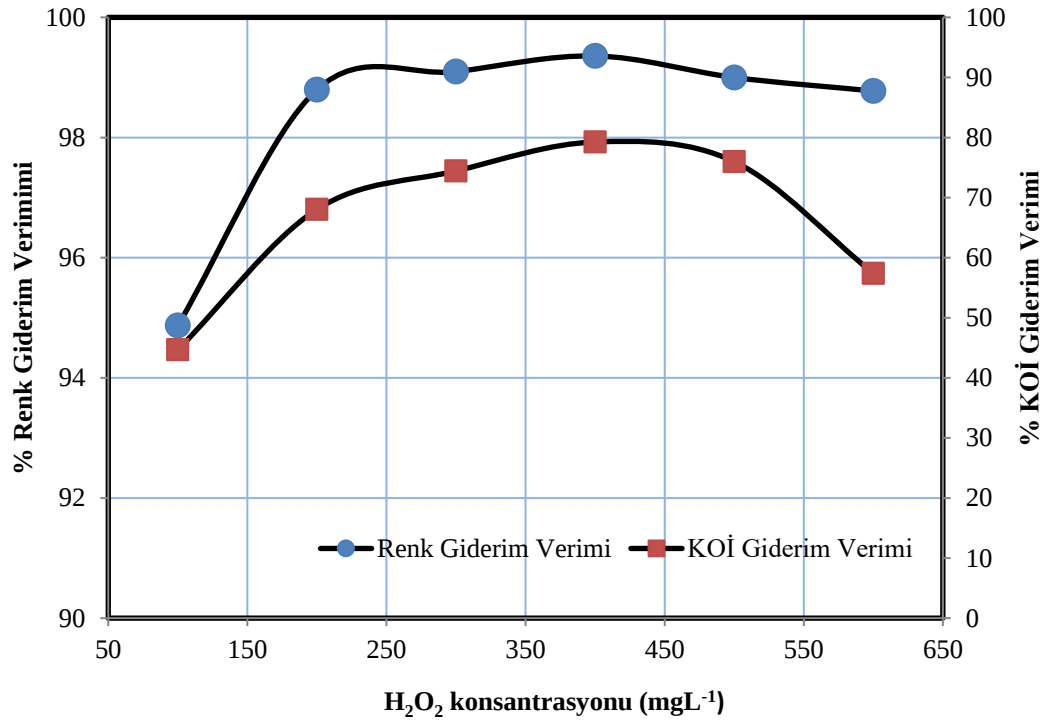
Şekil 4.1. Fenton oksidasyonunda Fe^{+2} konsantrasyonunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi
($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ dak.}$)

Fenton oksidasyon prosesinde önemli parametrelerden birisi de H_2O_2 konsantrasyonudur. Fenton oksidasyon proseslerinde optimum H_2O_2 konsantrasyonun değerinin belirlenmesi prosesin arıtma verimi açısından önemli olduğu kadar H_2O_2 'in maliyetinden dolayı prosesin uygulanabilirliği açısından da önem taşımaktadır. Fenton reaksiyonlarında hidrojen peroksit hidroksil radikallerinin üretim kaynağı olarak çok önemli rol oynamaktadır. (Harber and Weiss 1934).

Fenton prosesinde en uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi amacıyla; $C_0 = 200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2} = 75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ ve $T = 25^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak, $100\text{-}600 \text{ mgL}^{-1}$ arasında H_2O_2 dozajlarına göre denemeler yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Şekil 4.2 incelendiğinde, 30 dk'lık reaksiyon süresi sonunda H_2O_2 konsantrasyonunun 100 mgL^{-1} den 400 mgL^{-1} ye kadar artışı hem renk hem de KOİ giderim verimlerinde artışa sebep olduğu gözlenmektedir. H_2O_2 konsantrasyonu 100 mgL^{-1} den 400 mgL^{-1} ye artırılması ile renk giderim verimleri %94.8'den %99.3'e, KOİ giderim verimleri ise %44.6'dan %79.2'ye çıkmıştır. 400 mgL^{-1} den daha yüksek konsantrasyonlarda H_2O_2 dozlamalarında ise hem renk hem de KOİ giderim verimlerinde azalmalar olduğu gözlenmiştir. H_2O_2 konsantrasyonu 400 mgL^{-1} 'den 600 mgL^{-1} ye çıkarılınca renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %98.7, %57.3'e düşmüştür.

Genellikle H_2O_2 dozajındaki artış ile birlikte kirleticilerin parçalanma oranında artışlar gözlenmektedir (Kang and Hwang 2000; Sun *et al* 2009; Fan *et al* 2013; Zhang *et al* 2014). Ancak çalışmalarda H_2O_2 dozajı seçilirken dikkatli olmak gerekir. Hidrojen peroksidin kullanılmayan kısmı Fenton proseslerinde KOİ'nin artmasına sebep olur ve bu yüzden aşırı konsantrasyonda H_2O_2 tavsiye edilmez (Mofrad *et al* 2015). Aynı zamanda H_2O_2 birçok canlı organizma için zararlıdır. H_2O_2 'nin bir diğer olumsuz etkisi de üretilen $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin tıpkı Fe^{+2} konsantrasyonunda olduğu gibi radikal süpürücü etkisidir. Eşitlik (2.13). Bu durum aşırı konsantrasyonlarda H_2O_2 varlığında gözlenir (Bouasla *et al* 2010; Latif *et al* 2015; Ertugay and Acar 2017; Bayhan ve Değermenci 2017). Denemeler sonunda hem giderim verimleri hem de H_2O_2 'nin maliyeti dikkate alınarak optimum H_2O_2 konsantrasyonu 400 mgL^{-1} olarak belirlenmiştir.



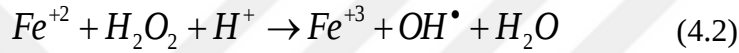
Şekil 4.2. Fenton oksidasyonunda H₂O₂ dozunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi
(C₀=200 mgL⁻¹, Fe⁺²=75 mgL⁻¹, pH=3, T=20°C, t=30 dak.)

pH değeri ve oksidasyon potansiyeli arasındaki ilişkiden dolayı pH değerinin OH[•] radikalının oksidasyon potansiyeli üzerinde belirleyici bir etkisi vardır (E⁰= 2.8 V and E¹⁴= 1.95 V) (Perez-Moya et al 2007). Fenton reaksiyonları sonucu OH[•] radikallerinin oluşabilmesi için Fe⁺² ve H₂O₂ asidik ortamda reaksiyona girmesi gerekir. Dolayısıyla pH değeri arıtım verimini etkileyen OH[•] radikallerinin oluşması açısından önem arz etmektedir. Fenton oksidasyon prosesinde hedef kirlenmeye bakılmaksızın en etkili pH değerleri 2,5-4 dar aralığında olup literatürde genellikle pH 3'te en yüksek arıtım verimleri elde edilmiştir (Swamkar et al 2015).

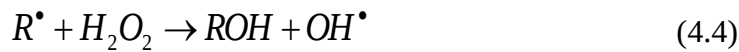
Çalışmalarda RR45 boyar maddesinin Fenton oksidasyon prosesiyle arıtılmasında optimum pH'ın belirlenmesi için beherlere öncelikle C₀ = 200 mgL⁻¹ olacak şekilde stok çözeltiden RR45 eklenmiş, ardından optimum olarak bulunan 75 mgL⁻¹ lik Fe⁺² ve 400 mgL⁻¹ H₂O₂ ilavesi yapılarak pH (2.5-5.0) arasında denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde

edilen sonuçlar Şekil 4.3'te grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.3 incelendiği zaman 30 dk deney süresi sonunda en yüksek giderim verimleri pH 3 te renk için % 99.33; KOİ için % 75.58 olarak gerçekleşmiştir. pH 3'ün altında ve üstünde yapılan denemelerde ise renk ve KOİ giderim verimleri düşmüştür.

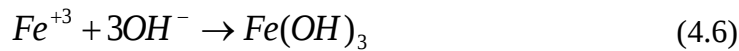
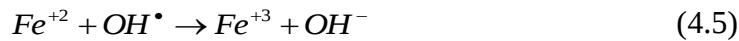
pH 3'ün altında, H₂O₂ ile daha yavaş reaksiyona giren [Fe(H₂O)₆]²⁺, [Fe(H₂O)₆]³⁺, [Fe(H₂O)₅OH]²⁺ kompleks demir türleri olduğu için Eşitlik (2.1 ve 4.2) gerçekleşen reaksiyonlar yavaşlamakta ve bu durumda oksidasyon giderimleri düşmektedir.



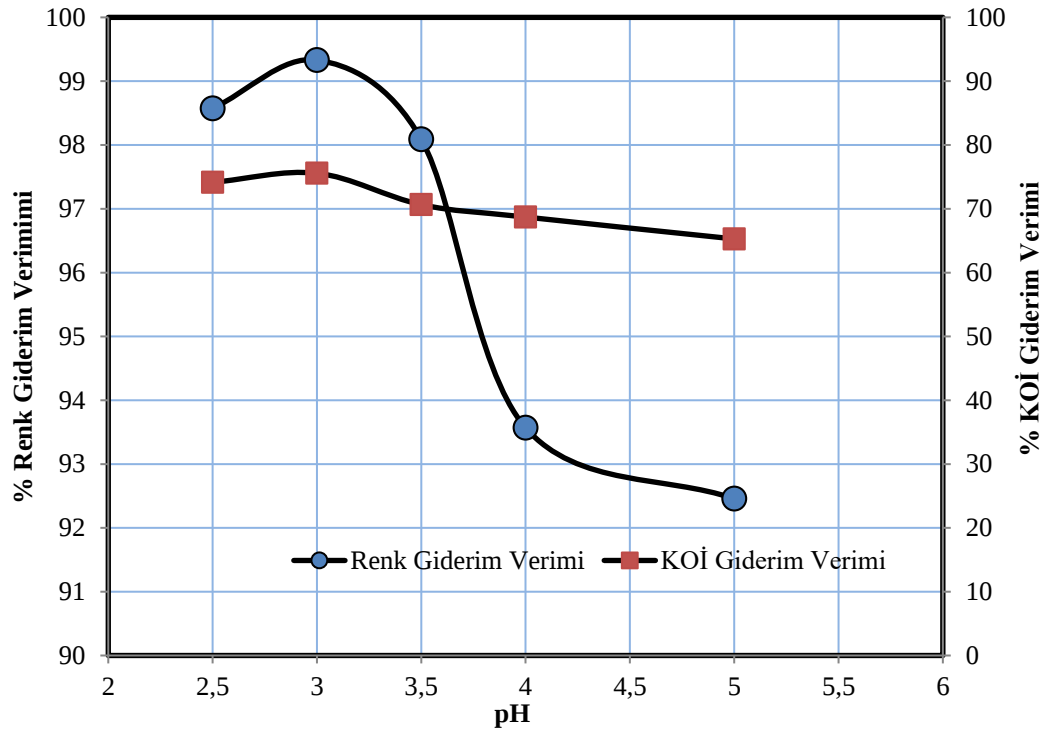
Ayrıca düşük pH şartlarında (pH<3) renk ve KOİ verimlerinin azalmasının nedeni ise ortamdaki aşırı H⁺ iyonu H₂O₂ ile reaksiyona girerek H₂O₂'in kararlılığını artıran ve OH[•] radikalinin üretimini sınırlandıran [H₃O₂]⁺ oksonyum iyonunu oluşturması Eşitlik (4.3) ve Eşitlik (4.4 ve 4.5'te) belirtilen reaksiyonların yavaşlamasına sebep olmaktadır (Perez-Moya et al 2007; Saini et al 2016).



pH=3 ün üzerinde çökelme eğilimindeki Fe(OH)₃ oluşmasından dolayı Eşitlik (4.6) OH[•] radikalinin üretimi azalır.



