



**SULU ORTAMDAN ASTRAZON YELLOW 5GL
BOYAR MADDESİNİN FENTON VE UV/H₂O₂
PROSESLERİ İLE GİDERİMİNİN TAGUCHİ
METODU KULLANILARAK OPTİMİZASYONU**

Neslihan ERAT

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK

2018

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SULU ORTAMDAN ASTRAZON YELLOW 5GL BOYAR
MADDESİNİN FENTON VE UV/H₂O₂ PROSESLERİ İLE
GİDERİMİNİN TAGUCHİ METODU KULLANILARAK
OPTİMİZASYONU**

Neslihan ERAT

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

SULU ORTAMDAN ASTRAZON YELLOW 5GL BOYARMADDESİNİN FENTON VE
UV/H₂O₂ PROSESLERİ İLE GİDERİMİNİN TAGUCHİ METHODU KULLANILARAK
OPTİMİZASYONU

Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK danışmanlığında, Neslihan ERAT tarafından hazırlanan bu çalışma, 04/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı TEMEL İŞLEMLER ve TERMODİNAMİK Bilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi. Neşe ERTUGAY

İmza :

Üye : Doç. Dr. Özlem KORKUT

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 12.07/2018 tarih ve ...28.../..30..... nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULU ORTAMDAN ASTRAZON YELLOW 5GLBOYAR MADDESİNİN FENTON VE UV/H₂O₂ PROSESLERİ İLE GİDERİMİNİN TAGUCHİ METODU KULLANILARAK OPTİMİZASYONU

Neslihan ERAT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Dalı

Danışman: Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK

Bu çalışmada, Astrazon Yellow 5gl(AY5GL)boyar maddesinin fenton ve UV/H₂O₂ oksidasyon prosesleri ile giderimi araştırılmıştır. Optimizasyon metodlarından Taguchi metodu kullanılarak en uygun koşullar belirlenmiştir. Oksidasyon prosesine pH, demir (Fe²⁺), hidrojen peroksit (H₂O₂), boyar madde konsantrasyonu ve UV lamba gücünün etkisi araştırılmıştır. Taguchi metodu ile belirlenen optimum koşullar fenton prosesi için; boya konsantasyonu:100 ppm, Fe²⁺:1,5 mmol, H₂O₂:40 mmol ve pH:3,5'dur. Fenton prosesi ile boya bozunma kinetiği dört farklı kinetik model ile incelenmiştir. UV/H₂O₂ prosesi için ise optimum koşullar; boya konsantrasyonu:100 ppm, H₂O₂:25 mmol, lamba gücü:18X3 Watt ve pH:3,5'dur.Optimum koşullar altında yapılan deneylerde fenton prosesi için renk giderim yüzdesi; %98,7ve KOİ %80,4iken UV/H₂O₂ prosesinde renk giderim yüzdesi %99,99 ve KOİ %81,4 olarak gözlemlenmiştir. AY5GL boyar maddesinin gideriminde, UV/H₂O₂ oksidasyon prosesinin Fenton oksidasyon prosesinden daha etkili olduğu belirlenmiştir. Fenton prosesi ile AY5GL boyar madde gideriminin ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

2018, 76 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fenton prosesi, UV/H₂O₂ prosesi, AY5GL, Taguchi, Renk giderimi.

ABSTRACT

Master Thesis

OPTIMIZATION OF REMOVAL OF ASTRAZON YELLOW 5GL DYE MATERIAL FROM AQUEOUS MEDIA BY FENTON AND UV/H₂O₂ PROCESSES USING TAGUCHI METHOD

Neslihan ERAT

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Area of Interest Unit Operations and Thermodynamics

Supervisor: Prof.Dr. Saliha ERENTÜRK

In this study, the removal of Astrazon Yellow 5gl (AY5GL) stain by fenton and UV/ H₂O₂ oxidation processes was investigated. Optimal conditions were determined by using Taguchi method from optimization methods. The effects of pH, iron (Fe²⁺), hydrogen peroxide (H₂O₂), dye concentration and UV lamp power on the oxidation process were investigated. The optimum conditions determined by the Taguchi method are for the fenton process; dye concentration: 100 ppm, Fe²⁺: 1.5 mmol, H₂O₂: 40 mmol and pH: 3.5. The dye dissociation kinetics with the Fenton process were investigated with four different kinetic models. Optimum conditions for UV/H₂O₂ process; dye concentration: 100 ppm, H₂O₂: 25 mmol, lamp power: 18X3 Watt, and pH: 3.5. The percentage of color removal for the fenton process in experiments under optimal conditions was; 98.7% and COD 80.4%, respectively. The percentage of color removal in the UV/ H₂O₂ process was 99.99% and the COD 81.4%. It has been determined that the UV/ H₂O₂ oxidation process is more effective than the Fenton oxidation process in the removal of AY5GL stain. The Fenton process has been found to be compatible with the second order kinetic model of AY5GL stain.

2018, 76 pages

Keywords: Fenton process, UV/ H₂O₂ process, AY5GL, Taguchi, Color removal.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen ve deneysel çalışmalarım sonucunda elde ettiğim verileri birlikte değerlendirerek, çalışmalarımnda nasıl bir yol izleyeceğim konusunda sürekli yardımlarını aldığım danışmanım Sayın Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Gösterdikleri ilgi ve destek için Kimya Mühendisliği Bölümündeki değerli hocalarıma ve bölüm çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Doğduğum andan itibaren beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, tüm zorlukları benimle göğüsleyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme özellikle anne ve babama (Gülay-Mehmet ERAT) sonsuz teşekkürler.

Neslihan ERAT

Haziran, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Boyar Maddeler	2
2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	2
2.1.2. Boyarmaddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri.....	6
2.2. Tekstil Atık Su Arıtım Yöntemleri.....	7
2.2.1. Fiziksel yöntemler	9
2.2.1.a. Membran filtrasyonu	9
2.2.1.b. İyon değişimi	10
2.2.1.c. Adsorpsiyon.....	10
2.2.2. Kimyasal yöntemler	10
2.2.2.a. Kimyasal yükseltgeme.....	10
2.2.2.b. Kimyasal indirgeme	11
2.2.2.c. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon	11
2.2.3. Biyolojik yöntemler.....	12
2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	12
2.3.1. Fenton prosesi (Fe^{2+}/H_2O_2)	13
2.3.2. Ultrasonik yöntem	14
2.3.3. UV/Oksidasyon teknikleri	14
2.3.3.a. Foto-fenton yöntemi	14
2.3.3.b. UV/ O_3 yöntemi.....	15
2.3.3.c. UV/ H_2O_2 yöntemi.....	15
2.4. Optimizasyon.....	16

2.4.1. Faktöriyel tasarım analizi	17
2.4.2. Sınır ağları	18
2.4.3. Çok değişkenli optimizasyon metodu	19
2.4.4. Yanıt yüzey yöntemi	19
2.4.5. Taguchi metodu	20
2.4.5.a. Taguchi deneysel tasarımının prosedürleri	27
2.4.5.b. Taguchi deney tasarımında varyans hesabı	28
2.4.5.c. Taguchi metodunda etkin parametrelerin belirlenmesi	31
2.4.5.d. Taguchi methodunun avantaj ve dezavantajları	32
2.5. Reaksiyon kinetiği	33
2.5.1. Birinci dereceden kinetik model	34
2.5.2. Yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetik model) ...	35
2.5.3. İkinci derecen kinetik model	35
2.5.4. Yalancı ikinci dereceden kinetik model (Pseudo-second order kinetik model)	35
2.6. Standart Sapma (Standard Deviation, SD):	36
2.7. Kaynak Özetleri	37
3.MATERYAL ve YÖNTEM	40
3.1. Materyal	40
3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar	40
3.1.3. Kullanılan cihaz araç ve gereçler	41
3.2. Yöntem	44
3.2.1. UV Spektrofotometre ile kalibrasyon eğrisinin elde edilmesi	44
3.2.2. Taguchi metodu ile fenton prosesinde deney tasarlama	45
3.2.3. Fenton prosesi ile AY5GL giderimi	47
3.2.4. Taguchi metodu ile UV/H ₂ O ₂ prosesinde deney tasarlama	48
3.2.5. UV/H ₂ O ₂ prosesi ile AY5GL giderimi	49
3.2.6. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	52
4.1. Fenton Prosesi İçin Araştırma Bulguları	52
4.1.1. Uygun parametre ve seviyelerin seçimi	52
4.2.2. Fenton oksidasyon prosesi ile AY5GL gideriminde parametrelerin etkisi	56

4.2.2.a. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine pH'ın etkisi	56
4.2.2.b. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi	57
4.2.2.c. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi	58
4.2.2.d. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine boyar madde konsantrasyonunun etkisi	59
4.2.2.e. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine sıcaklığın etkisi	60
4.3. UV/ H_2O_2 Prosesi İçin Araştırma Bulguları	61
4.4. UV// H_2O_2 ile Fenton Prosesi Kıyaslanması	66
4.5. Reaksiyon Kinetiği	67
4.6. Standart Sapma Sonuçları	68
4.6.1. Fenton prosesinde standart sapma sonuçları	68
4.6.2. UV/ H_2O_2 prosesinde standart sapma sonuçları:	69
4.7. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi	69
5. SONUÇLAR.....	71
KAYNAKÇA.....	73
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstroms
Abs	Absorbans
C ₀	Boyanın başlangıç konsantrasyonu
Con	Konsantrasyon
C _t	Boyanın t anındaki konsantrasyonu
g	Gram
k	Reaksiyon hız sabiti
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	mg/L
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R ²	Korelasyon katsayısı
V	Çalışılan çözelti hacmi (mL)
λ _{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)

Kısaltmalar

AY5GL	AY5GL
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tekstil atık su arıtım yöntemleri.....	7
Şekil 2.2. Boyarmadde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı.	9
Şekil 2.3. İleri oksidasyon prosesleri şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.4. Etkin parametrelerin gösterimi	32
Şekil 3.1. AY5GL (AY5GL)'nin kimyasal yapısı	40
Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı.....	41
Şekil 3.3. Ultraviyole lamba	41
Şekil 3.4. UV Spektrofotometre	42
Şekil 3.5. pH metre	42
Şekil 3.6. Nüve NF 615 santrifüj cihazı.....	42
Şekil 3.7. Precisa marka hassas terazi cihazı	43
Şekil 3.8. Quartz küvet	43
Şekil 3.9. Termoreaktör	43
Şekil 3.10. AY5GL boyasının absorbanans spektrumları	44
Şekil 3.11. AY5GL boyasının kalibrasyon eğrisi (424 nm)	45
Şekil 3.12. Fenton prosesi şeması	47
Şekil 3.13. UV/H ₂ O ₂ prosesi şeması.....	49
Şekil 4.1. Fenton prosesi için Minitab 16 SN sonuçları	53
Şekil 4.2. Taguchi metodu tarafından belirlenen optimum koşullar ile AY5GL boyar maddesinin fenton prosesi ile renk giderim yüzdesi (pH=3,5; Fe ²⁺ =1,5mmol;boya konsantrasyonu=100ppm ve H ₂ O ₂ =40mmol).....	55
Şekil 4.3. Fenton prosesine pH'ın etkisi (pH=3,5; Fe ²⁺ =1,5mmol;boya konsantrasyonu=100ppm ve H ₂ O ₂ =40mmol).....	56
Şekil 4.4. Fenton prosesine Fe ²⁺ konsantrasyonunun etkisi (pH=3,5; Fe ²⁺ =1, 5mmol;boya konsantrasyonu=100ppm ve H ₂ O ₂ =40mmol)	57
Şekil 4.5. Fenton prosesine H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi(pH=3,5; Fe ²⁺ =1,5mmol;boya konsantrasyonu=100ppm ve H ₂ O ₂ =40mmol)	58

Şekil 4.6. Fenton prosesine boya konsantrasyonunun etkisi (pH=3,5; Fe ²⁺ =1,5mmol;boya konsantrasyonu=100ppm ve H ₂ O ₂ =40mmol)	59
Şekil 4.7. Fenton prosesine sıcaklığın etkisi(pH=3,5; Fe ²⁺ =1,5mmol;boya konsantrasyonu=100ppm ve H ₂ O ₂ =40mmol).....	60
Şekil 4.8. UV/ H ₂ O ₂ prosesi için Minitab 16 SN sonuçları	62
Şekil 4.9. Taguchi metodu tarafından belirlenen optimum koşullar ile AY5GL boyar maddesininUV/H ₂ O ₂ prosesi ile renk giderim yüzdesi.....	64
Şekil 4.10. Fenton prosesi ile UV/H ₂ O ₂ prosesinin optimum koşullar altında zamana bağlı renk giderim yüzdelerinin kıyaslanması	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Taguchi metodu ortogonal dizini.....	26
Çizelge 3.1. Fenton prosesi için Taguchi denemelerinde kullanılan değişkenler ve aralıkları	46
Çizelge 3.2. Fenton prosesinin L16 ortogonol dizimi	46
Çizelge 3.3. UV/H ₂ O ₂ prosesi için Taguchi denemelerinde kullanılan değişkenler ve aralıkları	48
Çizelge 3.4. UV/H ₂ O ₂ Prosesinin L16 ortogonal dizimi.....	49
Çizelge 4.1. Fenton prosesi deney sonuçlarının Taguchi metoduna cevap girdileri	52
Çizelge 4.2. Fenton prosesi anova çizelgesi	54
Çizelge 4.3. Taguchi metodu tarafından Fenton prosesi için belirlenen optimum koşullar	54
Çizelge 4.4. Fenton prosesi için belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen deney sonuçları.....	55
Çizelge 4.5. UV/H ₂ O ₂ prosesi deney sonuçlarının Taguchi metoduna cevap girdileri	61
Çizelge 4.6. UV/H ₂ O ₂ prosesi anova çizelgesi	63
Çizelge 4.7. Taguchi tarafından UV/H ₂ O ₂ prosesi için belirlenen optimum koşullar	64
Çizelge 4.8. UV/H ₂ O ₂ prosesi için belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen deney sonuçları	64
Çizelge 4.9. Fenton ve UV/H ₂ O ₂ proseslerinin optimum koşullar için renk giderim yüzdelerinin kıyaslanması.....	66
Çizelge 4.10. Fenton oksidasyonu ile renk giderimi için hesaplanan kinetik sabitler	68
Çizelge 4.11. Fenton prosesi için standart sapma deneyleri	68
Çizelge 4.12. UV//H ₂ O ₂ prosesi için standart sapma deneyleri.....	69