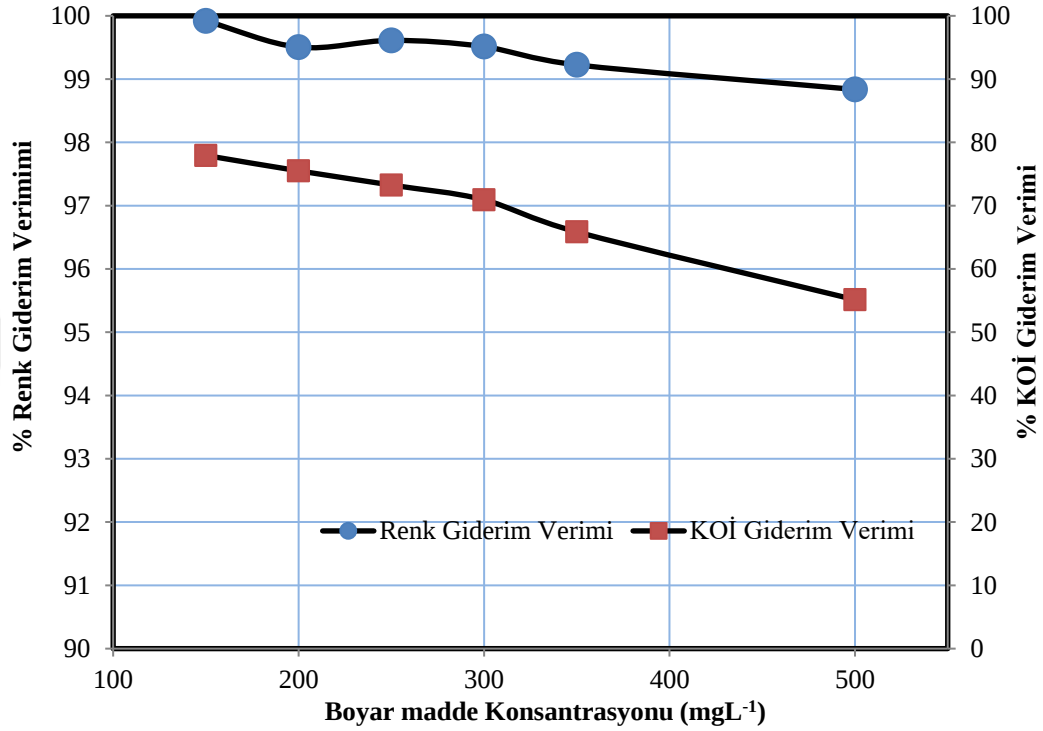
Bu çökelmenin ardından Fe⁺³'den Fe⁺²'nin üretimi durur ve sonra OH[•] radikalinin üretimi azalır (Lunar et al 2000; Ntampeglitis et al 2006). Ayrıca Eşitlik (2.18)'de belirtildiği üzere pH yükseldikçe H₂O₂'in kendi kendine parçalanması hızlanır.



Şekil 4.3. Fenton oksidasyonunda pH'ın renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=400 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=75 \text{ mgL}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ dak}$)

Fenton reaksiyonlarında RR45'in başlangıç konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi 150, 200, 250, 300, 350 ve 500 mgL^{-1} boya konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Denemeler $\text{pH}=3$, $\text{H}_2\text{O}_2=400 \text{ mgL}^{-1}$, $t=30 \text{ dk}$ ve $\text{Fe}^{+2}=75 \text{ mgL}^{-1}$ şartlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.4'te grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.4'ten de görüldüğü gibi başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça hem renk giderim verimleri hem de KOİ giderim verimleri azalmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun 150 mgL^{-1} 'den 500 mgL^{-1} 'ye çıkarılmasıyla renk giderim verimleri sırasıyla %99,91'den %98,83'e, KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %77,9'dan %55,1'e düşmüştür. Bunun nedeni başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça boya moleküllerinin sayısında artar. Bu durumda ortamda Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları değişmediği için $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin sayısında herhangi bir değişiklik olmaz. Artan boya molekülleri karşısında daha az $\text{OH}^\bullet$ radikali olacağı için giderme verimlerinde azalmalar gözlenmiştir. Benzer durum literatürdeki bir çok çalışmada da

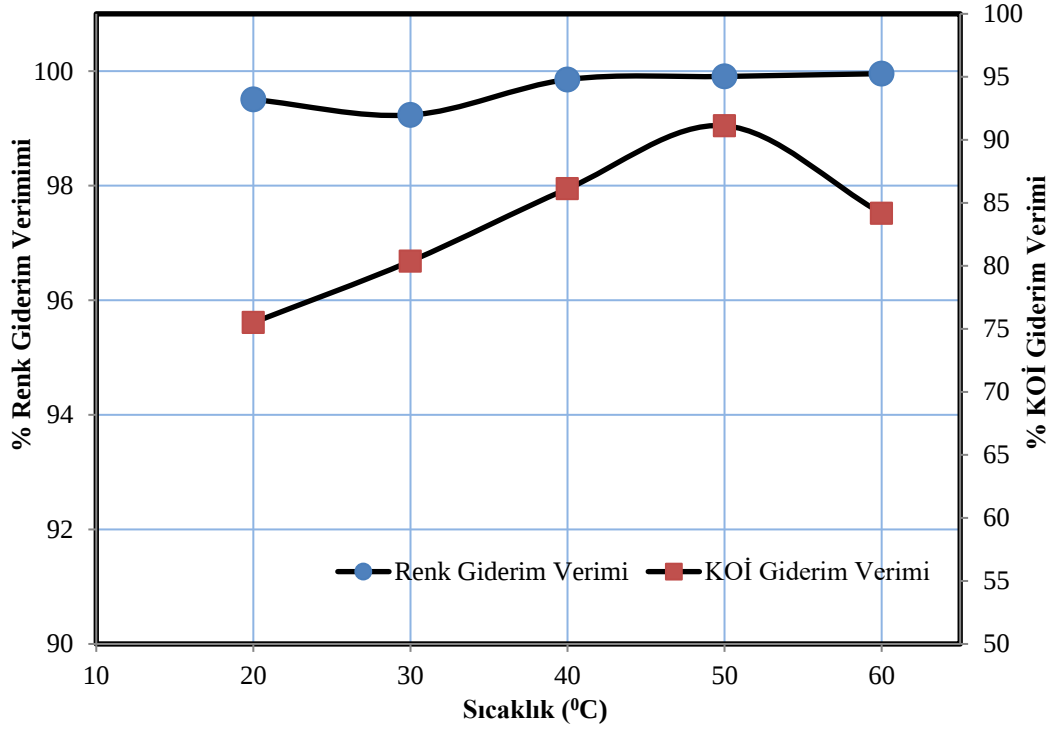
görülmektedir (Tang and Chen 1996; Lin and Lo 1997; Lin *et all* 1999; Tarr 2003; Sun *et all* 2009).



Şekil 4.4. Fenton oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi
(H₂O₂=400 mgL⁻¹, Fe⁺²=75 mgL⁻¹, pH=3, T=20°C, t=30 dak.)

Sıcaklık H₂O₂ ve Fe⁺² arasındaki reaksiyonları etkiler (Babuponnusami and Muthukumar 2012). RR45'in Fenton reaksiyonlarında sıcaklığın etkisini araştırmak için C₀=200 mgL⁻¹ RR45 konsantrasyonu, H₂O₂=400 mgL⁻¹, Fe⁺²=75 mgL⁻¹, pH=3, t=30 dk ve sıcaklık 20-60 °C aralıklarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.5'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.5'ten de görüldüğü gibi tüm sıcaklık denemelerinde renk giderimlerinde %100'e yakın verim elde edilmişken sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye kadar artmasıyla KOİ giderim verimleri sırasıyla % 75.50'den % 91.11'e yükselmiş 60 °C'de ise % 84.17'e azalmıştır. Sıcaklık artışı ile verimlerin artmasının nedeni yüksek sıcaklıklarda hem Fenton reaksiyonlarının hızlanması hem de OH• radikallerinin daha fazla oluşmasıdır (Kitis *et all* 1999). 60 °C'deki düşüşün sebebi yüksek sıcaklıklarda H₂O₂ eşitlik 2.18 gereği ayrışması (Li *et al.* 2012) ve buharlaşmadan

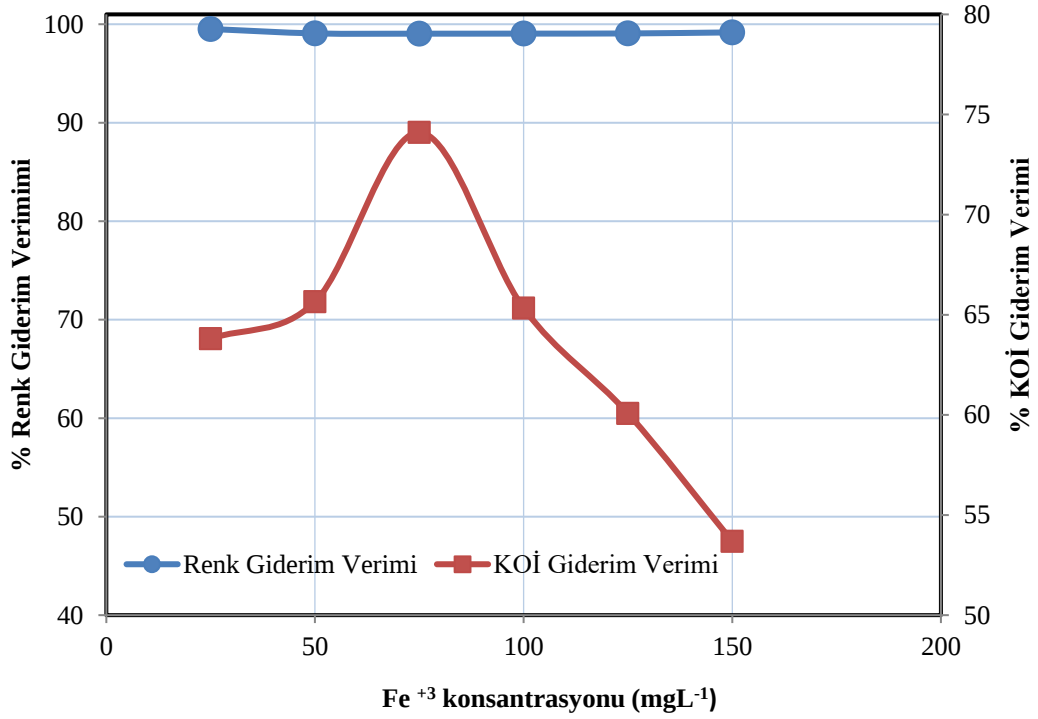
kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Singh and Tang 2013; Bayhan ve Değermenci 2017).



Şekil 4.5. Fenton oksidasyonunda sıcaklığın renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=400 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $t=30 \text{ dak.}$)

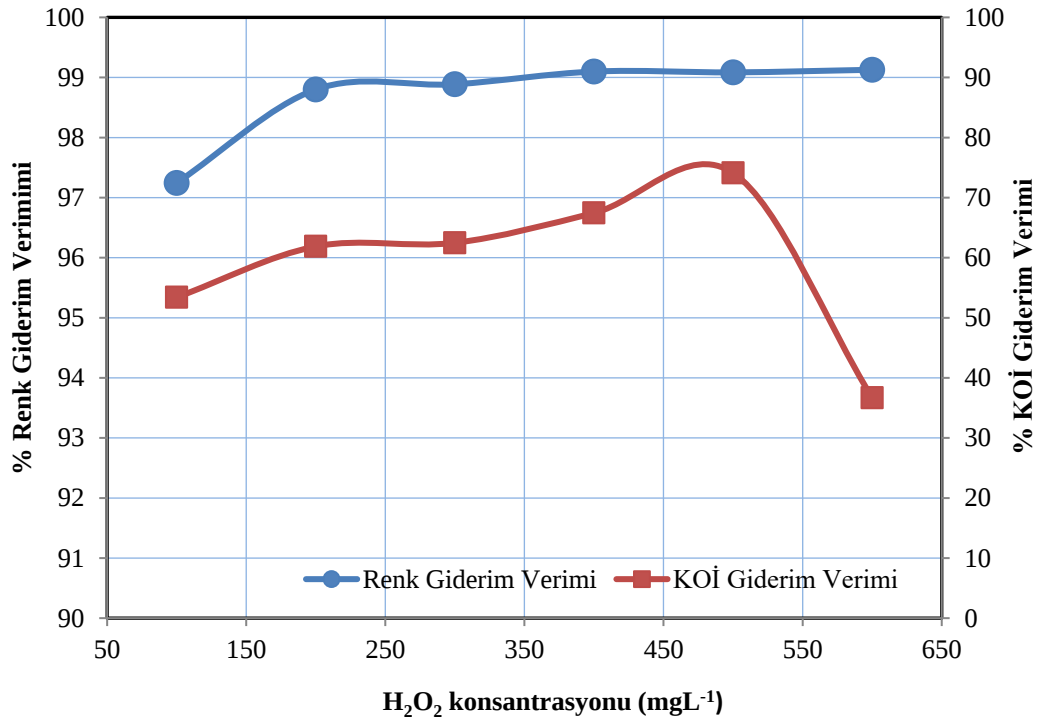
4.2. Fenton-benzeri Denemeleri

RR45'in Fenton-benzeri oksidasyonunun denemelerinde $+3$ değerlikli demir kullanılmıştır. Optimum Fe^{+3} miktarını belirlemek için Fenton denemelerinde olduğu gibi H_2O_2 miktarı 500 mgL^{-1} 'ye, $\text{pH} = 3$ 'e, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ise 200 mgL^{-1} 'ye sabitlenmiştir. 25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mgL^{-1} Fe^{+3} miktarları denenmiştir. Şekil 4.6'dan da görüldüğü gibi en yüksek giderim verimi renk ve KOİ'de sırasıyla %99, %74.1 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla bu verimlerin elde edildiği miktar olan 75 mgL^{-1} optimum Fe^{+3} dozajı olarak kabul edilmiştir.



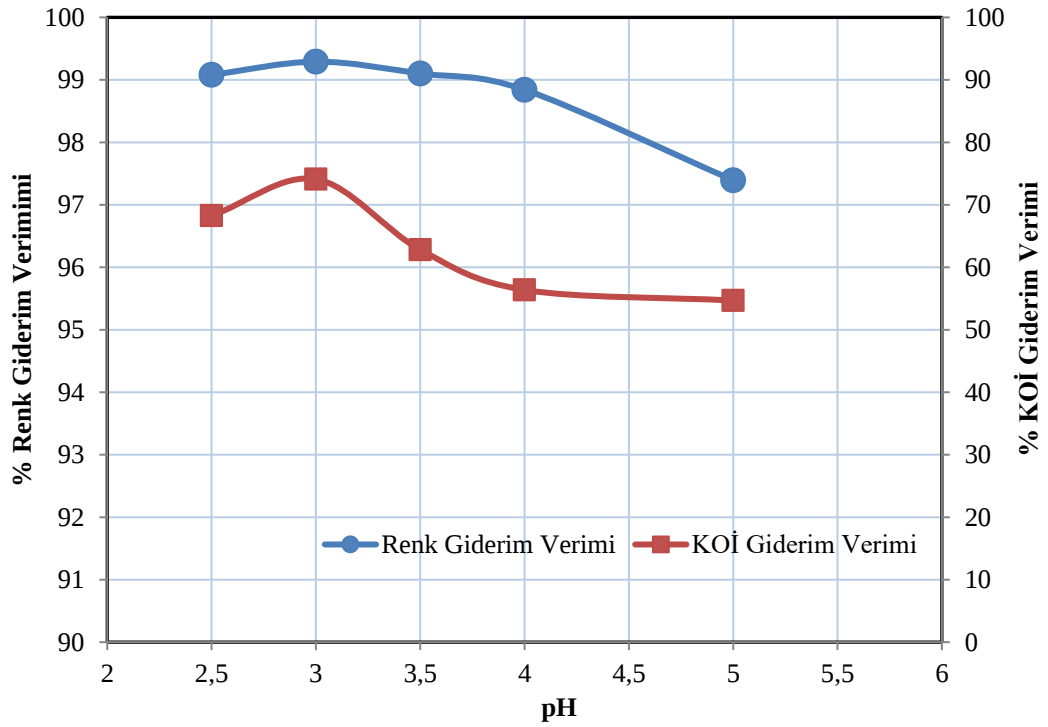
Şekil 4.6. Fenton-benzeri oksidasyonda Fe³⁺ konsantrasyonunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi
(C₀=200 mgL⁻¹, H₂O₂=500 mgL⁻¹, pH=3, T=20°C, t=30 dak.)

Fenton-benzeri oksidasyonda H₂O₂ nin giderim verimi üzerindeki etkisini belirleyebilmek için 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mgL⁻¹ değerlerinde denemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7’de grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.7 incelendiği zaman seçilen değerlerin tamamında neredeyse %100’e yakın renk giderim verimleri elde edilmiş, KOİ giderim verimleri ise 500 mgL⁻¹ ye kadar artmış, 600 mgL⁻¹ de düşmüştür. Bunun sebebi düşük konsantrasyonunda H₂O₂ hızlı tükeneceğinden dolayı kirleticilerin bertarafı için yeteri kadar ortamda OH• radikali bulunmaz. Sonuç olarak H₂O₂ dozajı arttıkça OH• radikali miktarıda artmış olur ve giderim veriminde yükseliş olur. Eğer ortama gereğinden çok H₂O₂ ilave edilirse denklem 2.9-2.10’dan görüldüğü üzere OH• radikalleri süpürücü etkisi görür (Wu *et al* 2015).



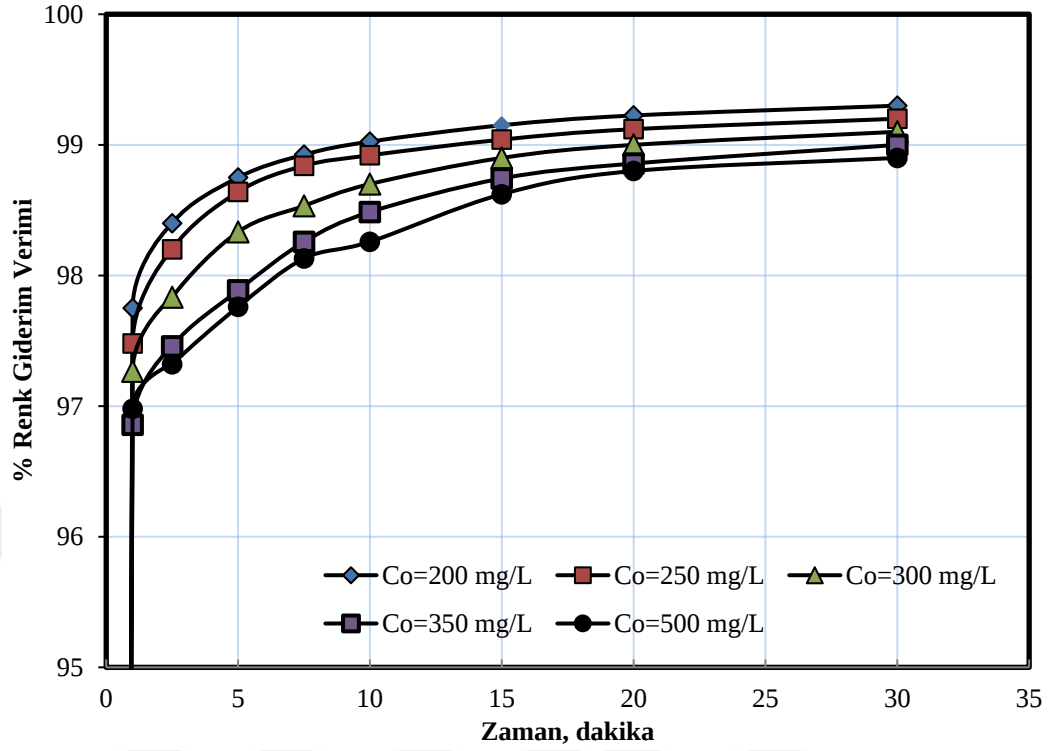
Şekil 4.7. Fenton-benzeri oksidasyonunda H₂O₂ dozunun renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi
(C₀=200 mgL⁻¹, Fe⁺³=75 mgL⁻¹, pH=3, T=20°C, t=30 dak.)

RR45'in Fenton-benzeri oksidasyonlarında pH'ın verim üzerindeki etkisini belirlemek için pH 2.5, 3, 3.5, 4 ve 5 değerlerinde çalışılmıştır. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar en yüksek renk ve KOİ giderim verimine pH 3'te rastlanmıştır. pH 3'ün alt ve üstündeki değerlerde şekil 4.8'den de görüldüğü gibi giderim verimleri düşmüş, optimum renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %99.2 ve %74.1 olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla optimum pH değeri 3 olarak seçilmiştir. Bu sonuç literatürle benzerlik göstermektedir (Dorrajı et al 2015).



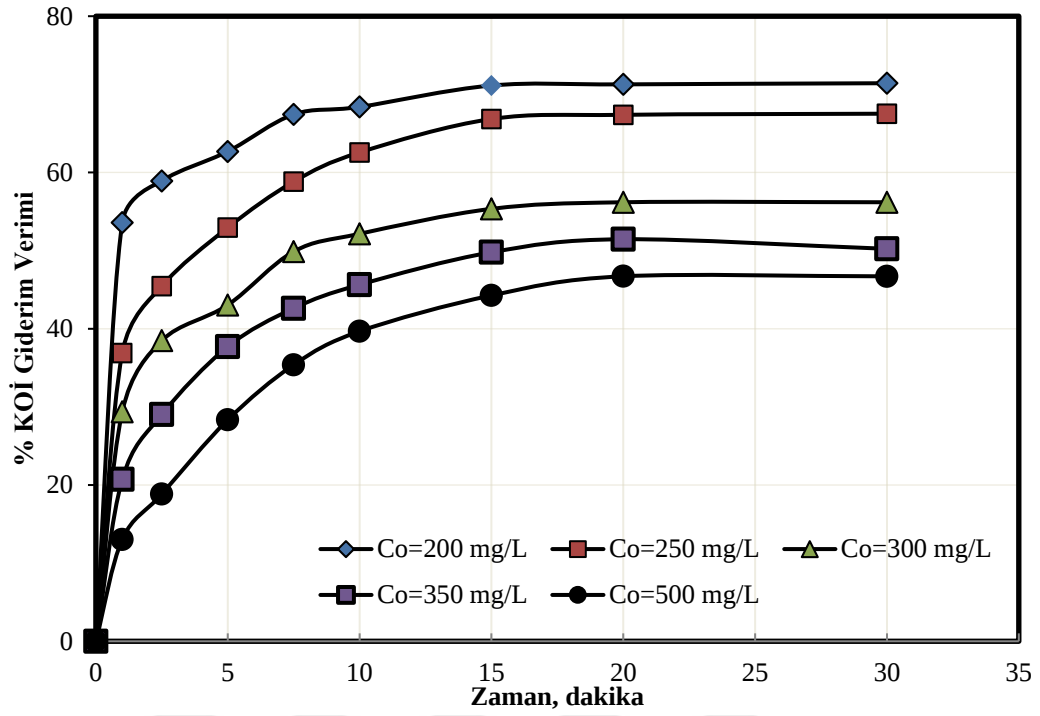
Şekil 4.8. Fenton-benzeri oksidasyonunda pH'ın renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkisi
($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{+3}=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500 \text{ mgL}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ dak.}$)

Fenton-benzeri oksidasyon çalışmalarında başlangıç boyar madde konsantrasyonunun giderim verimleri üzerindeki etkisini araştırmak için 200, 250, 300, 350 ve 500 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi seçilen tüm değerlerde renk giderim verimleri neredeyse %100'e yaklaşmıştır. Boyar madde konsantrasyonunun artırılması ile Fenton-benzeri oksidasyon süresinde bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Yüksek boyar madde konsantrasyonlarında bile renk giderimi açısından çok iyi verim elde edilmiştir.