1. GİRİŞ

Hava, su ve toprak kirliliğinin kaynağını büyük çoğunlukla endüstriyel prosesler, enerji santralleri, evsel atıklar ve zirai uygulamalar sonucu salınan atıklar oluşturmaktadır. Çevreye salınan bu kirleticiler canlı yaşamını tehdit etmekte ve ekolojik sistemi bozmaktadır. Endüstriyel prosesler özellikle de tekstil endüstrisi tarafından doğaya salınan sıvı atıklar özellikle nehirler, toprak ve yeraltı sularını büyük ölçüde etkilemektedir. Su kirliliği kontrolü doğal kaynakların korunması açısından büyük önem arz etmektedir. Çünkü su, hiç şüphesiz canlıların vazgeçilmez yaşam kaynağı ve ihtiyacıdır. Tekstil atık sularından kaynaklanan su kirliliğinin genellikle, büyük çoğunluğunu renkli boyar maddeler oluştururlar. Zehirli kimyasallarda ihtiva eden boyarmaddeler suyun estetik görünümünde bozukluğa, ışık geçirgenliğinin azalmasına, çözülmüş oksijen miktarının düşmesine ve canlı hayatının olumsuz etkilemesine neden olmakla beraber suyun yeniden kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle doğaya salınmadan önce tekstil atık sularının boyalardan giderimi doğanın korunması açısından önem arz etmektedir.

Atık sulardan boyarmaddelerin gideriminde; kimyasal oksidasyon, membran filtrasyonu, koagülasyon ve flokülasyon, ters ozmos ve adsorpsiyon gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Su arıtım yöntemlerinden biri olan ileri oksidasyon süreçleri arasında yer alan Fenton prosesi kolay işletim ve düşük maliyet nedenlerinden dolayı en cazip arıtım şekli olarak görülmektedir. Bu çalışmada, son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri olarak bilinen, temelinde hayli aktif olan ve azo boyalar gibi organik bileşikleri, seçici olmadan oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikali oluşturan Fenton prosesi ve UV/H₂O₂ prosesi kullanılmıştır. Bu oksidasyon yöntemleriyle Astrazon Yellow 5gl (AY5GL) boyasının sulu çözeltisinden renk giderimi ve renk giderimine çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bu amaç kapsamında çalışmada AY5GL boyasıyla oluşturulacak sulu çözeltilere Fenton ve UV/H₂O₂ prosesleri uygulanarak arıtım gerçekleştirilmiş, renk gideriminin optimum koşulları Taguchi optimizasyon metodu kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca renk giderim kinetiği dört farklı kinetik model için incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyar Maddeler

Boyarmadde, elektromanyetik ışımanın görünür bölgesinde yani 400-700 nm aralığında absorplama özelliğine sahip olan ve absorpladığı ışığın dalga boyuna bağlı olarak farklı renklerde görünen maddedir. Renklendiriciler boyalar, pigmentler ve boyar maddeler olarak sınıflandırılırlar. Sulu ortamda bütünüyle çözünebilen boyar maddeler tekstil materyalleri, saç, tırnak ve deri gibi farklı maddelere uygulanırlar(Zollinger 1991).

Boyalar mikro moleküller olarak tanımlanmaktadır. Boyanın temel bileşenlerinden olan kromofor grup, boyanın rengini veren işlevsel gruptur ve boyanın kumaş üzerinde kalıcılığını sağlamaktadır(Correia *et al.* 1994).

2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Farklı yapılarda bulunan ve çeşitli amaçlar için kullanılan boyar maddelerin çeşitli sınıflandırmaları bulunmaktadır. Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik boyarmaddeler olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılırlar.

Organik boyarmaddeler; büyük ölçekte bitkisel menşeli olup doğal kaynaklardan elde edilirler. Bitkisel kaynakların yanı sıra hayvansal kaynaklı boyar maddelerde bulunmaktadır. Bitkisel kaynaklı boyar maddelere fındık, sumak, safran ve alizarin gibi bitkiler örnek verilebilir. Hayvansal boyar maddelere ise, kırmızı böcek, mürekkep balığı, laka gibi örnekler verilebilir. Prusya mavisi, krom sarısı ve demir kahverengisi gibi boyar maddelerin kaynağı madenlerdir. Bu tip boyar maddeler günümüzde artık kullanılmamaktadır.

İnorganik boyarmaddeler ise inorganik kimyasal hammaddelerden meydana gelmiş olan boyar maddelerdir. İnorganik boya üretimi ilk defa 1856 yılında kömür katranından yapılmıştır. İnorganik boyama işlemleri son zamanlarda yaygın olarak kullanılan boyama işlemlerindendir. Bunun nedeni inorganik boyanın renk üstünlüğü, renk kalıcılığı ve kendine özgü spesifik yapısının olmasıdır (İçoğlu 2006).

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar (Seventekin 1988).

- Asit Boyarmaddeleri
- Bazik Boyarmaddeler
- Diazolama Boyarmaddeleri
- Dispersiyon Boyarmaddeleri
- Ftalogen Boyarmaddeleri
- İndigosoller (Suda Çözünen Küp Boyarmaddeleri)
- İnkişaf (Naftol) Boyarmaddeleri
- Kükürt Boyarmaddeleri
- Küp Boyarmaddeleri
- Mordan Boyarmaddeler
- Oksidasyon Boyarmaddeleri
- Pigment Boyarmaddeleri
- Reaktif Boyar Maddeler
- Substantif (Direkt) Boyarmaddeler

Asit Boyarmaddelerinin genel formülü $Bm-SO_3^- Na^+$ şeklinde yazılabilmektedir. Asit boyarmaddenin molekülünde bir veya birden çok $-COOH$ karboksilik asid grubu veya $-SO_3H$ sülfonik asid grubu bulunmaktadır. Bu tür boyarmaddeler ağırlıklı olarak ipek, poliamid, yün, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve gıdadaki maddelerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar (Başer ve İnancıcı 1990).

Bazik boyarmaddeler ise renksiz anyon ve renkli katyondan oluşan katyonik boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Yapılarının bazik olmasından ötürü anyonik grup lifleriyle etkileşir ve bağlanırlar.

Diazolama boyarmaddeleri molekülünde diazolanabilecek serbest $-NH_2$ grubu içerirler. Bu tip boyarmaddelere diazolama boyarmaddeleri denilmektedir.

Boyarmaddelerin başka bir çeşidi olan dispersiyon boyarmaddeleri ise suda eser miktarda çözünebilen ve suyun içerisinde dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar madde türüdür. Bu dispersiyon boyarmaddeleri, boyama işlemi yapılırken boyama sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine doğru difüzyon yoluyla çekilmektedirler.

Ftalogen boyarmaddeleri isoindol türevlerinin metal tuzları veya metaller ihtiva eden boyarmaddelerdir. Ftalosiyaninler suda çözünmezler ve basmacılıkta ve sentetik liflerin lif çekimleri sırasında boyama işleminde pigment boyar maddesi olarak kullanılırlar.

İndigosoller, indirgenmiş küp boyarmaddelerinin H_2SO_4 ile yapmış oldukları esterlerin suda çözünebilen sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddeler ile yapılan boyama işleminden sonra sabunlaştırma ve oksidasyon işlemleri yapılarak çözünmez küp boyarmaddesi şekline dönüştürülürler.

İnkişaf boyarmaddeleri, suda çözünebilen Diazonyum tuzunun ve Naftolatunlif üzerinde bir araya gelmesiyle meydana gelen azo boyarmaddeleridir. Bu bileşenler tek başlarına suda çözünürken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmezler. Bu sebepten yaş haslıkları oldukça yüksektir.

Boyarmadde çeşitlerinden bir diğeri olan kükürt boyarmaddeleri, suda çözünmemelerine rağmen boyama yapabilir hale gelmesi için bazik ortamda Na_2S ile indirgenerek suda çözünür hale getirilirler. Na_2S ile indirgenen kükürt boyar maddeleri boyama muamelesinden sonra oksitlenerek tekrar çözünmez hale getirilirler. Ekonomik

olması ve haslıklarının yüksek olmasından ötürü pamuk boyamacılığında yaygın olarak kullanılan bir boyarmadde grubuna girmektedir. Fakat kükürt boyarmaddelerinin renkleri parlak değildir.

Küp boyarmaddeleri ise suda çözünmeyen boyarmadde grubuna girmektedir. Boyama işleminin yapılabilmesi için bazik ortama indirgenmeli ve suda çözünür hale getirildikten sonra boyama işlemi yapılmalıdır.

Mordan boyarmaddeler, genellikle metal iyonlarından krom metal iyonları ile iç bileşiği oluşturulan asit boyarmaddelerdir. Asit boyarmaddeleri hem elektrostatik çekim kuvvetleriyle hem de metal iyonları aracılığıyla koordinatif olarak protein liflerine bağlanırlar. Bu sebeple boyamaların yaş ve ışık haslıkları oldukça yüksektir.

Oksidasyon boyarmaddeleri, küçük moleküllü olan aromatik aminler gibi ara maddelerin asidik ortamda oksidasyonu neticesinde lifler üzerinde oluşturulan boyarmaddelerdir.

Pigment boyarmaddeleri, liflerle herhangi bir çekim kuvveti bulunmayan ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Liflerin boyanması, boyarmaddenin yardımcı madde vasıtasıyla life yapıştırılması şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Reaktif boyarmaddeler ise selüloz fiberlerinin boyanmasında kullanılan renkli molekülüdür. Bu reaktif boyalar; molekül boyutu, molekül yapısı ve kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik indirgenmeye karşı dayanıklıdırlar. Reaktif boyalar, alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramadıklarından sularda sorun teşkil eden bileşikler olarak tanımlanırlar. Reaktif boyarmaddeler selülozik elyafın baskısında ve boyamasında kullanılan bir boyarmadde grubudur. Bunlara ek olarak reaktif boyalar deri boyamada, ipek, yün ve naylon boyamada da kullanılmaktadırlar. Reaktif boyarmaddelerde diğer boyarmaddelerde olduğu gibi bütün renk skalasına sahiptirler ve renkleri de oldukça parlaktır.

Substantif (Direk) boyarmaddeler, bazı protein ve selüloz liflerini boyayan boyarmaddeler türüne girmektedir. Substantif boyarmaddeler anyonik boyarmaddeler ve çözücü grup olarak $-\text{SO}_3\text{Na}$ grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlüklerinin fazla olmasından ötürü düşük yaş haslıkları gösterirler (Seventekin 1988).

2.1.2. Boyarmaddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri

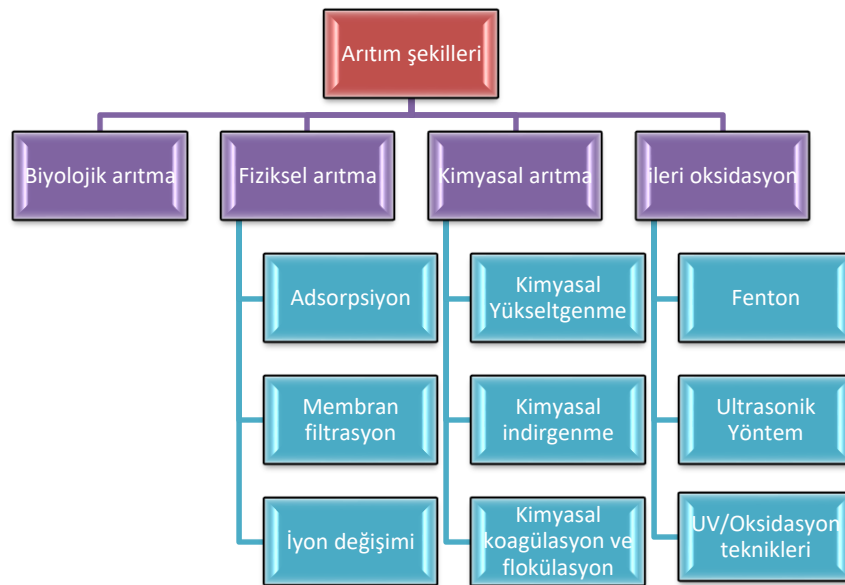
Atık sular alıcı ortama deşarj edilmeden önce atık sulardan giderilmesi gereken ilk kirlenici renktir. Suyu karışan ve küçük miktarlar olan boyanın varlığı (bazı boyalar için 1 ppm'den daha az) göller, nehirler ve diğer su kütlelerinde suyun ışık geçirgenliği ile gaz çözünürlüğünü azaltma etkileri gösterir ve bunun yanı sıra estetik açıdan da hoş olmayan görüntülere sebebiyet verir (Banat *et al.* 1996). Tekstil sektörü atık sularının genellikle BOİ (Biyolojik oksijen ihtiyacı), KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı), askıda katı madde miktarı ve pH düzeyleri çok yüksek seviyededir. Bu atık suların temiz su kaynaklarına karışması sadece estetik açıdan hoş olmayan bir durum oluşturmaz aynı zamanda su kaynaklarının ışık geçirgenliğini ortamdaki canlıların yaşamsal faaliyetlerini etkileyecek şekilde engeller. Bunun sonucunda ekosistem ciddi boyutlarda etkilenir (Asfour *et al.* 1985; Danis *et al.* 1998). Ayrıca tekstil endüstrisinin saldığı atık suların direkt olarak temiz su kaynaklarına boşaltılması kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel zararlı etkilere de neden olur (Kapdan vd 2000).