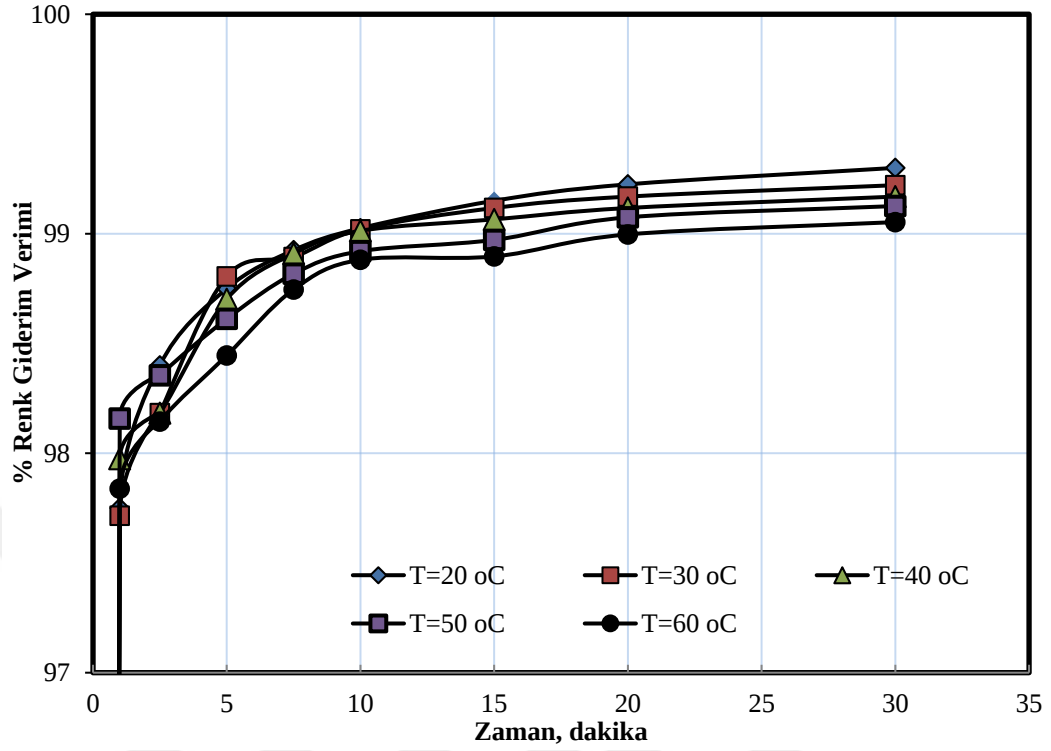
Şekil 4.9. Fenton-benzeri oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi
($\text{Fe}^{+3}=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ dak.}$)

Fakat renk giderim verimlerinin çok yüksek olması boyar maddenin tamamen giderilmesi anlamına gelmez. KOİ gideriminde bakmak gerekir. Renk gideriminde olduğu gibi aynı boyar madde konsantrasyonlarında, konsantrasyon arttıkça giderim verimi azalmıştır. Yani ortamda kalan KOİ miktarı artmıştır. Konsantrasyon 200 mgL^{-1} den 500 mgL^{-1} ye çıkarılınca KOİ giderim verimleri %71.4'den %46.7'ye düşmüştür (Şekil 4.10).



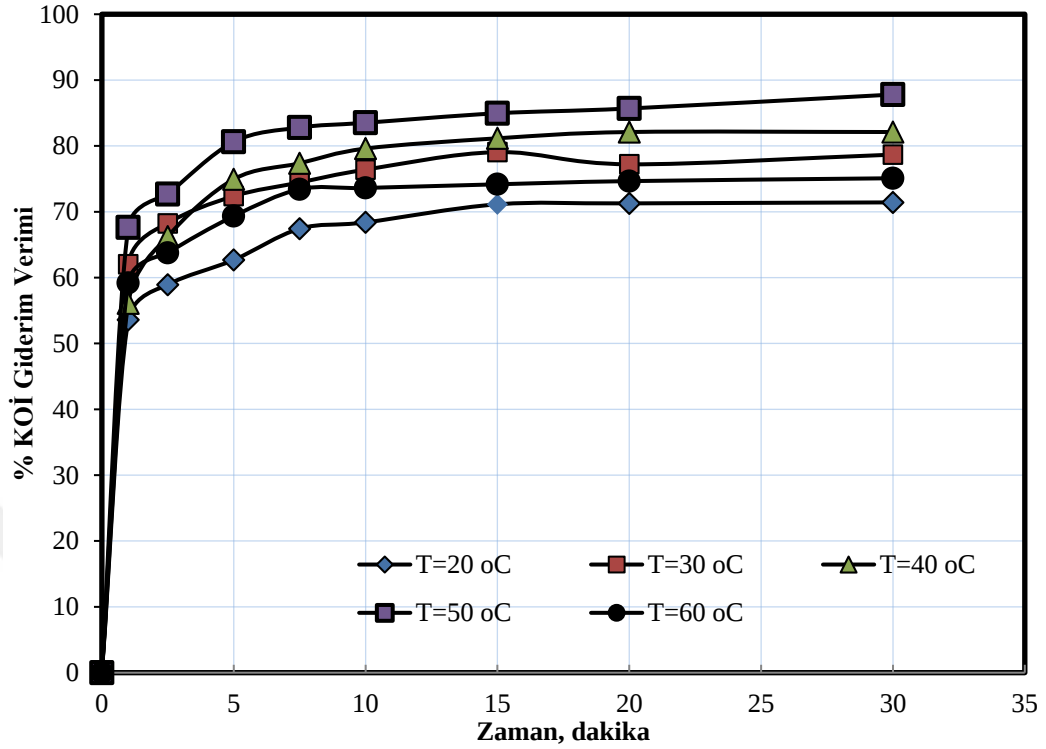
Şekil 4.10. Fenton-benzeri oksidasyonunda başlangıç boyar madde konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi
($\text{Fe}^{+3}=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ dak.}$)

Fenton-benzeri oksidasyon proseslerinin önemli bir parametresi olan sıcaklığın RR45 boyar maddesinin renk giderim verimleri üzerindeki etkisini araştırmak için $\text{pH}=3$ 'te 200 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonunda 20, 30, 40, 50 ve 60°C 'de denemeler yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi tüm sıcaklık değerlerinde %98'in üzerinde renk giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın renk giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{+3}=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $t=30 \text{ dak.}$)

Sıcaklık değerlerinin KOİ verimleri üzerindeki etkisi ise şekil 4.12’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi 20°C’den 50°C’ye kadar KOİ giderim verimleri; %74.1, %78.6, %82.1, %87.6 şeklinde artmıştır. 60°C’de ise %75.0’a gerilemiştir. Yüksek sıcaklıkta yüksek giderim verimlerinin nedeni H_2O_2 ’nin daha aktif olmasından kaynaklanmaktadır. Yani aktifliğin artması daha küçük ve daha az zararlı bileşiklerin bile parçalanmasına neden olur (Abdullah and Jamalluddin 2016).



Şekil 4.12. Fenton-benzeri oksidasyonunda sıcaklığın KOİ giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{+3}=75 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $t=30 \text{ dak.}$)

Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonlarının yapılan tüm denemelerinde sadece sıcaklığın 50°C ve 60°C 'de çökelme gözlenmiş, diğerlerinde gözlenmemiştir.

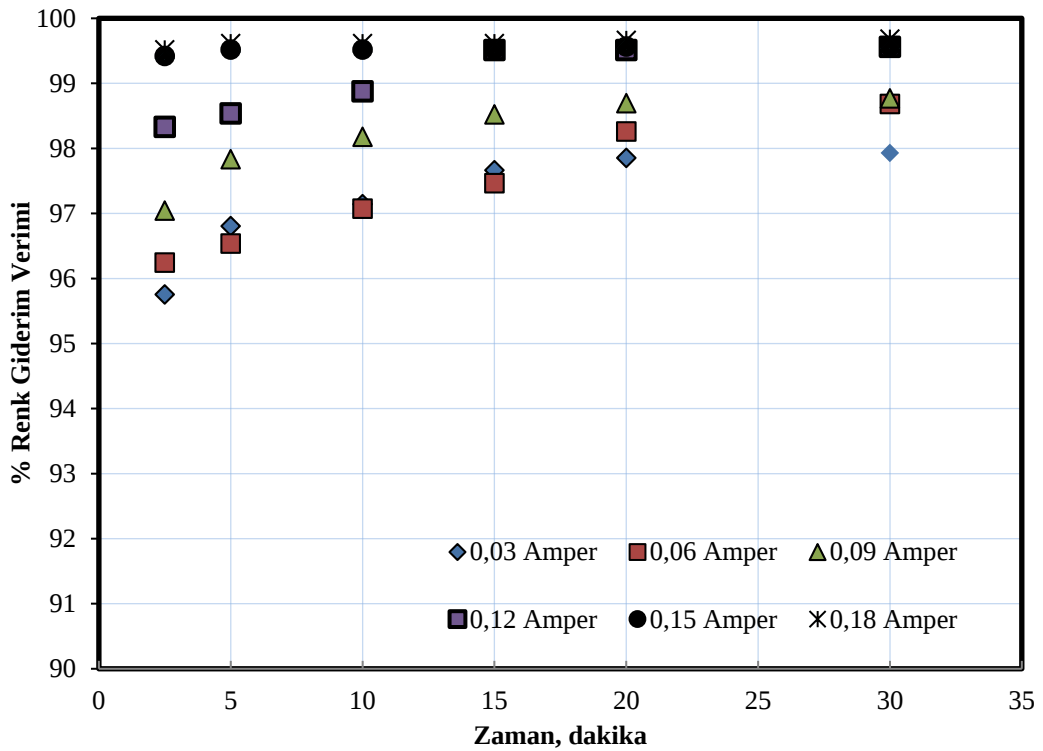
4.3. Elektro-Fenton Denemeleri

RR45 boyar maddesinin Elektro-Fenton prosesleri ile renk ve KOİ giderim verimlerine göre optimum şartları belirleyebilmek için akım şiddeti, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, H_2O_2 ve pH parametrelerine bakılmıştır. Reaktör içerisine demir elektrotlar yerleştirildikten sonra sentetik atıksu numunesi koyulmuş, pH ve akım şiddeti ayarlaması yapılmıştır. Daha sonra dışarıdan peroksit ilave edilerek denemeler başlatılmıştır.

Elektro-Fenton prosesinde elektrotlara uygulanan akım şiddeti değeri en etkili işletme parametrelerinden birisidir. Enerji tüketiminden kaynaklanan maliyetin artmaması için

sistemde kullanılacak akım şiddeti değerinin iyi tespit edilmesi gerekmektedir. Elektrotlara gerekenden fazla akım şiddeti uygulandığında enerji maliyet artışı oluşturabileceği gibi prosesteki çamur oluşum hızı da artacaktır.