Bazı tür boyarmaddeler özellikle toksik Cr, Co metal kompleksleri içeren boyarmaddeler temiz su kaynakları ve sularda yaşayan canlılar için oldukça zararlıdır (Juang *et al.* 1997). Kilim, halı gibi ev tekstil ürünleri ve yünlü ürünlerin üretiminde boyama muamelelerinde genellikle krom boyalar kullanılmaktadır. Üretim basamakları esnasında ortaya çıkan atık sular toprak ve suya bırakıldıklarında suda yaşamını sürdüren canlıları ve toprağın verimlilik sürecini tehdit eden sonuçlar ortaya çıkar. Bu boyarmaddelerin canlı vücuduna ağız aracılığıyla alınması canlı bünyesinde mide bulantısı, istifra, fiziksel acı ve ciddi diareye sebebiyet verebilir.

2.2. Tekstil Atık Su Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi; birçok inorganik ve organik maddeler tüketen ve çok büyük miktarlarda üretim yapan çeşitli endüstrilerin oluşturduğu bir sanayi dalıdır. Bu sanayi sektörünün temel bölümleri; doğal, tam sentetik ve yarı sentetik elyaf üretimi, yün, pamuk ve sentetik iplik üretimi, iplik ve kumaş üretimi veya kumaşların terbiye edilmesi işlemlerini kapsamaktadır.

Tekstil endüstrisinin sebep olduğu ana çevresel sorunların başında, enerji tüketimi ve havaya veya suya olan emisyonlar gelmektedir. Temiz su tüketimi ve atık su boşaltımı endüstrinin en önemli çevre sorunudur. Tekstil sanayisinde su, buhar üretiminde, boyamada, kimyasal apre işlemlerinde ve kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Üretim prosesi esnasında ürünün tuttuğu su ve kurutma işlemi esnasında meydana gelen buharlaşmış su miktarı ihmal edilebilir seviyededir ve burada kullanılmış olan suyun büyük bir kısmı atık su olarak boşaltılır. Boşaltılan atık suyun miktarı ve bu suyun taşımakta olduğu kirletici yükü tekstil sektörünün neden olduğu önemli çevresel sorunların kaynağını teşkil etmektedir. Şekil 2.1’de Tekstil atık su arıtım yöntemleri şematize edilmiştir.



Şekil 2.1. Tekstil atık su arıtım yöntemleri

Sentetik boyalar; baskı, boya, tekstil ve kâğıt endüstrilerinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Günümüzde 100000'ini aşkın sentetik boya ticari olarak kullanılmaktadır ve yılda yaklaşık olarak 700000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanımı sırasında artan boya miktarı göz önüne alındığında renkli atık suların çevre koşulları açısından ne kadar büyük bir öneme sahip olduğu dikkat çekmektedir.

Ülkemizde tekstil sektöründeki atık suların alıcı ortama boşaltım standartları Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nde yer almaktadır. Bu yönetmelikte bulunan ve izlenen parametreler arasında amonyum azotu, toplam klor, KOİ, askıda katı madde, pH, serbest klor, sülfür, sülfid, zehirlilik seyreltme faktörü, yağ, gres ve fenol yer almaktadır.

Atık su arıtma işlemi; suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek kaybettikleri bakteriyolojik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belli bir kısmını veya tamamını tekrar kazanabilmek ve boşaltıldıkları alıcı ortamın doğal ekolojik, kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik hususiyetlerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin birine veya birden fazlasına verilen isimdir. Atık suyun sahip olduğu niteliklere göre kullanılacak arıtma prosesleri de çeşitlilik göstermektedir. Aşağıda verilen Şekil 2.2'de boyarmadde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı verilmektedir(Hai *et al.* 2007).

2.2.1. Fiziksel yöntemler

Membran filtrasyonu metodu ile boyanın konsantrasyonu, durmaksızın arıtılması ve daha da önemlisi atıksu içerisinde ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer arıtım metodlarına kıyasla en belirgin üstünlüğü ise sistemin sıcaklığa, öngörülme-yen bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı oldukça dirençli olmasıdır.

Belirtilen avantajlarının yanı sıra membran filtrasyonu metodunun dezavantajları arasında; membranın tıkanma ihtimali, atıksu arıtımından kalan konsantre atığın bertaraf

edilmesi sorunları, sermaye giderlerinin oldukça yüksek olması ve son olarak da yenilenme ihtiyacının olması sayılabilir.

2.2.1.b. İyon değişimi

Boyalı atık suların arıtılması işlemlerinde iyon değiştiricilerin kullanılması henüz çok sık kullanılan bir yöntem değildir. Bu yöntemle arıtılan boya türlerinin kısıtlı olmasından dolayı bu metot çok fazla kullanılmamaktadır.

2.2.1.c. Adsorpsiyon

Fiziksel yöntemlerden olan adsorpsiyon işlemi maliyetinin düşük olması ve çevre dostu olması sebepleri ile sıkça tercih edilen bir arıtım yöntemidir. Ekonomik olmasının yanı sıra yüksek verimlerde boya giderimi sağlamaktadır (Kayacan 2007).

2.2.2. Kimyasal yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal işlemler ile arıtımı uzun süredir kullanılan ve tercih edilen bir arıtım şekli olmuştur. Bu yöntemin tercih edilmesinin temel sebebi ise atık su kalitesinde ortaya çıkan değişikliklerin kullanılan kimyasallarda veya uygulanan dozlarda yapılan değişikliklerle basit bir şekilde tolere edilebilir olmasıdır.

2.2.2.a. Kimyasal yükseltgeme

Kimyasal yükseltgeme işlemi; ozon (O_3), klor (Cl_2), hidrojen peroksit (H_2O_2), potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi yükseltgeyiciler yardımıyla zararlı ve toksik bileşiklerin, zararsız ya da daha az toksik bileşiklere dönüştürülerek çevreye verilmesi işlemidir.

Ozon kuvvetli bir yükseltgendir ve ozonlama en etkin ağartma yöntemlerinden biridir. Ozonlama ile renk giderim verimi boyarmadde tipine bağlı olarak değişir. Klorlama ile

de birçok boyarmaddenin rengi kısmen ağartılsa bile, rengin tamamını gidermek mümkün değildir ve ortaya çıkan yükseltgenme ürünü olan klorlu bileşikler çevre için hala tehlikeli atık sınıfındadırlar (Sağlam 2008).

Hidrojen peroksit ile yükseltgeme ise tek başına çok etkili bir yöntem olmamakla beraber, UV ışınlaması altında oldukça reaktif hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) oluşturarak boyarmaddelerin bozunma reaksiyonlarına katılırlar.

2.2.2.b. Kimyasal indirgeme

Tekstil atık suları için kullanılan ön arıtma yöntemlerinden biri de kimyasal indirgemedir. Örneğin azo boyarmaddeler, çift azo bağının parçalanması ile aromatik aminlere dönüşür. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması, azo boyarmaddelerin parçalanmasından daha kolaydır. Sodyum hiposülfid bu amaçla kullanılan kimyasal indirgenlerden biridir (Sağlam 2008).

2.2.2.c. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon

Atık sularda kolloidal olarak asılı halde bulunan ve kendi kendine çökelemeyen maddeler, koagülant adı verilen çöktürücü kimyasallar ile elektrik yükleri nötralize edilerek topaklaştırılır ve çöktürülürler. Bu işleme kimyasal koagülasyon adı verilir.

Flokülasyon ise kararlılığı bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip çökebilecek şekilde topaklanması işlemidir. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeSO_4 ve kireç en çok kullanılan koagülant ve flokülant yardımcı kimyasallar arasındadır (Sağlam 2008).

Bu her iki yöntem de tekstil endüstrisinde atık suyun renklenmesine neden olan boyarmaddelerin çöktürülerek uzaklaştırılmasında kullanılır (Banat *et al.* 1996).

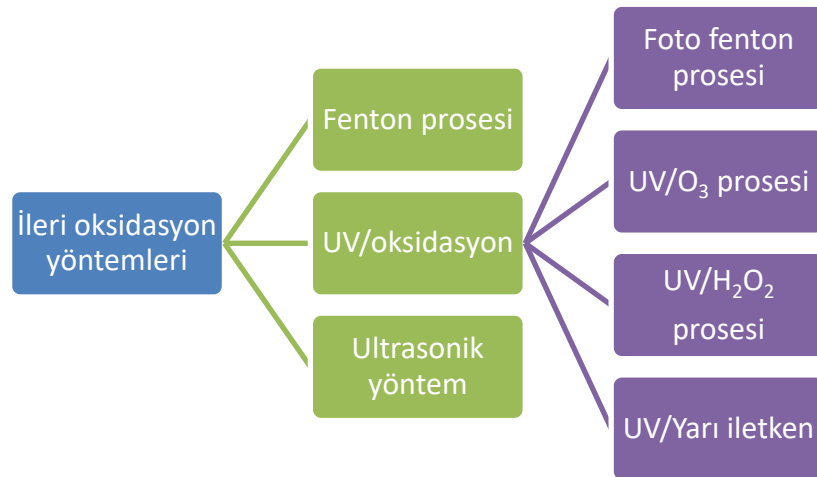
Koagülasyonla renk giderimi, aşırı dozda koagülant kullanımı, çamur oluşumu ve kimyasal madde tüketimi, dolayısıyla işletme maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajlara sahiptir (Vandevivere *et al.* 1998).

2.2.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik yöntemlerle atık suyun arıtımı, endüstri proseslerinden sistemlere aktarılan organikler için önemli bir giderim prosesidir. Bu konu ile ilgili çalışmalar birçok boya çeşidinin atık sudan giderilmesinde etkili olan mikroorganizma çeşitlerinin var olduğunu göstermiş ve biyoteknolojik yöntemleri ön plana çıkarmıştır.

2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri

Belirtildiği gibi biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemlerinin herbirinin avantajları yanında dezavantajları da oldukça fazladır. Bu durum, daha etkin arıtma yöntemlerinden olan ileri oksidasyon tekniklerinin araştırılması gerekliliğini ortaya koymuştur. İleri oksidasyon teknikleri boya molekülünde bulunan aromatik halkanın kırılması sonucunda boyar maddenin atık sudan giderimi olarak tanımlanabilir. İleri oksidasyon yöntemleri Şekil 2.3’de gösterildiği gibi fenton, UV/oksidasyon ve ultrasonik yöntem olarak 3 temel başlık altında toplanabilir.



Şekil 2.3. İleri oksidasyon prosesleri şematik gösterimi

2.3.1. Fenton prosesi ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

İleri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesi ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), oldukça renkli ve kirlilik yükü fazla olan atık sulara tatbik edilebilmektedir. Fenton oksidasyon prosesinde organik maddeler $\text{Fe}(\text{II})$ iyonu varlığında H_2O_2 ile tepkimeye girerek atık su içerisindeki KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) ve toksisiteyi azaltmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu Fenton oksidasyonunun mekanizması bulunmuş ve asidik şartlar altında H_2O_2 'ten katalitik bozunmayla hidroksil radikallerinin ($\bullet\text{OH}$) oluştuğu görülmüştür (Harber and Weiss 1934, Barb *et al.* 1951). Fenton Prosesi asidik koşullar altında Fe^{2+} iyonlarının hidrojen peroksit (H_2O_2) iyonları ile girdiği tepkimeye dayanmaktadır. Bu tepkime neticesinde hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



Reaksiyon asidik ortamda gerçekleştirilir. Çünkü açığa çıkan hidroksil (OH^-) iyonu proton (H^+) ile nötralleşir böylece reaksiyon verimi artar ve geri dönüşüm engellenir. Fenton prosesi, Fe^{2+} 'nin yalnızca katalitik niceliklerinin kullanılması, çözüldüden kolayca uzaklaştırılabilmesi, H_2O_2 'in H_2O ve O_2 gibi toksik olmayan maddelere bozunması ve hidroksil radikallerinin suda varolan mevcut kirleticileri mineralize etmedeki etkinliği sebebiyle tercih edilen önemli ve ekonomik bir ileri oksidasyon prosesidir. Ancak arıtım esnasında optimum koşulların sağlanması gereklidir. Giderimde pH'ın yanısıra Fe^{2+} ve H_2O_2 oranlarının da oldukça önemi vardır. Aksi halde organiklerin parçalanmasında etkin rol oynayan hidroksil radikallerinin tutulması ve reaksiyona girme eğilimlerinde azalma olabilmektedir. Fenton prosesi, farklı $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ oranına bağlı olarak çeşitli arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{2+} iyonları miktarının H_2O_2 iyonları miktarından fazla olması durumunda arıtım sürecinde oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır. Fenton prosesinin başlıca avantajları;

- Hidrojen peroksitin (H_2O_2) ve demirin (Fe^{2+}) maliyetinin düşük olması
- Homojen katalitik yapısından ötürü kütle transfer sınırlamasının olmaması
- Prosesin teknolojik olarak basit olması olarak sıralanabilir.

Fenton Prosesini Etkileyen Faktörler: Fenton prosesini etkileyen faktörler; Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 iyonlarının konsantrasyonları, kirleticilerin miktarları (organik-inorganik), pH ve sıcaklıktır. Belirtilen bu faktörler reaksiyon verimini tayin etmektedir.

2.3.2. Ultrasonik yöntem

Son yıllarda ultrasonik yöntem boyarmaddelerin bozunmasında bir ileri oksidasyon tekniği olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ultrasonik yöntemin kimyasal etkisi “kavitasyon” diye tabir edilen boşluk oluşumu olayına dayanır. Kavitasyon tam olarak suyun küçük kabarcıklar üretmek için kopması olarak tanımlanabilir. Bir sıvıda oluşturulan ses dalgalarının sebep olduğu kabarcıklar, çok küçük zaman aralıklarında oluşur, büyür ve çok büyük miktarlarda enerji açığa çıkararak çökerler (Gogate 2002). Kimyasal değişimlerin ve dönüşümlerin altında yatan sebep bu kabarcıkların çöküşüyle oluşan enerjidir. Bu oluşumlar eş zamanlı olarak reaksiyon kabının her bölgesinde meydana gelir dolayısıyla kavitasyon kabarcıklarının oluşturduğu etkiler çok büyüktür (Eren 2009). Kabarcık-sıvı ara yüzeyinde $\bullet\text{OH}$ radikalleri yoğun olarak bulunur ve bu bölgede radikal reaksiyonları baskındır. Ultrasonik etki ile organik maddelerin çeşitli parçalanma reaksiyonları bulunmaktadır (Gogate and Pandit 2004).

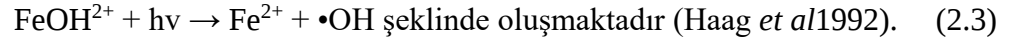
2.3.3. UV/Oksidasyon teknikleri

2.3.3.a. Foto-fenton yöntemi

UV ışığı varlığında gerçekleşen Fenton işlemi, Foto-Fenton yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Fenton reaksiyonunun yükseltgeyici gücü, yüksek dalga boyu değerlerinde UV ışınlamasıyla büyük ölçüde artırılabilir.

Hidroksil radikali, Fe^{2+} fotolizi ve Fe^{2+} ile hidrojen peroksit (H_2O_2) reaksiyonuyla,





2.3.3.b. UV/O₃ yöntemi

UV ışığı varlığında ozon, hidrojen peroksit gibi kararsız bir kimyasal yapıya sahiptir ve kısa ömürlüdür. Ozonun suda UV ışık ile etkileşimi sonucu eşitlik 2.4'te gösterildiği gibi ortamda kuvvetli yükseltgen olan H₂O₂ oluşur (Esplugas et al. 2001).



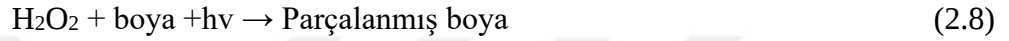
Ardından oluşan H₂O₂, UV ışık ya da ozonla tekrar reaksiyona girerek aşağıdaki reaksiyonlar ile OH• meydana getirir.



2.3.3.c. UV/ H₂O₂ yöntemi

UV/H₂O₂ prosesi çeşitli su kirleticilerinin başarılı bir şekilde arıtımını sağlayan ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Bu proses hidroksil radikalleri gibi çok güçlü yükseltgeyici türlerinin oluşumunu ele almaktadır (Kuruloğlu 2006; Fernandez et al. 2010). Bu yöntemle boyar madde H₂O₂ varlığında UV ile beraber karbondioksit (CO₂) ve suya (H₂O) parçalanmaktadır. Parçalanma sonucu yüksek konsantrasyonda hidroksil radikalleri üretilmektedir. Boyar madde giderim hızı UV ışınının yoğunluğuna, ortamın pH'ına ve boyar maddenin yapısına bağlıdır. Renk giderim işleminin süresi ortamda bulunan metallere, inorganik asitlere, organik aldehitlere ve organik asitlere bağlıdır (Erkurt 2006).

UV ışın ile hidrojen peroksitin (H_2O_2) ışınlanması foto-oksidasyon ile çok sayıda kimyasal maddeyle tepkimeye girdiği bilinen kuvvetli bir oksidan olan hidroksil radikalini oluşturmaktadır. Hidroksil radikali klorndan 2.05, H_2O_2 'den 1.58, ozondan 1.35 kat daha güçlüdür. Oksitleme etkisi pH'a bağlıdır. Ancak pH arttıkça OH da bozunacağından pH'ında bir optimum değeri mevcuttur (Demirci 2007).



H_2O_2 'in UV ışığıyla fotolizi ile $\bullet OH$ oluşumu eşitlik 2.7'deki denklemle verilmektedir (Draper and Crosby 1984; Cisneros *et al.* 2002).

İleri Oksidasyon Proseslerinin Üstünlüğü

İleri oksidasyon proseslerinin diğer arıtım proseslerine göre üstünlükleri aşağıda sıralanmıştır.

- 1) İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini üretmektedir ve bu hidroksil radikallerle ortamda bulunan organik ve inorganik bileşenler tepkimeye girmektedir. Hidroksil radikali ($\bullet OH$) sulu ortamdaki organik ve inorganik bileşenlerle tepkimeye giren oldukça agresif, reaktif ve güçlü bir oksidanttır (Legrini *et al.* 1993; Safarzadeh *et al.* 1996).
- 2) Bu tepkime bitiminde çok fazla organik maddenin kararlı ve son ürünler olan su (H_2O) ve karbondioksit (CO_2) kadar mineralizasyonu mümkün olabilmektedir. Bundan dolayı arıtma verimi bilinen diğer proseslere göre oldukça yüksektir.
- 3) Diğer arıtım yöntemlerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur bertarafının oluşturduğu problemler ve ek maliyetler ileri oksidasyon yöntemlerinde neredeyse yok denecek kadar azdır.

- 4) Kirleticiler ve hidroksil radikalleri arasında gerçekleşen reaksiyonun gerçekleşme süresi kıyaslanacak olursa özellikle biyolojik arıtma sistemlerine oranla çok daha düşüktür.
- 5) İleri oksidasyon proseslerin başka bir üstünlüğü ise diğer arıtma sistemlerine oranla daha az alana gereksinim duymasındır.
- 6) İleri oksidasyon proseslerinde sağlanan yüksek orandaki arıtma verimi ile atıksularda bulunan kirleticilerin büyük bir kısmı giderilebilir ve işletmeye iyi kalitede geri kazanılmış su elde edilir. Bunun sonucunda işletme için temiz su kaynağına alternatif bir su kaynağı elde edilir ve dolayısı ile işletmenin su maliyeti düşürülebilir.

2.4. Optimizasyon

Optimizasyon, en basit tanımı ile mevcut koşullar altında en iyiyi arama sürecidir. Daha teknik bir ifadeyle, optimizasyon bir fonksiyonun eğer varsa minimize veya maksimize edilmesi olarak tanımlanabilir. Optimizasyon amaçlarından biri de maksimum kâr veya minimum maliyeti sağlayacak üretim miktarını kısıtlara bağlı olarak tespit etmektir. Bugün, optimizasyon yapay zeka, yöneylem araştırması ve bilgisayar bilimleri gibi bir çok alanda karar vermenin nesnel aracıdır.

En iyi çözümü elde etmek için birbirleriyle rekabet yarışında olan çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Farklı uygulama alanları/problemleri farklı çözüm yöntemi gerektirmektedir. Son zamanlardaki yönelim ise bir problem için, tek bir yöntemin yeterli olmadığı durumlarda optimizasyon tekniklerinin bileşimini kullanmaktır. Kullanılan bu teknikler bugün büyük ölçekli (large-scale) problemleri bile yüksek kalite ile çözüme kavuşturabilmektedir. Kullanılan yöntemler; faktöriyel tasarım analizi, sınır ağları, çok değişkenli optimizasyon, yanıt yüzey yöntemi, Taguchi metodudur.

2.4.1. Faktöriyel tasarım analizi

Tam faktöriyel tasarım, tasarım parametrelerinin olması muhtemel bütün kombinasyonlarını, etkileşimlerini ve seviyelerini hesaba katmaktadır. Fakat bu

durumda, özellikle yüksek seviyelerle yapılan tasarım çalışmalarında uygulanması istenen deney sayısı, parametre sayısı ile orantılı olarak çok yüksek miktarlarda olabilmektedir. Yüksek sayıdaki deneylerin her birinin uygulanması oldukça masraflı, zaman alıcı ve düşük etkinlikli olabilmektedir.

Kısmi faktöriyel tasarımlar ise tam faktöriyel tasarımın belirli orandaki bir kısmını kullanırlar ve ana parametre etkilerini, bazı parametreler arası etkileşimleri bu orana göre tasarıma dahil ederler. Buna bağlı olarak, kısmi faktöriyel tasarım için, tam faktöriyel tasarımın sistematik olarak düzenlenmiş bir altkümümesi olduğu söylenebilir.

2.4.2. Sinir ağları

Sinir ağları, elle çözüm imkanı vermeyen son derece karmaşık yapıya sahip, insan beynindeki sinir ağları gibi çalışarak en zor problemlerin çözümünü sağlayan ve değişken yapısı konusunda herhangi bir kısıtlama getirmeksizin değişkenler arasındaki ilişkiyi ortaya koyan çok esnek bir yöntemdir. Sinir ağları, nöronlar olarak bahsedilen basit hesap hücrelerinin birbirleriyle bağlantılarını kullanarak insan beyninde olduğu gibi bilgiyi kaybetmeden hedefe doğru minimum hata ile ulaşılmasını sağlar (Lee 2001; Francis 2003).

Sinir ağları, ağ hatasının optimal değerini bulmak için geriye doğru yayılma algoritmasını kullanarak aşama aşama en iyi tahmine ulaşmaya çalışır (Abdul-Kareem *et al.* 2001). Basit bir ağda, p girdi vektörü ile W ağırlık matrisi çarpılır ve bu çarpıma b sapmasının eklenmesiyle f dönüşüm fonksiyonunun girdisi elde edilir. Ağ, elde edilen bu yeni girdiyi f dönüşüm fonksiyonu yardımıyla ağ içinden ileterek a çıktısını oluşturur (Haykin 1999; Abdul-Kareem *et al.* 2001).

Sinir ağlarında kullanılan hiperbolik tanjant sigmoid dönüşüm fonksiyonu aşağıdaki biçimdedir.

$$f(\sum wp + b) = \frac{2}{(1+e^{-2(\sum wp+b)})} - 1 \quad (2.9)$$

2.4.3. Çok değişkenli optimizasyon metodu

Optimizasyon metotlarından biri olan çok değişkenli istatistiksel analiz, incelenmek istenen olay ve bu olay çevresindeki çok sayıdaki içsel ve dışsal faktörleri dikkate alarak, problemi kökenindeki yapısına ilişkin bilgilere göre incelemek ve bu incelemeler sonucunda çözümlere ulaşmak için geliştirilmiş yöntemler bütünüdür.

Çok değişkenli istatistiksel analiz yöntemlerinden faktör analizinde, gözlenen fazla sayıdaki değişken, daha az sayıda hipotetik neden ya da faktör ile açıklanmaya çalışılır. Bunun için de değişkenler arasındaki korelasyonlar göz önünde bulundurulur. Orijinal değişken kümesindeki önemli tüm bilgileri içeren çözümlere ulaşıldığında faktör analizi tatmin edici olacaktır (Eysenck 1999).

Sonuç olarak faktör analizinin en önemli amacı boyut indirgemesi olup, analiz sonrasında çok sayıda birbiri ile ilişkili, yorumlanması güç orijinal değişkenler yerine, birbirinden bağımsız, kavramsal olarak anlamlı, daha az sayıda hipotetik değişkenlerin (faktörlerin) bulunması ile ilgilenir (Bartholomew 1980).

2.4.4. Yanıt yüzey yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi, proses içerisindeki proses değişkenlerinin deneysel uzayını incelemek için deneysel stratejileri, sistemin cevabını ve sistemin üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasında var olan ilişkiyi belirlemek için kullanılan ampirik modelleme yöntemlerini ve proses değişkenlerinin sistemin cevabında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon yöntemlerini kapsamaktadır. Yanıt yüzey yöntemi genel olarak üç aşamadan (eleme çalışmaları, bölge incelemesi ve işlemin veya ürünün optimizasyonu) meydana gelmektedir.

Eleme denemelerinde daha az sayıda ve verimli ana deneme yapılmasına olanak tanımaktadır. Bölge incelemesinde ulaşılmak istenen amaç, eleme çalışmaları ile belirlenen bağımsız değişkenlerin sistemin cevabında oluşturdukları değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip yada yakın sonuçlar vermediğini bulmaktır. Yanıt yüzey yönteminin son adımı ise işlem optimum noktaya yaklaştığında başlamaktadır. Gerçek yanıt fonksiyonu optimum nokta çevresinde son derece önemli bir eğrilik göstermektedir. Gösterilen bu eğriliği tahmin ederken lineer olmayan modeller ki genellikle bu modeller ikinci dereceden polinomiyal modeller ve üssel modeller veya eksponensiyel modeller tercih edilmektedir. İstenen amaca uygun bir model elde edildikten sonra, oluşturulan uygun model optimum noktanın araştırılmasında kullanılmaktadır.