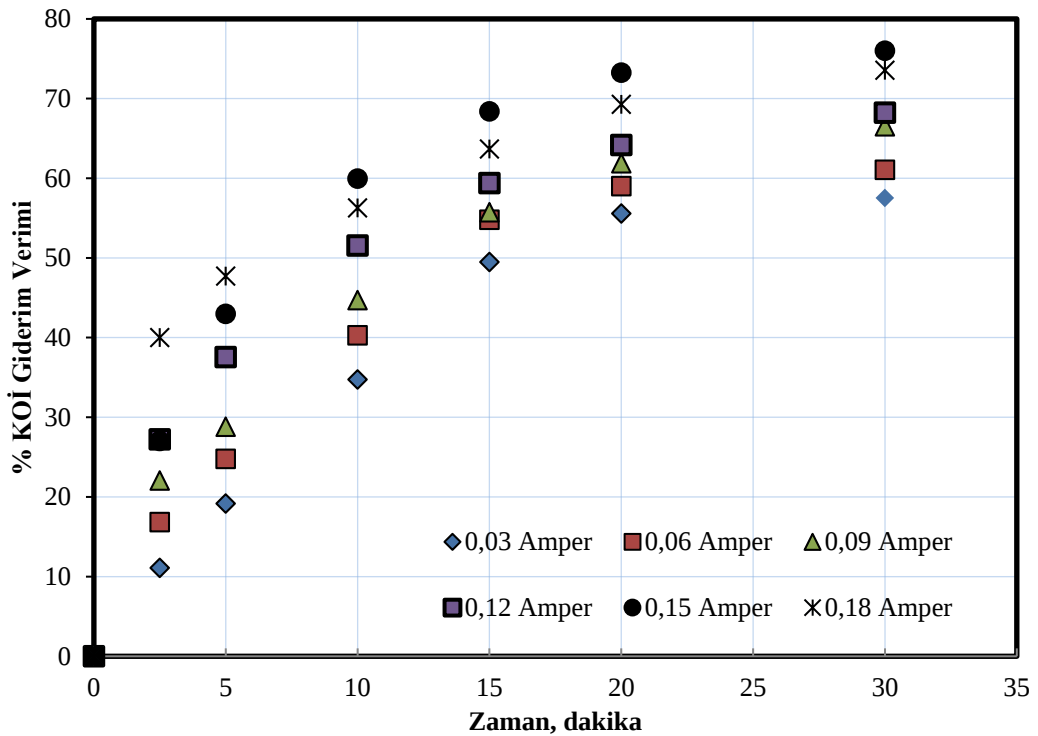
Boyar madde giderim verimlerini belirleyebilmek için ilk olarak akım şiddeti denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde pH değeri 3, H_2O_2 500 mgL^{-1} , karıştırma hızı 200 dev/dak ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu 200 mgL^{-1} ye sabitlenerek 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15 ve 0.18 Amper akım şiddeti değerleri denenmiştir. Başlangıç akım şiddeti değerleri belirlenirken Fenton oksidasyon prosesiyle karşılaştırma yapabilmek için Faraday kanunlarından yararlanılarak eşitlik 2.1 gereğince Fenton oksidasyon prosesindeki Fe^{+2} değerlere karşılık gelen teorik olarak çözünen demir miktarları hesaplanarak deneysel akım şiddeti değerleri belirlenmiştir. Deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.13 ve 4.14’de grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi renk giderim verimleri tüm akım şiddeti denemelerinde %96’nın üzerinde seyretmiştir.



Şekil 4.13. Elektro-Fenton prosesinde akım şiddetinin renk giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{KH}=200 \text{ dev/dk}$, $\text{H}_2\text{O}_2=500 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $t=30 \text{ dak.}$)

KOI giderim verimlerinde ise Şekil 4.14'den görüldüğü üzere 0.03-0.15 amper aralığında artış gözlenirken, akım 0.18 ampere çıkarıldığında ise KOİ giderim veriminde %1.3 azalma gözlemlenmiştir. Akım şiddetindeki artışla birlikte giderim verimlerindeki artış ortamdaki Fenton reaksiyonlarına bağlıdır. Yüksek akım şiddeti değerlerinde reaktör içerisinde demirin anodik çözünmesinin artması sonucunda, Fenton oksidasyonu için gerekli olan Fe^{+2} 'nin reaktöre girişi hızlandırılmış ve daha fazla Fe^{+2} , hidrojen peroksitle tepkimeye girerek $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin daha fazla oluşmasına sebep olmuştur. Çok yüksek akım şiddeti değerlerinde ise reaktör içerisinde oluşacak yüksek konsantrasyonlarda Fe^{+2} , Fenton prosesinde olduğu gibi eşitlik (2.2) gereğince radikal süpürücü etkisi gösterip giderim verimlerinde azalmaya sebep olmuştur (Malakootian and Moridi 2017).

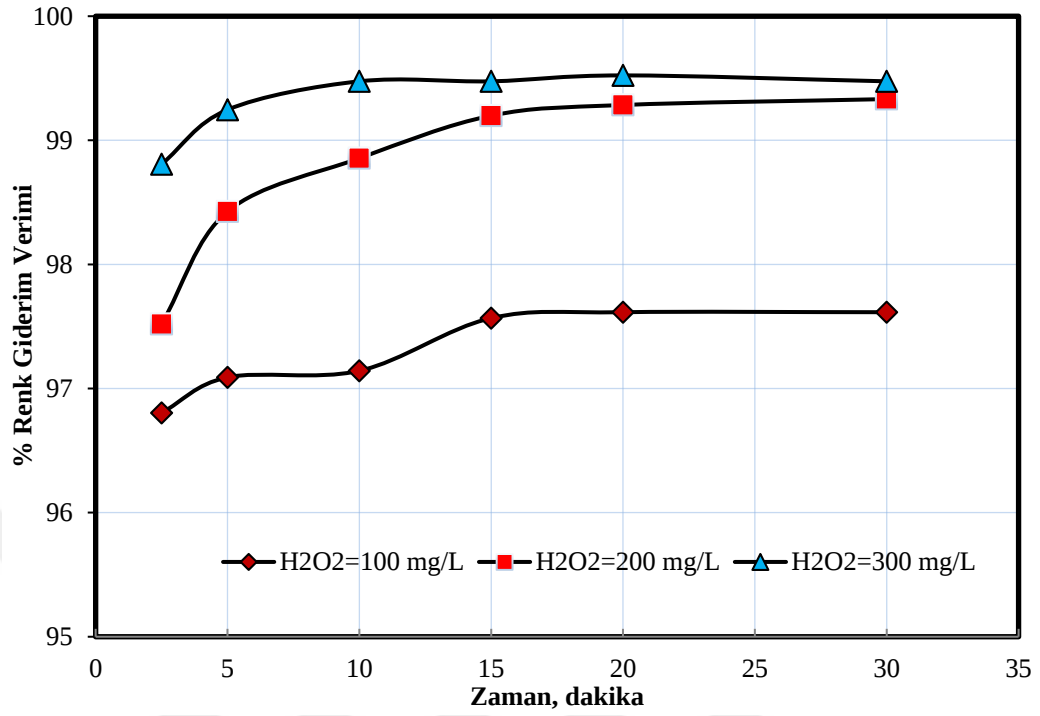
Denemelerde en yüksek renk ve KOİ giderim verimleri 0.15 amperde sırasıyla %99.7 ve %72.3 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle sistemin hem enerji tüketimi göz önüne alınıp hemde renk ve KOİ giderim verimlerine bakılarak optimum akım şiddeti değeri 0.15 A olarak belirlenmiştir.



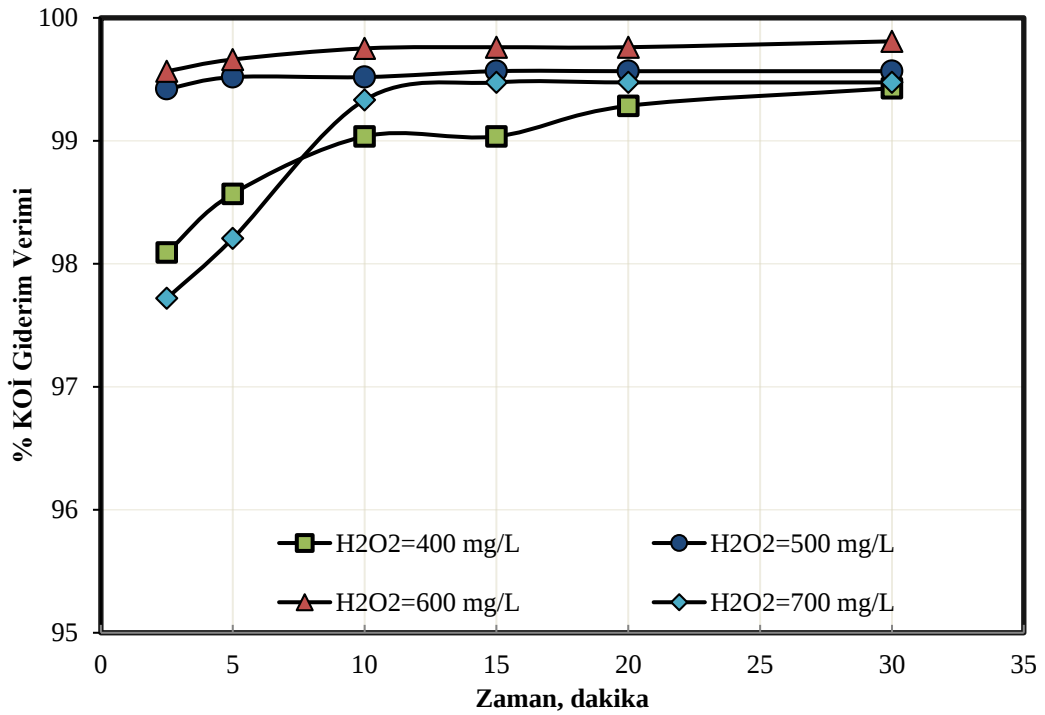
Şekil 4.14. Elektro-Fenton prosesinde akım şiddetinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{KH}= 200 \text{ dev/dak}$, $\text{H}_2\text{O}_2=600 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $t=30 \text{ dak.}$)

Fenton reaksiyonlarının H_2O_2 ve Fe iyonları arasında gerçekleşen reaksiyonlar olması H_2O_2 dozajının giderim verimindeki önemini ortaya koyar. Bu çalışmalarda hidrojen peroksitin giderim verimleri üzerindeki etkisini araştırmak üzere 100, 200, 300, 400, 500, 600 ve 700 mgL^{-1} H_2O_2 konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmıştır. H_2O_2 konsantrasyonunun renk ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisi sırasıyla Şekil 4.15a-4.15b ve Şekil 4.16a-4.16b’de grafiksel olarak verilmiştir. Şekil 4.15a-4.15b ve Şekil 4.16a-4.16b’de görüldüğü gibi H_2O_2 miktarı 100 mgL^{-1} den 600 mgL^{-1} ye çıkarken hem renk hem de KOİ giderim verimlerinde artış gözlenmiş, H_2O_2 konsantrasyonu 600 mgL^{-1} den 700 mgL^{-1} ye çıktığında ise renk ve KOİ giderim verimlerinde azalmalar gözlenmiştir. En yüksek renk ve KOİ giderim verimleri 600 mgL^{-1} H_2O_2 konsantrasyonunda sırasıyla %99.8 ve %82.8’e ulaşmıştır. Teorik olarak hidrojen peroksit aktif $OH^\bullet$ radikalinin üretim kaynağıdır ve hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça $OH^\bullet$ radikallerinin üretiminde artışa sebep olacaktır. Fakat aşırı konsantrasyonlarda H_2O_2 ’nin eşitlik (4.6-4.8) gereğince radikal süpürücü gibi davranarak, ortamdaki üretilen $OH^\bullet$ radikalleriyle tepkimeye girip daha düşük oksidasyon kapasitesine sahip hidroperoksil ($HO_2^\bullet$) radikallerini oluşturup $OH^\bullet$ radikallerinin tüketilmesine ve dolayısıyla renk ve KOİ giderim verimlerinin azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Benzer eğilim literatür tarafında da desteklenmektedir (Pérez-Moya et al 2007; Zhang et al 2007; Altıkat 2012). Çalışmalarda optimum H_2O_2 konsantrasyonu 600 mgL^{-1} olarak seçilmiştir.