2.4.5. Taguchi metodu

Taguchi metodu, Genichi Taguchi tarafından 1950’lerde bir proses optimizasyon tekniği olarak geliştirilmiştir (Ranjit 1990). Maliyetleri en düşük seviyede tutmak için, en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden birisi de Japon Bilim adamı Genichi Taguchi’nin geliştirmiş olduğu “Taguchi Yöntemi” dir (Taguchi 1987). Parametre dizaynına Taguchi’nin yaklaşımı, performans ve maliyet için en uygun dizayna yakın parametrelerin belirlenmesi için sistematik ve etkin bir metottur (William and Creveling 1995).

Taguchi metodu ve klasik metodlar arasında bazı farklar bulunmaktadır. Bu farklardan birinci ve en önemlisi, Taguchi metodunda yapılan deneylerde ortogonal dizilişlerin etki parametrelerinin yeniden oluşturulması için kullanılmasıdır. Diğer ise çeşitli “signal to noise” oranlarının bir Taguchi uygulamasında, hedeflenen performans etrafındaki değişkenliği ölçmek için kullanılmasıdır.

Taguchi metodunun parametre tasarımı için öncelikle ilk aşamada performans karakteristikleri tespit edilir ve işlem parametreleri tahmin edilerek seçilir. İkinci aşamada, kaç adet parametre derecesi olduğu ve işlem parametreleri için hangi tür

karşılıklı etkilerin olasılık dâhilinde olduğu belirlenir. Bu aşamadan sonra uygun ortagonal diziliş seçilir ve parametre işlemleri ortagonal dizilişe tanımlanır. Daha sonra yapılması muhtemel deneyler, ortagonal diziliş düzenlemesine yerleştirilmeye hazır hale gelir ve performans istatistikleri ölçülür. Yapılan ölçümlerden sonra elde edilen deneysel sonuçlar, performans istatistikleri ve tutarsızlık analizi yardımıyla analiz edilir. Devamında ise işlem parametrelerinin en uygun seviyelerinin/derecelerinin seçimi vardır. Son aşamada en uygun işlem parametreleri direkt olarak deney açıklamasında doğrulanır.

Optimizasyon metodu olan Taguchi'nin felsefesi aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Üretilmek istenen ürünlerin kaliteleri ile alakalı önemli bir boyut o ürünlerin toplumda meydana getirdiği kayıplardır.
- Rekabeti içeren ekonomide kaliteyi sürekli geliştirmek ve maliyetleri azaltmak işletmenin kalıcılığı için gerekli ve zorunludur.
- Daimi olan bir kalite geliştirme programı ürün-hedef değerlerinden sapmaları sürekli azaltmayı içerir.
- Elde edilen ürünün performansında sapmadan dolayı meydana gelen ve bunun sonucunda tüketicide oluşan kayıp o sapmanın karesi ile orantılıdır.
- Üretilcek olan ürünün maliyeti ve kalitesi o ürünün tasarım mühendisliği ve üretim süreci tarafından belirlenir.
- Bir ürünün performansındaki sapmayı minimize etmek için ürünün performans özellikleri üzerinde etkili olabilecek parametrelerin lineer olmayan etkilerini kontrol altında tutmak gerekir.
- İstatistiksel olarak dizayn edilmiş deneyler ürün veya proseslerle alakalı performans sapmalarını minimize etmek için kullanılır.

Felsefesi çok kapsamlı bir etkiye sahiptir, ancak üç basit kavrama dayanmaktadır ve tekniği tamamen bu üç fikirden oluşmaktadır (Viswanathan 2005).

- Ürün kalite denetime ihtiyaç duyulmaksızın tasarlanmalıdır.

- Hedeften sapma en aza indirgenerek daha iyi kalitede ürün elde edilebilir. Ürün kontrol edilemeyen çevresel faktörlerden etkilenmeyecek şekilde tasarlanmalıdır.
- Zarar, sistem genelinde ölçülmelidir.

Taguchi'nin deney tasarım yöntemi, farklı parametrelerin, farklı seviyeleri arasından optimum kombinasyonu saptamak adına oldukça yararlı bir yöntemdir (Güral 2003).

Taguchi yöntemi dört adımda uygulanmaktadır;

- 1) İlk olarak ürün/proses, önemli kalite özellikleri ve tasarım parametreleri ile ilgili bir beyin fırtınası yapılır.
- 2) Tasarım ve deney aşamasına geçilir.
- 3) En iyi durumu saptamak için sonuçlar analiz edilir.
- 4) Son olarak testi onaylamak için en iyi şartlar kullanılır.

Optimum şartı saptamak için her bir faktörün esas, temel etkileri çalışılarak bulunur. Bulunan bu ana etkiler faktörlerin etkilerinin genel yönelimlerini gösterir. İstenen sonucu düşük değerin mi yada yüksek değerin mi ortaya çıkardığı bulunduğunda, en iyi sonuçları ürettiği umulan faktörlerin seviyeleri tahmin edilebilir. Varyans analizi (ANOVA), her bir faktörün yüzde etkisini saptamak için deney sonuçlarına genellikle uygulanan genel bir istatistiksel işlemdir. Bir analiz için verilen ANOVA çizelgesi, hangi faktörlerin kontrol edilmesi gerektiğinin saptanmasına yardımcı olur.

Optimum şartlar saptandığında, öncelikle, bir doğrulama deneyinin yapılması iyi bir adımdır. Bununla beraber, optimum olmayan koşullarda yürütülen deney sonuçlarından optimum koşullardaki performansı öngörmek mümkün kılınmaktadır. Taguchi, bütün analizi gerçekleştirmek için iki farklı yol önermiştir. Önerdiği yollardan birincisi bir tek çalışmanın sonucunu veya tekrarlanan çalışmaların ortalamalarını ana etki ve yukarıda anlatılan ANOVA analizleri ile saptayan standart yaklaşımdır. Özellikle çok parametrelili çalışmalar için şiddetle önerilen ikinci yaklaşım ise, analizdeki aynı adımlar için S/N

oranı (signal to noise ratio) kullanır. S/N analizi, sonuçlardaki varyasyonlardan proses şartları için en ideal grubu belirler.

Elde edilecek olan herhangi bir ürünün kalitesi, ölçümün niteliğine bakmaya gerek duyulmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonu ile ölçüldüğünden, yapılan ölçüm üç karakteristiğin (en büyük en iyi, en küçük en iyi, nominal değer daha iyi) birine ait olacaktır (Roy 1990; Oğuz vd 2006).

En büyük en iyi

En büyük en iyi tolerans uygulamalarında kalite değişkeninin bir üst sınırı yoktur ve dolayısıyla bir üst sınır olmadığı için hedef değer de yoktur. Ölçü büyüdükçe verimlilik ölçü büyüklüğünden ötürü artacaktır. Buna örnek olarak malzemelerin dayanıklılığı verilebilir. Yanıtı maksimize etmesi istendiğinde seçilir. Bu durumda, y'nin hedef değeri sonsuzdur ve gürültü oranı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$SN_L = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right] \quad (2.10)$$

En küçük en iyi

Bu karakteristik (en küçük en iyi) tipi negatif yönden bir sapma göstermez. Daima alt sınırın olması istenmektedir. Tolerans azaldıkça durumda bununla orantılı olarak iyileşme artar. Bu tipe örnek olarak bir üretim sürecindeki hurda miktarı verilebilir. Yanıtı minimize etmesi istendiğinde seçilir. Bu tür problemlerde, kalite değişkeni y'nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda gürültü oranı şöyle tanımlanmaktadır:

$$SN_S = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right] \quad (2.11)$$

Nominal değer daha iyi

Bu durumda (hedef değer en iyi) sapmalar iki yönlü olarak değişebilir. Dolayısıyla iki taraflı toleransa sahiptir denilebilir. Buna en iyi örnek olarak da boyut kriterleri verilebilir. Amaçlanan değer hedeflendiğinde seçilir. Bu tarz problemlerde, y için belli bir hedef değer (örneğin tane boyutu gibi) verilmiştir. Bu durumda,

$$SN_N = -10 * \text{Log}_{10} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_0)^2 \right] \quad (2.12)$$

Yukarıda verilen denklemlerde, n yinelenen deney sayısı, y performans değeridir. Bir proseste elde edilmek istenen sonuç, maksimum değere ulaşmak ise, SNL değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç minimum değere ulaşmaksa bu durumda SNS'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur.

Her üç problemde de, varılmak istenen sonuç SN oranını maksimize etmektir. Taguchi'ye göre, SN oranlarının maksimize edilmesi, bir yandan sinyali artırırken, diğer yandan da varyansı azaltmaktadır (PHadke 1989) Çeşitlilik oluştuğunda, Taguchi bunun çevresel değişimden ve tasarımdaki fiziksel aktiviteden olduğunu söyler (Taguchi 1987).

Taguchi deneysel tasarım metodunda geliştirilen metodoloji üç temel kavramdan oluşmaktadır. Bu üç temel kavram ise; sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımı olarak tanımlanır (Gural 2003).

Sistem tasarımı: Bu yöntemin ilk adımıdır. Sistem tasarımı adımı eldeki bütün materyaller değerlendirilir, bununla beraber varolan teknolojik yenilikler araştırılır ve sistemde kullanılabilirliği üzerine fizibilite çalışması yapılır. Sistem tasarımı adımı amaç en az maliyetle en iyi ürün dizaynı ve maksimum müşteri memnuniyetini sağlamaktır.

Tolerans tasarımı: Bu tasarım parametre saptama çalışmaları sonucu istenilen hedef elde edilmediği takdirde yapılan ilave çalışmalardır. Tolerans tasarımında gözlenen değerlerden yararlanılarak ürünün hedef değerden sapma göstermesinin sebep olduğu kayıplar bulunur ve bu sapmalar azaltılır.

Parametre tasarımı: Parametre tasarımı ise süreç yenilemesi ve iyileştirmesinin en önemli olduğu adımdır. Parametre tasarımı adımıda üretilecek olan ürünün ya da geliştirilecek olan ürün özelliklerinin olması istenilen en iyi seviyeye getirilebilmesi için üretimde kullanılan parametrelerin iyileştirilmesi sağlanır. Parametre-tasarım deneyleri bilgisayar simülasyon deneyleri veya fiziksel deneyler aracılığıyla gerçekleştirilebilir.

Gürültü faktörü üç temel bölüme ayrılabilir;

- Dışsal gürültü faktörleri, çeşitliliğin kaynakları da dışsal etkilere gelmektedir.
- Ünite gürültü, üretilen iki bileşen tam olarak birbiriyle aynı olamaz.
- İçsel gürültü, eskimeden, bozulmadan depolama veya kullanımdaki hasargörmeden kaynaklanır.

Üretim sırasında elde edilmek istenen ürünün kalitesini olumsuz etkileyecek kontrol edilemeyen etkiler saptanır. Saptanan bu etkilere kontrol edilemeyen parametre adı verilmektedir ve bu saptanan parametrelerin etkileri minimize edilmelidir. Bu adımda parametreler küme haline getirilirken Taguchi tarafından geliştirilen ortogonal diziler kullanılmaktadır. Aynı zamanda gürültü oranı (S/N - Signal/Noise) analizi ile hesaplama yapılabilir. Parametreler saptandıktan sonra varolan Taguchi ortogonal dizisinden en uygun olan diziyi seçmek gerekmektedir.

Taguchi metodu ile çalışan bir araştırmacı 5 parametreye sahip ise ve bu beş parametrenin 3 seviyesi olduğu kabul edilirse L18 dizisi ortogonol diziler arasından en uygun dizi olarak seçilir. Çizelge 2.1’de verilen ortogonol dizilerden olan L“16 ve L“32 dizileri 4 seviyeli deneyler için kullanılmaktadır. Aşağıda verilen çizelgenin dışında kalan parametre ve seviyeler için deney şartları daha zor olduğundan parametre veya

seviye küçültülerek uygun diziye getirilmesi tavsiye edilmektedir. Aynı zamanda ortalamalar ve gürültü oranı (S/N) değerleri de hesaplanarak kaydedilir.

Çizelge 2.1. Taguchi metodu ortogonal dizini

SEVİYE SAYISI												
2			3			4			5			
P=2	S=2	L4	P=2	S=3	L9	P=2	S=4	L' 16	P=2	S=5	L25	
P=3	S=2		P=3	S=3		P=3	S=4		P=3	S=5		
P=4	S=2		P=4	S=3		P=4	S=4		P=4	S=5		
P=5	S=2	L8	P=5	S=3	P=5	S=4	P=5		S=5			
P=6	S=2		P=6	S=3	P=6	S=4	P=6	S=5				
P=7	S=2		P=7	S=3	P=7	S=4	P=7	S=5				
P=8	S=2	L11	P=8	S=3	L18	P=8	S=4	L' 32	P=8	S=5	L50	
P=9	S=2		P=9	S=3		P=9	S=4		P=9	S=5		
P=10	S=2		P=10	S=3		P=10	S=4		P=10	S=5		
P=11	S=2		P=11	S=3			P=11		S=5			
P=12	S=2	L16	P=12	S=3	L27					P=12		S=5
P=13	S=2		P=13	S=3								
P=14	S=2		P=14	S=3								
P=15	S=2	P=15	S=3									
P=16	S=2	L32	P=16	S=3		L36						
P=17	S=2		P=17	S=3								
P=18	S=2		P=18	S=3								
P=19	S=2		P=19	S=3								
P=20	S=2		P=20	S=3								
P=21	S=2		P=21	S=3								
P=22	S=2		P=22	S=3								
P=23	S=2		P=23	S=3								
P=24	S=2											
P=25	S=2											
P=26	S=2											
P=27	S=2											
P=28	S=2											
P=29	S=2											
P=30	S=2											
P=31	S=2											

2.4.5.a. Taguchi deneysel tasarımının prosedürleri

Taguchi metodu ile yapılan deney tasarımlarında uygulanması gerekli olan bazı temel prosedürler saptanmıştır. Yapılması istenilen deneyin tam olarak Taguchi metoduna göre gerçekleştirilebilmesi için bu temel prosedürlerin uygulanması gerekmektedir.

- 1) Problemin saptanması ve problemin tanımlanması.
- 2) Yapılacak olan deneydeki faktörlerin seçimi ve bu faktörlerin aralarındaki etkileşimlerin değerlendirilmesi (akış diyagramı, beyinbirtması, sebep-sonuç diyagramı gibi metotlar kullanılarak).
- 3) Belirlenen deney parametrelerinin ve parametrelere ait seviyelerin saptanması
- 4) Parametrelerin iki şekilde; kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olarak ayrılması
- 5) Ayrılan parametreler arasında herhangi bir etkileşimin olup olmadığının kontrol edilmesi
- 6) Yapılması istenen deneye uygun ortagonal dizinin seçilmesi
- 7) Deneydeki bütün parametrelerin belirlenen ortagonal sütuna atanması
- 8) Kalite kayıp fonksiyonları ve performans istatistiklerinin seçilmesi
- 9) Deneylerin belirlenmiş olan tekrarda yapılması ve yapılan deneylerin sonuçlarının kaydedilmesi
- 10) Varyans analizinin yapılması ve bu varyans analizi sonucunda etkin parametrenin saptanması
- 11) Elde edilmek istenen sonuca göre en iyi parametre seviye birleşkesinin belirlenmesi
- 12) Son olarak en iyi parametre kombinasyonu ile gerçekleştirme çalışmasının yapılması ve bu çalışmanın (deneyin) sonuçlandırılması

Yukarıda verilen basamakların takip edilmesi sonucunda proses ya da ürün için optimum performansın elde edileceği deney parametreleri saptanarak, deneyde ele alınan faktörlerin veya parametrelerin kalite değeri üzerindeki etkisi öngörülebilecek ve optimum deney parametreleri neticesinde elde edilebilecek kalite veya performans değeri tahmin edilebilecektir.

2.4.5.b. Taguchi deney tasarımı varyans hesabı

Taguchi metodu kullanılarak yapılan deney tasarımı sonucunda elde edilen veri kümesinin varyans hesabı yapılır. Yapılması gereken bu varyans hesabında aşağıda verilmiş olan formüller kullanılmaktadır.

$$SS_A = \left[\sum_{i=1}^{K_A} \left(\frac{A_i^2}{n_{A_i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N} \quad (2.13)$$

Burada geçen K_A , A_i , n_{A_i} ise;

K_A = A Parametresinin sahip olduğu seviye sayısını

A_i = A_i seviyesindeki gözlemlerin toplamını

n_{A_i} = A_i seviyesi altındaki gözlem sayısını belirtmektedir.

$$SS_{A \times B} = \left[\sum_{i=1}^c \left(\frac{(A \times B)^2}{n_{A \times B_i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N} - SS_A - SS_B \quad (2.14)$$

c = Etkileşimli parametrelerin kombinasyon sayısı

$A \times B$ Etkileşimli parametresinin i . Koşul altındaki verilerin toplamı

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{A \times B} + SS_C \quad (2.15)$$

SS_T = Toplam kareler toplamı değerini

SS_A = A Parametresine ait olan kareler toplamı değerini

SS_B = B Parametresine ait olan kareler toplamı değerini

$SS_{A \times B}$ = $A \times B$ Etkileşimine ait olan kareler toplamı değerini

SS_C = C Parametresine ait olan kareler toplamı değerini göstermektedir.

$$SS_T = [\sum_{i=1}^n (y_i^2)] - \frac{T^2}{N} \quad (2.16)$$

N = Gözlemlerin toplam sayısı

y_i = i. Gözlem

T = Tüm gözlemlerin toplamı

$$V_A = k_A - 1$$

$$V_B = k_B - 1$$

$$V_{AXB} = (V_A).(V_B) \quad (2.17)$$

V_A = A parametresinin serbestlik derecesi

V_B = B parametresinin serbestlik derecesi

V_{AXB} = AxB Etkileşimin serbestlik derecesi

$$V_T = V_A + V_B + V_{AXB} + V_C$$

$$V_T = N - 1 \quad (2.18)$$

V_A = A Parametresinin serbestlik derecesi

V_B = A Parametresinin serbestlik derecesi

V_{AxB} = AxB Etkilesimli serbestlik derecesi

N = Toplam deneme sayısı

$$V_C = \frac{SS_E}{v_e} \quad (2.19)$$

V_c = Hata varyansı

v_e = Hatanın serbestlik derecesi

SS_E = Hatanın kareleri toplamı

$$V_A = \frac{SS_A}{v_A}, V_B = \frac{SS_B}{v_B}, V_{AXB} = \frac{SS_{AXB}}{v_{AXB}} \quad (2.20)$$

V_A = A Parametresinin varyansı

V_B = B Parametresinin varyansı

V_{AXB} = AxB Etkileşiminin varyansı

$$F_A = \frac{V_A}{V_C} \quad (2.21)$$

F_A = A Parametresine ait F değeri

V_A = Payın serbestlik derecesi

V_C = Paydanın serbestlik derecesi

$$SS'_A = SS_A - (V_e).(V_A), P = \frac{SS'_A}{SS_T} \times 100 \quad (2.22)$$

SS'_A = A Parametresine göre kareler toplamının beklenen değeri

P = Deneye katkı yüzdesi

Yukarıda belirtilen formüllere göre Taguchi metodu ile çalışılan deney tasarımının varyans analizi hesaplanmak istendiğinde aşağıda verilen sıra takip edilebilir. Hesaplanmak istenen varyans analizi ise hem gürültü oranı değerine göre hemde ortalamaya göre yapılabilir.

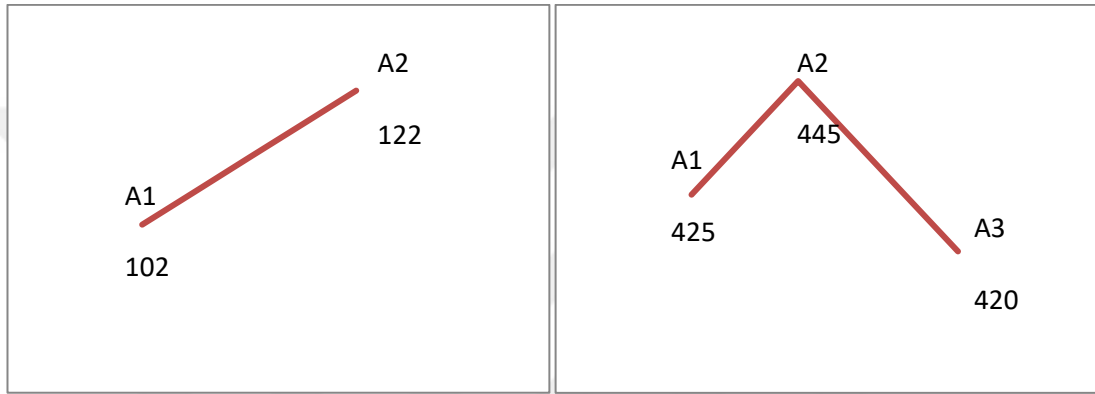
- 1) Varyans analizinde ilk olarak eşitlik 2.13 kullanılarak her bir parametrenin (SS_A) kareler toplamı hesaplanmaktadır.
- 2) Hesaplanan deney parametreleri arasında bir etkileşim var ise eşitlik 2.14 kullanılarak etkileşimli parametrenin (SS_{AXB}) kareler toplamı hesaplanır.
- 3) İkinci adımdan sonra eşitlik 2.15 ve 2.16'daki denklemler kullanılarak kontrol edilebilen parametrelerin SST yani toplam kareler toplamı değeri hesaplanır.

- 4) Bir sonraki adımda ise kontrol edilebilen etkileşimlerin ve parametrelerin (V_A) serbestlik dereceleri eşitlik 2.17 kullanılarak hesaplanmaktadır.
- 5) Eşitlik 2.18'i kullanarak serbestlik dereceleri hesaplanmış olan her bir parametrenin ve her bir etkileşimlerin serbestlik dereceleri toplanır.
- 6) SS_E : Deney kapsamında kontrol edilemeyen parametrelerin kareleri toplamını belirtmektedir ve bununla beraber kontrol edilemeyen parametrelerin serbestlik dereceleri de toplamıdır. Hatanın serbestlik derecesini elde etmek için, Ortogonal dizinin serbestlik derecesinden kontrol edilebilen parametrelerin serbestlik derecesi çıkartılır. Daha sonra ise eşitlik 2.19 kullanılarak, hatanın kareleri hesaplanır. Bulunan hatanın kareleri toplamı değeri hatanın serbestlik derecesine bölündüğünde hata varyansı elde edilmiş olunur.
- 7) Kontrol edilebilen her bir etkileşim ve her bir parametrenin varyansı eşitlik 2.20 kullanılarak hesaplanır. Bu hesaplama ise parametrenin kareleri toplamının o parametrenin serbestlik derecesine bölünmesi ile elde edilir.
- 8) Eşitlik 2.21 ise her bir parametrenin F değerinin meydana getirilmesi için kullanılmaktadır. Burada istenilen (F değeri) sonuç, kontrol edilebilen her bir parametrenin varyansının hata varyansına bölümü ile ortaya çıkar. F değeri çizelgesi ise standart olarak bilinen bir çizelgedir. Çıkan sonuç deneyin bir parametresinin serbestlik derecesini “pay”, hatanın serbestlik derecesini ise “payda” olarak hesaba katar.
- 9) Ve son olarak herhangi bir parametrenin yapılan deneye ne kadar katkı sağladığı saptamak için eşitlik 2.22 kullanılabilir.

2.4.5.c. Taguchi metodunda etkin parametrelerin belirlenmesi

Taguchide etkin parametrelerin belirlenmesi amacıyla sütun etkisi metodu kullanılmaktadır(Ross 1995). Şekil 2.4. örnek model olarak gösterilmek istenirse, deneylere karşılık gelen gürültü oranı değerleri (S/N değerleri) ya da ortalama değerleri, parametrelerden biri olan A parametresinin 1. seviyesine karşılık gelenler toplanır. Ve sonrasında A parametresinin 2. seviyesine karşılık gelen ortalamalar ya da gürültü oranı (S/N) değerleri de toplanıp diğer seviyenin toplamından çıkarılır. Bu işlem neticesinde aradaki farkın işaretine bakılmaksızın büyük farka sahip olan etkili olarak kabul edilir.

Etkin parametreler belirlenmek istendiğinde seviyelere karşılık gelen değerler bir grafik üzerinde şematize edilebilir. 2 seviyeli ve 3 seviyeli A parametresinin sütun etkisi metodu aşağıdaki Şekil 2.4. de grafik üzerinde gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde sol tarafta bulunan şekilde A1 seviyesine ait değerlerin toplamı 102 ve A2 seviyesine ait değerlerin toplamının 122 olduğu görülmektedir. Buna bakılarak yorum yapıldığında A parametresinin en etkili seviyesi 2'dir denebilir.



Şekil 2.4. Etkin parametrelerin gösterimi

2.4.5.d. Taguchi methodunun avantaj ve dezavantajları

Taguchi metodunun avantajı, Taguchi metodunun kesin betimleme sınırlarının içinde bir değerden ziyade ortalama performans karakteristik değerinin hedef değerine yakın olduğuna dikkat çekip vurgu yapmasıdır. Bunun sonucunda ürün kalitesi artmakta ve gelişmektedir. Bunlara ek olarak deneysel tasarımlar ve mühendislik uygulamaları için uygulamayı basit bir şekilde daha güçlü ve daha kolay anlaşılır bir hale getirir.

Taguchi metodu çalışılan bir araştırma projesinin alanını hızlıca daraltmak ya da var olan verilerden yola çıkarak üretimdeki problemleri tanılayıp açıklayabilir. Başka bir şekilde Taguchi metodu fazla sayıda farklı parametreyle büyük miktarlarda deneysel çalışma gerektirmeksizin analizlerin yapılmasına olanak ve kolaylık sağlar. Örnek verecek olursak 8 değişkeni olan bir prosesi ele alalım; her 3 durum için 38 test yapılması gerekmektedir. Fakat bunun yerine Taguchi metodunun ortogonal dizimi kullanılarak bu

sayı 18 ya da daha az (yapılması gereken deney sayısının %3'ü kadar) deney sayısına indirilebilir. Bu yöntemle, sadece karakteristik performans üzerine en çok etki eden anahtar parametrelerin açıklanması sağlanabilir. Böylelikle parametreler üzerinde yapılacak olan sonraki çalışmaların sonuçları değerlendirilip proses üzerindeki etkileri az ise göz ardı da edilebilir.

Taguchi metodunun dezavantajlarından en önemlisi birbirine bağlı karşılaştırmalı sonuçların elde edilmesidir. Çünkü uygulama sonucunda elde edilen birbirine bağlı sonuçlara bakılarak karakteristik performans değerleri üzerinde hangi sonucun gerçekte en fazla etkiye sahip olduğunu gözlemlenemez. Bununla beraber ortagonal dizinlerle oluşturulabilecek bütün kombinasyonları da test edilemez, Taguchi metodu bu sebepten ötürü gereksinim duyulan bütün değişken değerler için kullanılmamalıdır.