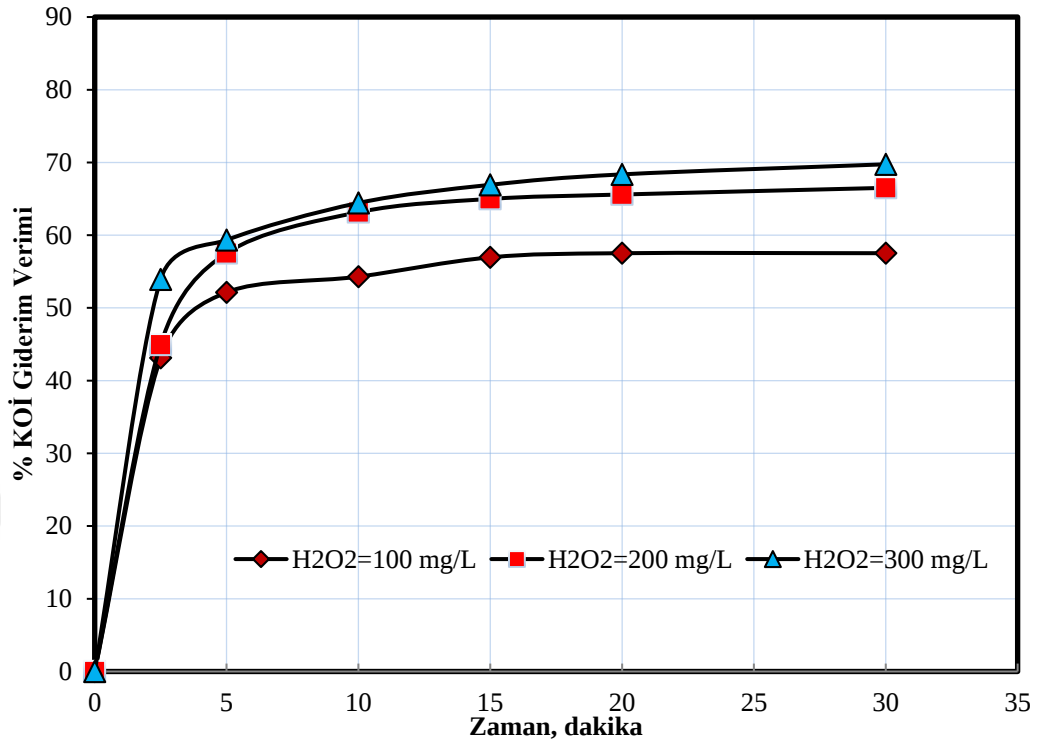




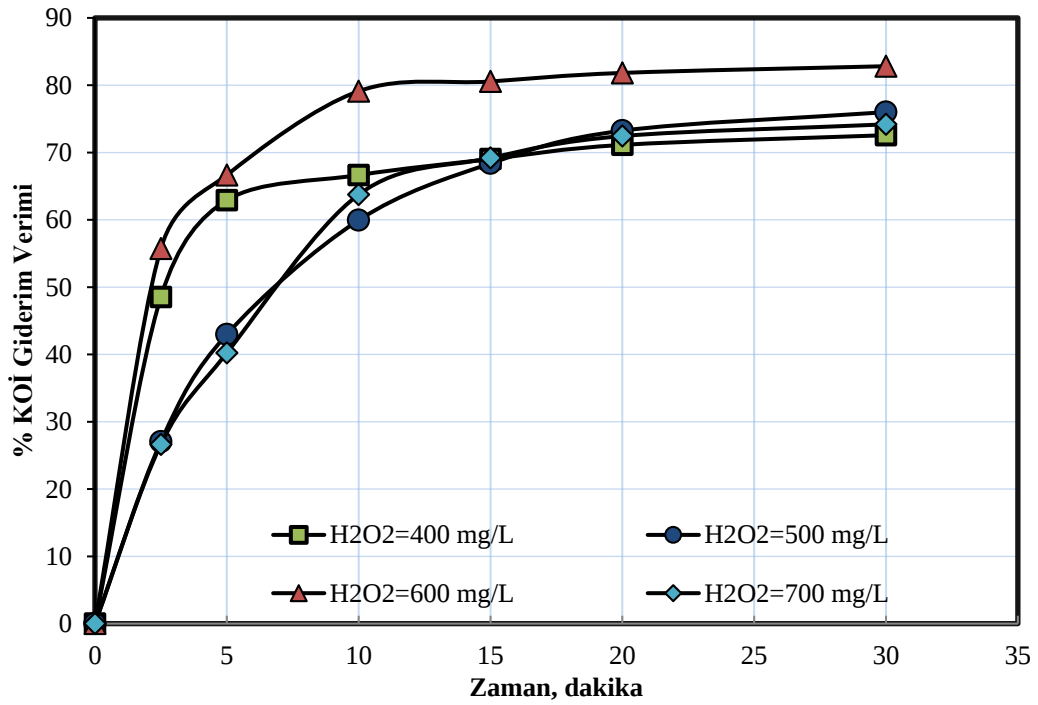
Şekil 4.15a. Elektro-Fenton prosesinde H_2O_2 konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mg/L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, Akım=0.15 amper, $t=30 \text{ dak.}$)



Şekil 4.15b. Elektro-Fenton prosesinde H_2O_2 konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mg/L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, Akım=0.15 amper, $t=30 \text{ dak.}$)



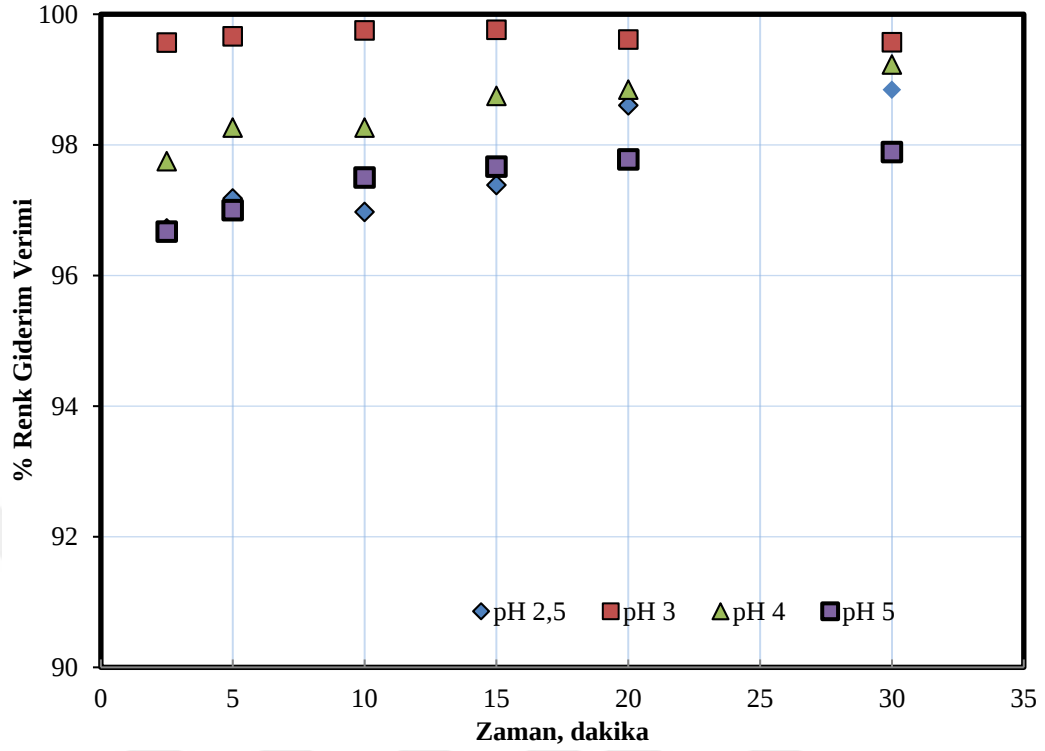
Şekil 4.16a. Elektro-Fenton prosesinde H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mg/L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, Akım=0.15 amper, $t=30 \text{ dak.}$)



Şekil 4.16b. Elektro-Fenton prosesinde H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mg/L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, Akım=0.15 amper, $t=30 \text{ dak.}$)

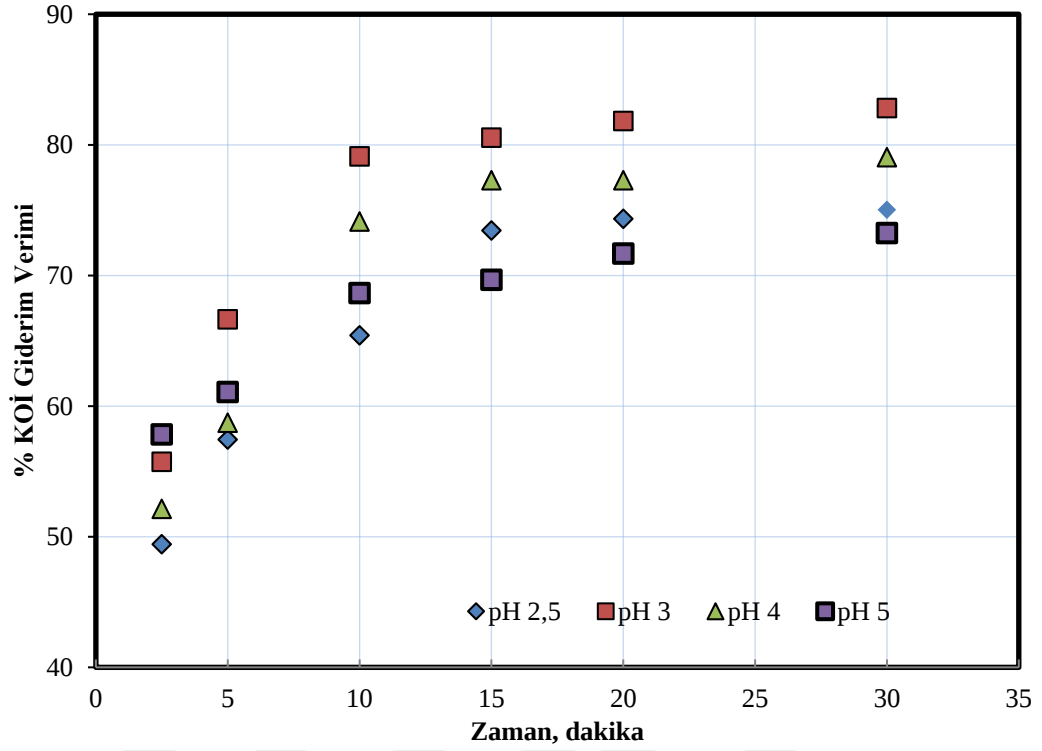
Çözelti pH'sı Fenton oksidasyon prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar üzerinde etkili olduğu için prosesin arıtım verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Bu çalışmada pH'ın RR45 boyar maddesinin giderimi üzerindeki etkisini tespit edebilmek için 2.5-5 aralığındaki değerlerde çalışılmıştır. Denemeler süresince akım şiddeti 0,15 A'de, karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık 25 ± 1 °C' de sabit tutulmuştur, Denemelerde H_2O_2 konsantrasyonu olarak optimum olarak bulunan 600 mgL^{-1} H_2O_2 kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen renk ve KOİ giderim verimlerinin çözelti başlangıç pH'sı ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.17 ve 4.18'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.17 incelendiği zaman neredeyse ilk dakikada renk giderim verimi çalışılan bütün pH değerlerinde % 98'e ulaştığı görülmektedir. Şekil 4.18 incelendiği zaman KOİ giderim verimleri 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 2.5 için %75; pH 3 için % 82.8; pH 4 için %79.1; pH 5 için % 73.2 olarak gerçekleşmiştir.

Hidrojen peroksit ve demir reaksiyonundan oluşan Fenton reaksiyonlarında en iyi giderim verimleri çözeltinin asidik olduğu şartlarda meydana gelmekte ve organik bileşikler ile $OH^\bullet$ radikalleri asidik şartlarda hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmektedirler. Çözeltinin çok asitli olduğu ($pH < 3$) durumlarda H_2O_2 iyonları serbest H^+ ile reaksiyona girerek oksonyum ($H_3O_2^+$) iyonlarını oluşturur. H_2O_2 üretim hızı $pH=3$ 'te yüksektir. pH değeri yükseldikçe H_2O_2 'in üretim hızı düşer ve H_2O_2 , H_2O ve O_2 'ye ayrışarak (Eşitlik 2.18) organik kirlilikleri oksitleme özelliğini kaybetmektedir (Do et al 2017).