Taguchi metodunun dezavantajlarından bir diğeri ise metodun “offline” yani bağımsız olmasıdır, bu sebepten ötürü simültane çalışmalar gibi dinamik, proseslere uygun bir meto olmaktan çıkmaktadır. Çünkü Taguchi metodu düşük kaliteyi düzeltmekten ziyade kaliteyi dizayn etmekle ilgilenen bir metottur. Bu metot proseslerin geliştirilmesi aşamasında uygulanmaktadır.

2.5. Reaksiyon kinetiği

Reaksiyon kinetiği; kimyasal bir reaksiyonun zamanla ilerlemesini inceler ve ilerleme hızını istenilen şartlarda tutmak için yapılması gerekenleri veya reaksiyon hızını değiştiren faktörleri araştırır. Reaksiyon hızları, değişik metotlarla, maddelerin konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak izlenmesiyle hesaplanabilir.

Herhangi bir (t) anında reaksiyona giren maddelerden birinin derişimi (c) ise,

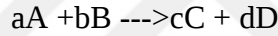
$$\text{Reaksiyon hızı} = -dc/dt$$

Aynı (t) anında reaksiyonda meydana gelen ürünlerden birinin derişimi (x) ise

$$\text{Reaksiyon hızı} = +dx/dt$$

[(-) ve (+)işaretleri reaksiyon sırasında derişimin zamanla azaldığını ve arttığını göstermektedir.]

Çok basamaklı bir mekanizmada en yavaş yürüyen reaksiyon, reaksiyon hızını belirleyen adımdır. Tepkimelerin hızını etkileyen maddelerin derişimleri değiştirildiğinde, tepkime hızının sayısal değeri değişir. Hızdaki bu değişim, her zaman derişimdeki değişimle orantılı değildir. Madde derişimi iki katına çıkarıldığında tepkimenin hızı iki, dört, sekiz veya ondalıklı katları şeklinde artabilir.



$$\text{Reaksiyon hızı} = k [A]^m [B]^n$$

m => A ya göre mertebe

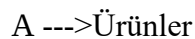
n => B ye göre mertebe

Reaksiyonun mertebesi= m + n

Bu çalışma kapsamında 4 farklı kinetik modeli çalışılmıştır.

2.5.1. Birinci dereceden kinetik model

Birinci dereceden bir reaksiyon aşağıdaki şekilde ifade edilir.



Bu reaksiyonun hızı herhangi bir t anında A nın derişimi ile doğru orantılı olacağından reaksiyon hızı:

$$\ln([C_0] / [C_t]) = -kt \quad (2.23)$$

formülü ile hesaplanır.

2.5.2. Yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli Lagergren tarafından bulunmuştur. (Lagergren 1898). Yalancı birinci derece hız denklemi;

$$\ln \left(\frac{C_t - C_e}{C_0 - C_e} \right) = -kt \quad (2.24)$$

formülü ile hesaplanır.

2.5.3. İkinci derecen kinetik model

İkinci derece kinetik modele göre reaksiyon hızı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt \rightarrow \frac{C_0 - C_t}{C_0 C_t} = kt \quad (2.25)$$

2.5.4. Yalancı ikinci dereceden kinetik model (Pseudo-second order kinetik model)

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli Y.S. Ho tarafından bulunmuştur. Ho ve McKay 1995’de çift değerli metal iyonlarının turba kömürü üzerindeki kinetik prosesini incelenerek yalancı ikinci derecen kinetik modelini elde etmişlerdir (Ho and McKay 1999). Yalancı ikinci derece hız denklemi;

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{kC_e^2} + \frac{1}{C_e} t \quad (2.26)$$

Formülü ile ifade edilir.

2.6. Standart Sapma (Standard Deviation, SD):

Dağılımdaki tüm verilerin aritmetik ortalamaya ile olan farklarının karelerinin ortalamasının kareköküdür. Varyansın karekökü standart sapmayı verir. Bir çalışma grubundaki her bir verinin ortalamaya göre ne kadar uzaklıkta olduğunu, bir diğer deyişle dağılımın ne yaygınlıkta olduğunu gösteren bir ölçüdür. Başka bir şekilde tanımlanacak olursa; belirli bir popülasyonda incelenen özelliğin (veya özellikle ilgili değerlerin ya da ölçümlerin) ne genişlikteki bir aralıkta (dar veya geniş) dağıldığının göstergesi varyans ve onun bir türevi olan standart sapmadır. (Varyansın karekökü standart sapmayı verir). Standart sapma büyüdükçe dağılım yaygınlaşır.

Standart sapma ve varyansın hesaplanması aşağıdaki gibidir.

- 1) Aritmetik ortalama hesaplanır.
- 2) Her ölçümün aritmetik ortalamadan farkı alınır.
- 3) Farkların kareleri alınıp toplanır.
- 4) Bulunan toplam, öğrenci sayısına bölünerek ölçümlere ait varyans bulunur.
- 5) Hesaplanan varyansın karekökü alınarak standart sapma bulunur.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

(2.27)

Formülü açıklamak gerekirse:

- σ : Standart Sapma
- N: Dizinin Eleman Sayısı
- x_i : Dizinin x. elemanı.
- $\bar{x}$: Dizideki Sayıların Aritmetik Ortalaması

Basit formül ise şöyledir;

$$SS = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.28)$$

Bu formüldeki x, aritmetik ortalama, n ise eleman sayısı. Formüle göre tüm elemanların aritmetik ortalamadan farklarının kareleri toplanır, sonucu eleman sayısının bir eksiğine bölünür ve çıkan değerin karekökü alınır.

2.7. Kaynak Özetleri

Boyarmaddelerin giderimi ile literatürde çok fazla sayıda araştırma mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

Tanyol (2017) çalışmasında malahit yeşili boyası içeren atıksuların ileri oksidasyon yöntemlerinden fenton oksidasyon prosesi ile renk giderimini çalışmıştır. Ve çalışmasında İşletme parametrelerinin optimizasyonuna yer vermiştir. Bu parametreleri optimize etmek için cevap yüzey yönteminin deneysel dizaynlarından biri olan merkezi kompozit tasarımını kullanmıştır. Deneylerini 25 °C ve pH= 3,4'de sentetik olarak hazırlanan malahit yeşili çözeltisi kullanarak gerçekleştirmiştir. Karıştırma süresini, Fe²⁺ konsantrasyonunu, H₂O₂ konsantrasyonunu ve malahit yeşili konsantrasyonunu cevap yüzey yöntemi ile optimize etmiştir. Maksimum renk giderim verimini (%99,33), 50,97 mg/L malahit yeşili konsantrasyonu, 0,11 mM Fe²⁺ konsantrasyonu, 2,14 mM H₂O₂ konsantrasyonu ve 37,70 dakika karıştırma zamanında elde etmiştir. Tanyol'un renk giderimi için varyans analizi ile bulduğu regresyon katsayısı ise R²= 0.93. Optimum şartlarda KOİ giderim verimini %95 bulmuştur. Deney sonuçlarında, malahit yeşili boyası içeren atıksulardan renk giderimi için fenton prosesinin etkili bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Tanyol 2017).

Kurbuset *al.*(2003)çalışmalarında üç adet yükseltilmiş oksidasyon işleminin (H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 ve H_2O_2/Fe^{2+}) etkinliğini belirlemek için altı vinilsülfon reaktif boya kullanmışlardır. Hazırlanan reaktif boya çözeltilerine çeşitli oksidasyon metotlarını kullanarak renk giderimi işlemi gerçekleştirmişlerdir. Renk giderimini 20-120 dakikada elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada H_2O_2/Fe^{2+} prosesini 20 dakika, H_2O_2/UV prosesini yaklaşık 60 dakika içinde ve H_2O_2/O_3 prosesini yaklaşık 90 dk içinde gerçekleştirmişlerdir. Seçtikleri boyalara üç gelişmiş oksidasyon işleminin tümü etkin bir şekilde uygulanmıştır. Üç renk giderim işleminin tamamından elde ettikleri TOC değerleri yüksek çıkmıştır. İnceledikleri prosesler içinde H_2O_2/Fe^{2+} yöntemi incelenen yöntemler arasında en hızlı giderimi gerçekleştirmiştir. Bu yöntemin çamur oluşumu nedeniyle çevresel şartlara uygun olmadığı sonucuna varmışlardır. H_2O_2/O_3 ile renk giderimidaha düşük KOİ değerleri vermesine rağmen, ozon nedeniyle ek su kirliliğine neden olduğuna karar vermişlerdir. Ayrıca bu prosedürün dezavantajlarının, yüksek yatırım ve işletme maliyetleri olduğunu belirtmişlerdir. H_2O_2/UV ile renk gideriminin ise çevre-dostu bir prosedür olduğuna karar vermişlerdir. KOİ değerleri düşük iken hidrojen peroksitin fiziksel aktivasyonu nedeniyle hiçbir çamur ve su kirliliğine neden olmadığına karar vermişlerdir (Kurbuset *al.*2003).

Rauf vd (2004) çalışmalarında Coomassie Brilliant Blue'nun (Coomassie Parlak Mavi) fotolitik oksidasyonunu, hidrojen peroksit varlığında gerçekleştirmişlerdir. Boya çözeltilisinin renk bozulmasını, çözeltinin absorban değerlerini izleyerek gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri renk giderim reaksiyon kinetiğinin birinci dereceden olduğunu bulmuşlardır. Fotolitik oksidasyonun, potansiyel olarak tehlikeli boyalar ve organik bileşiklerin parçalanması için kullanılabilen çok güçlü bir yaklaşım olduğu sonucuna varmışlardır (Rauf vd 2004).

Özdemir vd (2011) fenton prosesi ile azo boyaların dekolorizasyonunu incelemişlerdir. Reaktif Orange (RO) 127 ve Reaktif Yellow(RY) 145'in sulu çözeltilerden giderilmesini araştırmışlardır. RO 127 için en uygun koşulların pH 3.5'de 80 mg/L FeO ve 20 mg/L H_2O_2 ile 90 rpm olarak RY 145 azo boyası için de 60 mg/L FeO ve 20 mg/L H_2O_2 ile pH 4.0'da 200 rpm olarak belirlemişlerdir. Buna göre, optimum molar oranlarını [FeO] /

[H₂O₂] sırasıyla RO 127 ve RY 145 için 2.4/1 ve 1.8/1 olarak belirlemişlerdir. Özdemir vdfenton tipi işleminin her iki boyanın da renk giderimi için etkili bir işlem olduğu sonucuna varmışlardır(Özdemir vd 2011).

Uysal vd (2016) Gaziantep osb atıksularından UV/H₂O₂ fotooksidasyonu ile renk giderimini incelemişlerdir. UV/H₂O₂ fotooksidasyon reaksiyonu sonucunda elde ettikleri verilerden yola çıkarak atıksudan renk gideriminde sadece UV radyasyon şiddetinin değil aynı zamanda dekolorizasyon için maruz kalma süresinin de etkili bir parametre olduğunu göstermişlerdir. Çalışmalarında ortama eklenen H₂O₂ gibi kuvvetli bir oksidan maddenin varlığının, UV ışığının yarattığı dekolorizasyonun etkisini artırmış olduğunu ve atıksuyun pH değerinin de renk giderimini etkileyen önemli bir parametre olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmalarında, pH 5'te 30 W UV ışık şiddeti kullanmışlardır. H₂O₂ varlığında %90'ın üzerinde bir renk giderim verimi elde etmişlerdir. Bu çalışmada atıksuyun renk değişimini 240 dk süresince takip etmişler ve ortalama 120 dk da renk gideriminde oldukça verimli sonuçlar elde edilebileceklerini bulmuşlardır (Uysalı vd 2016).

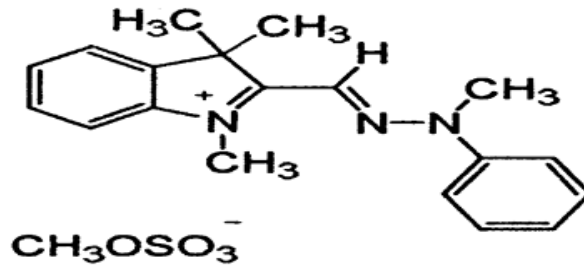
Kocakaplan vd (2014)Fenton ve fenton-benzeri ileri oksidasyon yöntemleri ile acid yellow 36 (AY36) boyar maddesinin giderimini çalışmışlardır. AY36 tekstil endüstrisi boyar maddesinin fenton ve fenton-benzeri oksidasyon prosesleri ile arıtılmasında yüksek renk, aromatiklik ve KOI giderimi elde etmişlerdir.Fenton oksidasyon prosesinde en yüksek giderimi pH=2.5 değerinde, Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde ise pH=2.0 değerinde elde etmişlerdir.Kocakaplan ve arkadaşları renk gideriminde Fe²⁺ ve Fe⁰ konsantrasyonlarının, KOI gideriminde ise H₂O₂ konsantrasyonunun daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Çalışmalarında AY36 boyar maddesinin ileri oksidasyon yöntemlerinden olan fenton-benzeri oksidasyon yöntemi ile daha iyi giderildiği sonucuna varmışlardır (Kocakaplan vd 2014).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar

AY5GL bazik boyarmadde sınıfında olup, suda iyi çözünen bir maddedir. Kapalı formülü $C_{20}H_{25}N_3O_4S$ şeklindedir. Çalışmada kullanılan AY5GL boyar maddesi DyStar A.Ş.'den temin edilmiştir.