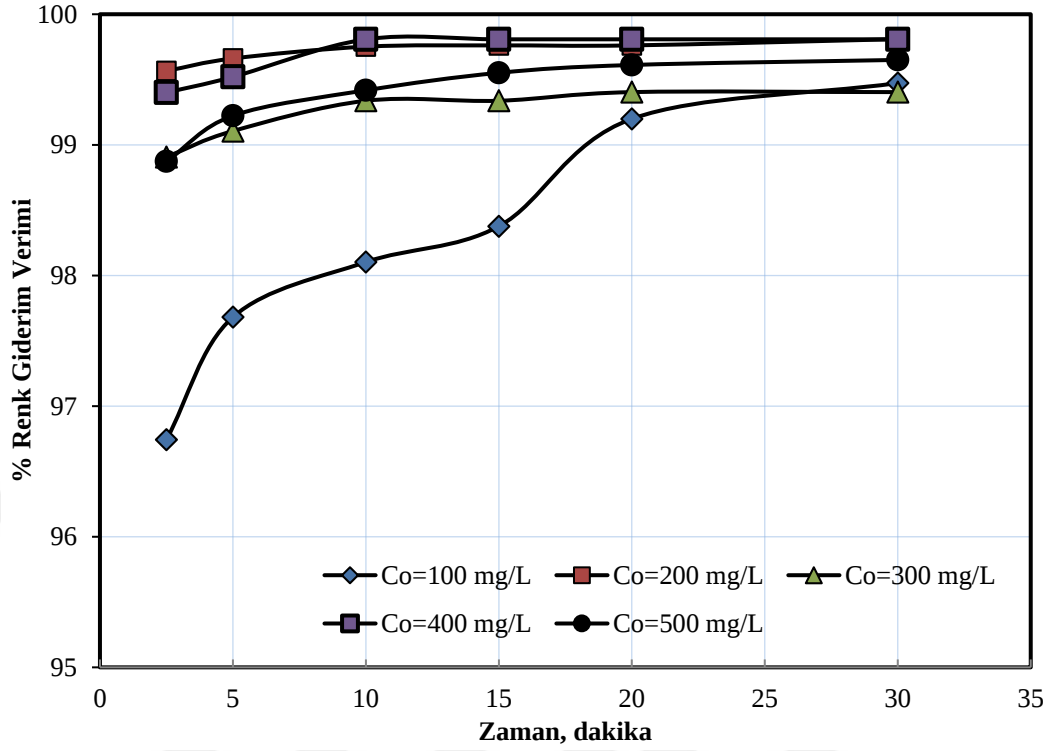
Şekil 4.17. Elektro-Fenton prosesinde pH'ın renk giderim verimi üzerine etkisi
($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=600 \text{ mgL}^{-1}$, Akım=0.15 amper, $t=30 \text{ dak.}$)

Bu nedenle hem renk hem de KOİ giderim verimlerinin en yüksek olduğu pH=3, optimum pH değeri olarak seçilmiştir. Fenton reaksiyonları pH 2.8-3 aralığında maksimum katalitik aktiviteyi gösterir. Sonuç olarak bu aralığın altında olan pH değerlerinde arıtım verimi düşer. pH=3'ten yüksek değerlerde ise eşitlik 2.2'de olduğu gibi Fe^{+2} , $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ile reaksiyona girerek Fe^{+3} 'e yükseltgenir. Yükseltgenen Fe^{+3} ise yine $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ile birleşerek çökelmeye başlar (Akbal and Gümüş 2016).



Şekil 4.18. Elektro-Fenton prosesinde pH'ın KOİ giderim verimi üzerine etkisi ($C_0=200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2=600 \text{ mgL}^{-1}$, Akım=0.15 amper, $t=30 \text{ dak.}$)

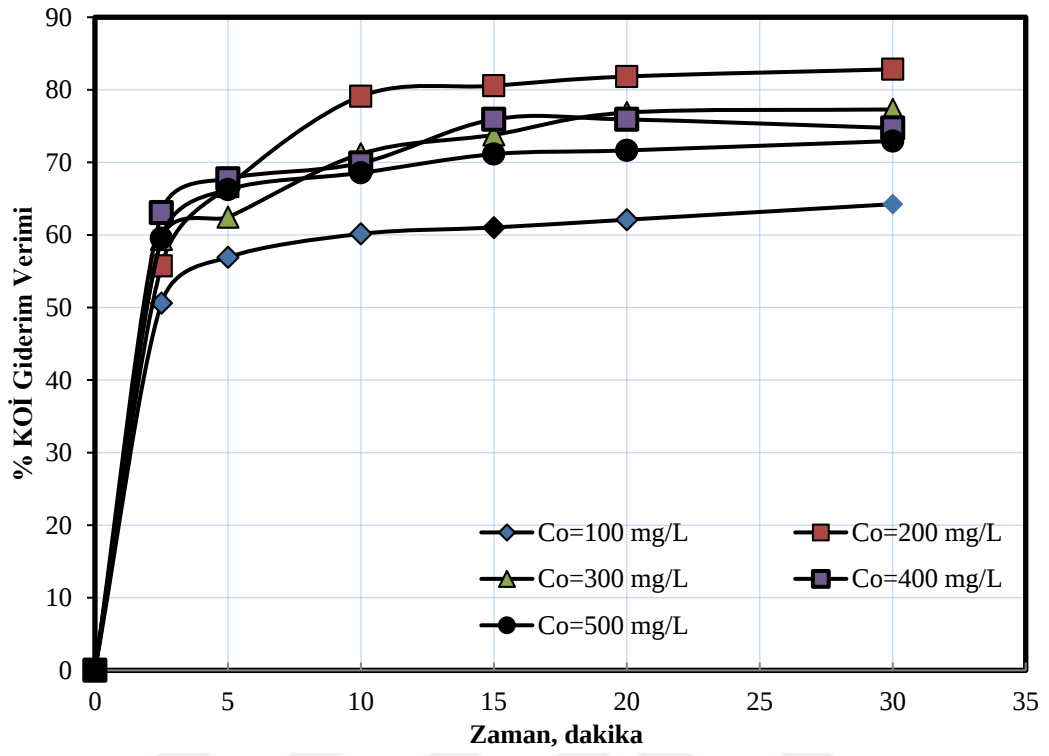
Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk ve KOİ giderim verimlerinin üzerindeki etkisini araştırırken $C_0 = 100, 200, 300, 400$ ve 500 mgL^{-1} konsantrasyonlarda denemeler yapılmıştır. Şekil 4.19 ve 4.20'de giderim verimlerinde 200 mgL^{-1} ye kadar bir artış, bu değerden yüksek konsantrasyonlarda ise giderim verimlerinde azalmalar olduğu görülmektedir. Geride kalan tüm denemelerde sabitlenen 200 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonu optimum boyar madde konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.19. Elektro-Fenton prosesinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderim verimi üzerine etkisi
($H_2O_2=600 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=3$, Akım=0.15 amper, $t=30 \text{ dak.}$)

Şekil 4.19 ve 4.20 incelendiği zaman en yüksek renk ve KOİ giderim verimleri artan boyar madde konsantrasyonu neticesinde azalmasının sebebi ortamdaki boya moleküllerinin artmasından kaynaklanır. Kirletici bertarafı açısından önem arz eden $OH^\bullet$ radikallerinin sınırlı sayıda oluşması fazlalaşan boya molekülleri karşısında yetersiz kalacaktır.

Bunun nedeni başlangıç boyar madde konsantrasyonu attıkça boya moleküllerinin sayısında artar. Bu durumda ortamda Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları değişmediği için $OH^\bullet$ radikallerinin sayısında herhangi bir değişiklik olmaz. Artan boya molekülleri karşısında daha az $OH^\bullet$ radikali olacağı için giderme verimlerinde azalmalar gözlenmiştir. Benzer eğilim literatürdeki bir çok çalışmada da rastlanılmaktadır (Tang and Chen 1996; Lin and Lo 1997; Lin et al 1999; Tarr 2003; Sun et al 2009).



Şekil 4.20. Elektro-Fenton prosesinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi
($H_2O_2=600 \text{ mgL}^{-1}$, $pH=3$, Akım=0.15 amper, $t=30 \text{ dak.}$)

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada azo boyar maddeler grubundan Reactive Red 45 boyasının ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ile parçalanabilirliği incelenmiştir. RR45 boyar maddesinin parçalanabilirliğini değerlendirirken renk ve KOİ parametreleri ölçülmüştür. Fenton ve Fenton-benzeri tüm çalışmalar 30 dakika süre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma üç kısımda gerçekleştirilmiş; ilk kısmında Fenton oksidasyonu, ikinci kısmında Fenton-benzeri oksidasyonları ve üçüncü kısmında ise Elektro-Fenton prosesleri ile RR45 boyar maddesinin arıtılabilirliği incelenmiştir.

Azo boyar madde grubuna ait olan RR45 boyar maddesinin Fenton oksidasyonları ile parçalanması için yapılan çalışmalarda Fe^{+2} miktarı (25, 50, 75, 100, 125, 150 ve 200 mgL^{-1}), H_2O_2 miktarı (100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mgL^{-1}), pH (2.5, 3, 3.5, 4 ve 5), boyar madde konsantrasyonu (150, 200, 250, 300, 350 ve 500 mgL^{-1}) ve sıcaklığın (20, 30, 40, 50 ve 60°C) etkisi araştırılmıştır.

Optimum şartlar; 200 mgL^{-1} RR45 konsantrasyonunda, 75 mgL^{-1} Fe^{+2} , H_2O_2 400 mgL^{-1} , pH=3, 30 dk deney süresi ve 50°C sıcaklıkta sağlanmış, %99.9 renk ve %91.1 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

Fenton-benzeri oksidasyonu çalışmalarında ise RR45 boyar maddesinin parçalanabilirliğinin belirlenmesinde Fe^{+3} dozu (25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mgL^{-1}), H_2O_2 dozu (100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mgL^{-1}), pH (2.5, 3, 3.5, 4 ve 5), boyar madde konsantrasyonu (200, 250, 300, 350 ve 500 mgL^{-1}) ve sıcaklık (20, 30, 40, 50 ve 60°C) şartlarında denemeler yapılmıştır.

Optimum şartlar; yine 200 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonunda, 75 mgL^{-1} Fe^{+3} dozu, 500 mgL^{-1} H_2O_2 dozu, pH=3, t=30 ve 50°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Giderim verimleri ise renkte %98.6, KOİ'de ise %87.6 olarak sağlanmıştır.

Elektro-Fenton proseslerinde ise Reaktif Red 45 boyar maddesinin arıtım verimlerini belirleyebilmek için akım şiddeti (0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15 ve 0.18 Amper), pH (2.5, 3, 4 ve 5), H_2O_2 (100, 200, 300, 400, 500, 600 ve 700 mgL^{-1}), Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (100, 200, 300, 400 ve 500 mgL^{-1}) değerlerinde denemeler yapılmıştır.

Optimum şartlar; 200 mgL^{-1} boyar madde konsantrasyonunda, 0.15 amper akım, pH=3 ve $\text{H}_2\text{O}_2=600 \text{ mgL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Renk ve KOİ'de giderim verimleri sırasıyla %99.8 ve %82.8 olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak RR45 boyar maddesinin arıtılabilmesinde Fenton, Fenton-benzeri ve Elektro-Fenton oksidasyon proseslerinin düşük pH'larda, yüksek sıcaklıklarda ve optimum Fe^{+2} , $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ dozajlarında yeteri kadar etkili bir arıtım verimine sahip olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- Abdullah, A.Z. and Jamalluddin N.A., 2016. Fe incorporated mesocellular foam as an effective and stable catalyst: Effect of Fe concentration on the characteristics and activity in Fenton-like oxidation of acid red B. *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, (414), 94-107.
- Akbal, F. and Gümüş D., 2016. Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol. *Process Safety and Environmental Protection*, (103), 252-258.
- Akpınarlı, H.F., Baçan V., Balkanal Z., 2012. Tekstil İşletmelerinin Boya Bölümünde Uygulanan Kalite Kontrol Süreci. *Gazi Üniversitesi Endüstriyel Sanatlar Eğitim Fakültesi Dergisi*, 28, 44-59.
- Altıkat, A., 2012. Fenollerin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi Ve Toksisite Üzerine Etkisinin İncelenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Anonymous, 2018. <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-45.html> (30.05.2018)
- APHA, AWWA and WPCF, 1985. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. Sixteenth Edition, Washington, DC, 76-538.
- Argun, A.Y., 2012. Reaktif Mavi 114 Boyasının Fenton Prosesi ile Giderimi. Y.Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Aytepe, Y., 2015. Foto-Katalitik ve Foto-Fenton Prosesleriyle Boyar Madde İçeren Sulu Çözeltilerde Renk ve KOİ Gideriminin İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Babuponnusami, A. and Muthukumar K., 2012. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, (183), 1-9.
- Baburşah, S., 2004. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Geri Kazanımı ve Yeniden Kullanılması. Y.Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Balcı, B., 2007. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana.
- Bayar, S., 2014. Fenton ve Elektrokoagülasyon Yöntemleriyle Fıstık İşleme Sanayi Atıksularının Arıtımının İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Bayhan, Y. ve Değermenci G.D., 2017. Kozmetik atık sularından Fenton prosesiyle organik madde gideriminin ve kinetiğinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, (32:1), 181-188.
- Bire, M., 2011. İleri Oksidasyon Yöntemleriyle (UV, Ultrases, Katalizör) Atık Sulardan Boyar Madde Giderimi. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bouasla, C., Samar M. E.H. and Ismail F., 2010. Degradation of Methyl Violet 6b Dye by the Fenton Process, *Desalination*, (254), 35-41.

- Chakraborty, N.J., 2014. Dyeing with sulphur dye, Part 5, Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles, 2nd ed., Ed: J.N.C. Woodhead Publishing India Pvt. Ltd. 303 Vardaan House 7/28 Ansari Road Daryaganj, New Delhi, India. 46-60.
- Çanakçı, D., 2010. Azo Boyarmadde Polimerlerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Tekstil Boyacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Demirci, C., 2007. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Rengin Foto-Fenton Prosesiyle Giderimi, Y.Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Roessler, A. and Jin, X., 2003. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes. *Dyes and Pigments*, 59, 223-235.
- Do M.T., Byun Y.J. and Kim H.S., 2017. An electro-Fenton system using magnetite coated metallic foams as cathode for dye degradation. *Catalysis Today*, (295), 48-55.
- Dorraj, M.S.S., Mirmohseni A., Carraro M., Simone S., Gross S., Tasselli F. And Figoli A., 2015. Fenton-like catalytic activity of wet-spun chitosan hollow fibers loaded with Fe₃O₄ nanoparticles: Batch and continuous flow investigations. *Journal of Molecular Catalysis A; Chemical*, (398), 353-357.
- Duman, E., 2006. İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Y.Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Edecan, M.E., 2006. Kombine Ultrases/Aktif Karbon Kullanarak Tekstil Boyar Maddesinin Renk Gideriminin Modellenmesi ve Optimizasyonu. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ekti, E., 2013. Tekstil Sektörü Raporu Sektörel Raporlar Serisi V. T.C. Doğu Marmara Kalkınma Ajansı Düzce Yatırım Destek Ofisi, Düzce.
- Eraslan, İ.H., Bakan İ., Helvacıoğlu Kuyucu A.D., 2008. İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi Yıl:7 Sayı:13 Bahar 2008 s.(265). İstanbul.
- Eren, Z., 2009. İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyar Maddelerinin ve Tekstil Atıksularının Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Ertugay, N. and Acar F.N., 2017. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, (10), S1158-S1163.
- Ertugay, N., 2012. Homojen ve Heterojen İleri Oksidasyon Sistemleri İle Boyar Madde Giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Esi, B., 2017. Türk Tekstil Endüstrisi ve Gelişimi. *Journal of Awareness*, 2(3), 643- 664.
- Fan, C., Horng C.Y. and Li S.J., 2013. Structural Characterization of Natural Organic Matter and Its Impact on Methomyl Removal Efficiency in Fenton Process, *Chemosphere*, (93), 178-183.
- Harber, F. and Weiss J., 1934. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, (147), 332-351.
- İstanbul Tekstil ve Hammaddeleri İhracatçıları Birliği (İTHİB), 2018. Toplam Tekstil ve Hammaddeleri Sektörü 2018 Yılı Mart Ayı İhracatı Performans Raporu. İstanbul.

- İTKİB, 2017. Toplam Tekstil ve Hammaddeleri Sektörü 2017 Yılı Ocak Ayı İhracatı Performans Raporu. İstanbul Tekstil ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği Tekstil, Deri ve Halı Ar-Ge şubesi, İstanbul.
- İTKİB, 2018. Toplam Tekstil ve Hammaddeleri Sektörü 2018 Yılı Mart Ayı İhracatı Performans Raporu. İstanbul Tekstil ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği Tekstil, Deri ve Halı Ar-Ge şubesi, İstanbul.
- Jiang W., Bi N., Zheng H., Liang B. and Zhu Y., 2018. Visible-light-driven photocatalytic degradation of non-azo dyes over Ag_2O and its acceleration by the addition of an azo dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (6), 3150-3160.
- Juang, R.S. and Nguyen T.A., 2013. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*, 219, 109–117.
- Kang, Y. W. and Hwang K.Y., 2000. Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process, *Water Research*, (34), 2786-2790.
- Kaplan, F., 2007. Zeytin kara suyundaki toksik fenolik bileşiklerin, Farklı karbon elektrotlar kullanılarak, elektrofenton yöntemi ile parçalanmaları. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kaykıoğlu, G. and Debik E., 2006. Color Removal from Textile Wastewater with Anaerobic Treatment Process *Journal of Engineering and Natural Sciences*. (4), 10.
- Kitis, M., Adams C. D. and Daigger G. T., 1999. The Effects of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants, *Water Research*, (33), 2561-2568.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, F., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1 (7), 47-55.
- Kurt, U., 2007. Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Kütükcüoğlu, Ş.B., 2011. Azo Boyarmaddelerinin Fenton Prosesi ile Giderimi. Y.Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Latif, M. I., Qazi M. A., Khan H., Ahmad N., Khan N. I. and Mahmood K., 2015. Physiochemical Treatment of Textile Industry Effluents, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, (37), 7.
- Li, J., Luan Z., Yu L. and Ji Z., 2012. Pretreatment of Acrylic Fiber Manufacturing Wastewater by the Fenton Process, *Desalination*, (284), 62-65.
- Lin, S. H. and Lo C. C., 1997. Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater, *Water Research*, (31), 2050-2056.
- Lin, S. H., Lin C. M. and Leu H. G., 1999. Operating Characteristics and Kinetic Studies of Surfactant Wastewater Treatment by Fenton Oxidation, *Water Research*, (33), 1735-1741.
- Lunar, L., Sicilia D., Rubio S., Pérez-Bendito D. and Nickel U., 2000. Degradation of Photographic Developers by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Kinetics for Metol Oxidation, *Water Research*, (34), 1791-1802.
- Malakootian, M. and Moridi A., 2017. Efficiency of electro-Fenton process in removing Acid Red 18 dye from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, (111), 138-147.

- MEB, 2011. Kimya Teknolojisi Derileri Boyama 524KI0256. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Mıdık, F., 2011. Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin ve 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri ile Karşılaştırılmalı Giderilmesi. Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Mofrad, M. R., Nezhad M. E., Akbari H., Atharizade M. and Miranzadeh M. B., 2015. Evaluation of Efficacy of Advanced Oxidation Processes Fenton, Fenton-Like and Photo-Fenton for Removal of Phenol from Aqueous Solutions, *Journal of Chemical Society of Pakistan* (37), 6.
- Neyens, E. and Baeyens J., 2003. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique, *Journal of Hazardous Materials*, (98), 33-50.
- Ntampeglitis, K., Riga A., Karayannis V., Bontozoglou V. and Papapolymerou G., 2006. Decolorization Kinetics of Procion H-Exl Dyes from Textile Dyeing Using Fenton-Like Reactions, *Journal of Hazardous Materials*, (136), 75-84.
- Öden, M.K., 2010. Sentetik Tekstil Atıksularında Boyar Maddelerden Fenton Prosesi İle Arıtımı, Y.Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konya.
- Özcan, A., 2010. Organik Kirleticiler İçeren Atık Suların Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılması. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Öztürk, B., 2007. Fenton ve Fotofenton Proseslerinin Kombine Atıksu Arıtma Tesisi Atıksularına Uygulanabilirliği. Y.Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kocaeli.
- Pérez-Moya, M., Graells M., Del Valle L. J., Centelles E. and Mansilla H. D., 2007. Fenton and Photo-Fenton Degradation of 2-Chlorophenol: Multivariate Analysis and Toxicity Monitoring, *Catalysis Today*, (124), 163-171.
- Primo, O., Rivero M. J. and Ortiz I., 2008. Photo-Fenton Process as an Efficient Alternative to the Treatment of Landfill Leachates, *Journal of Hazardous Materials*, (153), 834-842.
- Qin, F., Wang F., Weng N., Wang H., Zhang H., Dan Z., Tang W., 2018. Superior azo-dye degradation of Fe-Si-B-P amorphous powders with graphene oxide addition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (491), 34-42.
- Sağlam, Ş.Ç., 2008. Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması. Y.Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Saini, R., Mondal M.K. and Kumar P., 2016. Fenton Oxidation of Pesticide Methyl Parathion in Aqueous Solution: Kinetic Study of the Degradation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, DOI 10.1002/ep.124737.
- Singh, S. K. and Tang W. Z., 2013. Statistical Analysis of Optimum Fenton Oxidation Conditions for Landfill Leachate Treatment, *Waste Management*, (33), 81-88.
- SKKY, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Resmi Gazete, 25687, 26-28.
- Srinivasan, S. and Sadasivam K.S., 2018. Exploring docking and aerobic-microaerophilic biodegradation of textile azo dye by bacterial systems. *Journal of Water Process Engineering*, (22), 180-191.

- Sun, J.H., Shi S.H., Lee Y.F. and Sun S.P., 2009. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, (155), 680-683.
- Swarnkar, A.K., Kakodia, A.K. and Sharma, B.K., 2015. Use of Photo-Fenton Reagent for Photocatalytic Degradation of Reactive Red 45. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)*, Volume 2, Issue (7), 31-36.
- Tang, W. Z. and Chen R. Z., 1996. Decolorization Kinetics and Mechanisms of Commercial Dyes by H₂O₂/Iron Powder System, *Chemosphere*, (32), 947-958.
- Tarr, M. A., 2003. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, University of New Orleans, USA.
- Uçar, N., 2014. Mekanik Susuzlaştırılmış Arıtma Çamurlarının Kuruma Potansiyellerinin ve Stabilizasyonunun Fenton-Fotofenton Yöntemi ile İyileştirilmesi. Y.Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Wu, Y., Zeng S., Wang F., Megharaj M., Naidu R. and Chen Z., 2015. Heterogeneous Fenton-like oxidation of malachite green by iron-based nanoparticles synthesized by tea extract as a catalyst. *Separation and Purification Technology*, (157), 161-167.
- Xu, X.R., Li H.B., Wang W.H. and Gu J.D., 2004. Degradation of Dyes in Aqueous Solutions by the Fenton Process, *Chemosphere*, (57), 595-600.
- Yılmaz, S., 2008. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtımı. Y.Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Yılmaz, Y.A., 2009. Baskı Boyama Atıksularının İnert KOİ Bileşenlerine Fenton Prosesinin Etkisi. Y.Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Sivas.
- Zhang, H., Fei C., Zhang D. and Tang F., 2007. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, (145), 227-232.
- Zhang, J., Chen S., Zhang Y., Quan X., Zhao H. and Zhang Y., 2014. Reduction of Acute Toxicity and Genotoxicity of Dye Effluent Using Fenton-Coagulation Process, *Journal of Hazardous Materials*, (274), 198-204.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Diyarbakır’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2009 yılında lisans eğitimine başladığı Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.