Şekil 3.1. AY5GL (AY5GL)'nin kimyasal yapısı

Molekül ağırlığı: 403 g/mol

Molekül formülü: $C_{20}H_{25}N_3O_4S$

λ_{max} : 424 nm

Çalışmalar için gerekli Fe^{2+} iyonları Merck marka ve analitik saflıkta olan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan H_2O_2 ise %30'luk (w/w) Merck'den temin edilmiştir. Çözeltinin pH ayarlamasında Merck marka %98'lik H_2SO_4 çözeltisi seyreltilerek 0,1 N çözelti hazırlanıp çalışmalarda kullanılmıştır. Çözeltinin pH ayarlamasında Merck marka, analitik saflıkta NaOH kullanılmıştır. NaOH çözeltisi 0,1 N'ye ayarlanarak kullanılmıştır.

KOİ analizi için kullanılan çözeltiler: Merck marka analitif saflıkta; Standart Potasyum Dikromat parçalama (digestion) çözeltisi, Sülfirik asit reaktifi, Ferroin indikatör çözeltisi, Standart ferro amonyum sülfat titrantı (FAS) kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan cihaz araç ve gereçler

Manyetik karıştırıcı: Çözelti ortamının homojen olarak karıştırılması ve sıcaklık denemelerinde ısıtma işlemi için kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı

Ultraviyole lamba: UV/H₂O₂ deneylerinde boyayı parçalamak için 3 adet UV lamba kullanılmıştır. Kullanılan lambalar 18 W gücünde ve 21 cm boyundadırlar.



Şekil 3.3. Ultraviyole lamba

UV-Visible Spektrofotometre: Çözeltilerin konsantrasyonlarını ve boyarmaddenin maksimum dalga boyu (λ_{max}) spektrum taramasını belirlemek için Thermo Electron Corporation Evolution 500 marka Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. UV Spektrofotometre

pH metre: Çözeltilerin pH ölçümü Hanna HI 221 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. pH metre

Santrifüj cihazı: Santrifüj işlemi 2000-5000 rpm aralığında çalışmakta olan Nüve NF 615 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yapılan deneyler sonunda süspansiyon çözelti 5000 rpm’de santrifüjlenerek askıda kalmış olabilecek katı, sıvıdan ayrılmıştır.



Şekil 3.6. Nüve NF 615 santrifüj cihazı

Hassas terazi: Çalışmada kullanılan kimyasalların hassas bir şekilde tartılması işlemi maksimum 200g ağırlık ölçebilen 0.0001g hassasiyete sahip Precisa marka terazi ile yapılmıştır.



Şekil 3.7. Precisa marka hassas terazi

Quartz Küvet: Spektrofotometre cihazında numunelerin renk ve KOİ okumalarını yapabilmek için 45x12.5 mm boyutlarında 2 adet quartz küvet kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Quartz küvet

Termoreaktör: Denemeler sonucunda elde edilen su numunelerinde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizi için Merck marka TR420 termoreaktör kullanılmıştır.

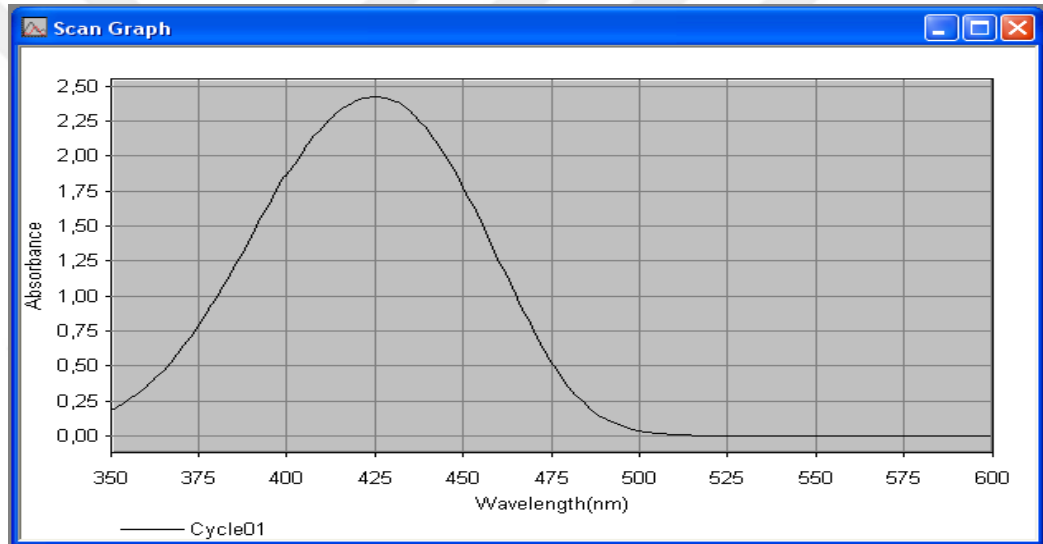


Şekil 3.9. Termoreaktör

3.2. Yöntem

3.2.1. UV Spektrofotometre ile kalibrasyon eğrisinin elde edilmesi

Denemelere başlamadan önce 0,1 g AY5GL boyar maddesi hassas terazide tartılarak saf suda çözülmüş ve 100 ppm'lik stok çözelti elde edilmiştir. AY5GLçözeltisinin UV-Visible Spektrofotometre ile spektrum taraması yapılarak Şekil 3.10'da verilmiştir. Elde edilen pikin maksimum değeri 424 nm olarak belirlenmiştir.

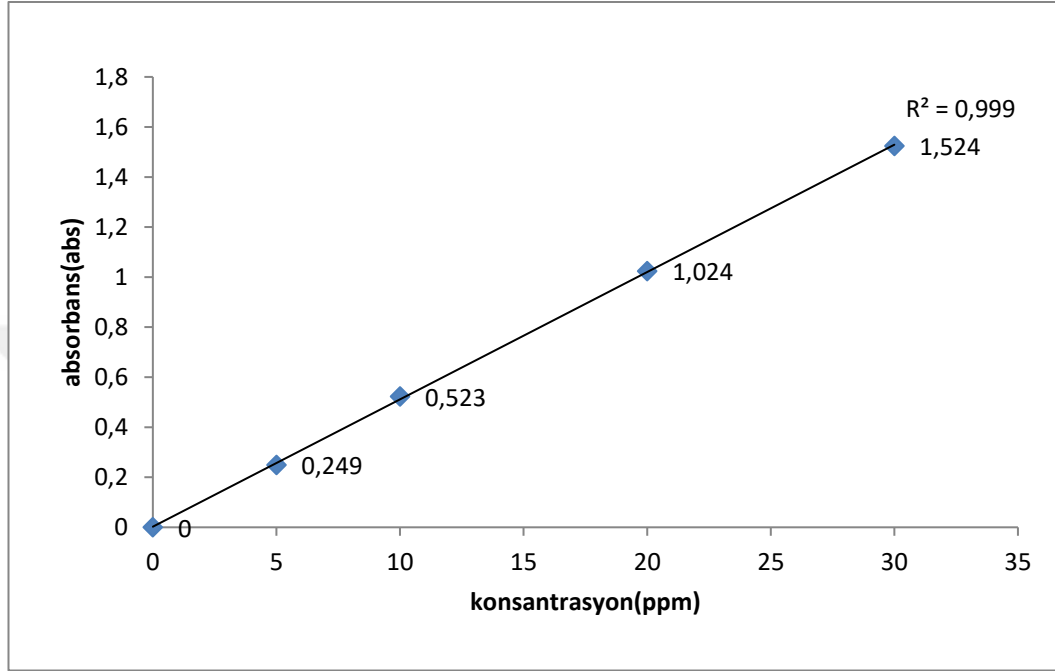


Şekil 3.10. AY5GLboyasının absorbans spektrumları

Kalibrasyon için 100 ppm'lik stok çözeltiden gerekli miktarlarda alınarak ve saf su ile seyreltilerek 0-5-10-20 ve 30 ppm'lik standart çözeltiler hazırlanmış çift ışın yollu UV spektrofotometresinde saf suya karşı 424 nm'de absorbans değerleri elde edilmiştir. Absorbans konsantrasyon grafiği çizdirilerek kalibrasyon doğrusu elde edilmiş ve elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 3.11'de verilmiştir. Denemeler sonunda elde edilen çözeltilerin konsantrasyonları bu kalibrasyon doğrusu kullanılarak belirlenmiştir. Renk giderimi yüzdesi aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Renk giderimi (\%)} = [(CA_0 - CA) / CA_0] * 100$$

CA₀, başlangıç boya konsantrasyonundaki absorbans değerini, CA ise renk gideriminden sonraki boya konsantrasyonu değerini vermektedir.



Şekil 3.11. AY5GLboyasının kalibrasyon eğrisi (424 nm)

3.2.2. Taguchi metodu ile fenton prosesinde deney tasarlama

Çalışma parametrelerinin iyileştirilmesi için optimizasyon metodlarından Taguchi metodu kullanılmıştır. Belirlenen parametrelerin belirli seviyeleri Taguchi metodu ile ortogonal dizin kullanılarak uygun çalışma prosedürüne başvurulmuştur. Belirlenen parametreler; pH, H₂O₂ konsantrasyonu, Fe²⁺ iyonları konsantrasyonu ve boya konsantrasyonudur. Literatür taraması sonucunda bu parametrelerin en etkili olan seviyeleri seçilmiştir. Seçilen seviyeler pH için; 2-3,5-4 ve 5, H₂O₂ için; 20-30-40 ve 50 mmol, Fe²⁺ için; 0,5-1-1,5 ve 2 mmol, boya konsantrasyonu için ise 25-50-75 ve 100 ppm dir. Belirlenen parametre ve seviyeler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Parametreler ve seviyeler belirlendikten sonra Taguchi metodu ile en uygun ortogonal dizin seçilmiştir. 4 parametre ve 4 seviye için Taguchi ortogonal dizinden L16 dizini seçilmiştir. L16 ortogonal dizini Çizelge 3.2’de verildiği gibidir. Deneyler tabloda belirtildiği gibi

yapılmıştır. Fenton prosesi için farklı parametre ve seviyelerle 16 deney yapılmıştır. Deney sonuçlarında elde edilen renk giderim verimleri programa cevap olarak girilmiştir.

AY5GL boyar maddesinden renk giderim veriminde maksimum değere ulaşmak istediğimiz için en büyük en iyi performans istatistiği eşitlik 2.10 kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Fenton prosesi için Taguchi denemelerinde kullanılan değişkenler ve aralıkları

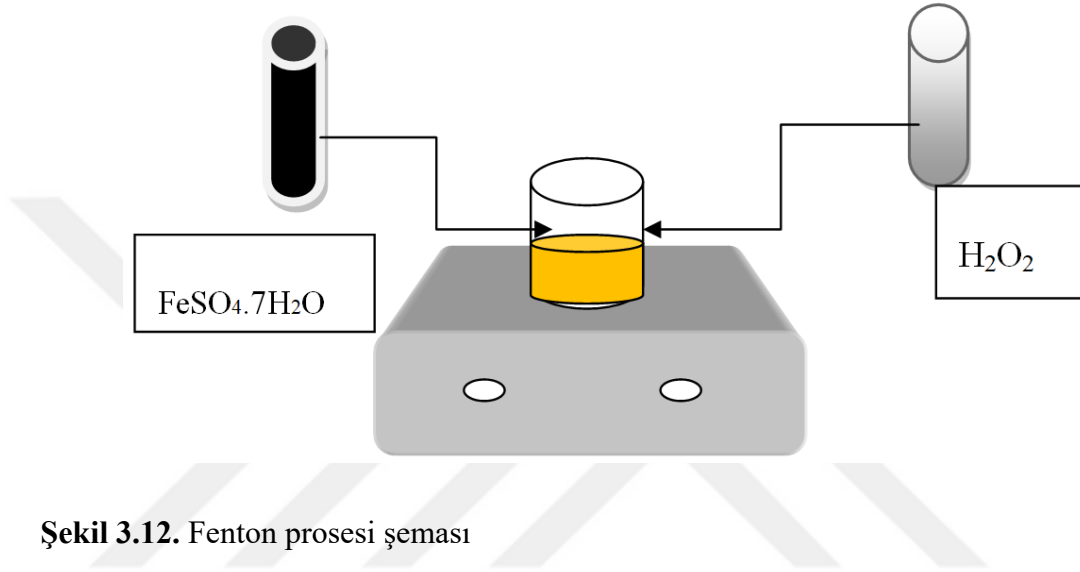
Faktörler	Seviyeler			
	0	1	2	3
A: pH	2	3,5	4	5
B:H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mmol)	20	30	40	50
C: Fe ²⁺ konsantrasyonu(mmol)	0,5	1	1,5	2
D:Boya konsantrasyonu(ppm)	25	50	75	100

Çizelge 3.2. Fenton prosesinin L16 ortogonol dizimi

Boya konsantrasyonu	Fe ²⁺	H ₂ O ₂	pH
25	0,5	20	2
25	1	30	3,5
25	1,5	40	4
25	2	50	5
50	0,5	30	4
50	1	20	5
50	1,5	50	2
50	2	40	3,5
75	0,5	40	5
75	1	50	4
75	1,5	20	3,5
75	2	30	2
100	0,5	50	3,5
100	1	40	2
100	1,5	30	5
100	2	20	4,0

3.2.3. Fenton prosesi ile AY5GL giderimi

Fenton prosesi ile AY5GL boyar madde gideriminde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.12’de verildiği gibidir.



Şekil 3.12. Fenton prosesi şeması

Denemelere başlamadan önce 0,1 g AY5GL boyarmaddesi tartılıp 1 L’lik balon jode 100 ppmlik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Boya giderim denemelerinde bu stok çözeltiden gerekli miktarlarda seyreltilerek 25,50,75 ve 100 ppmlik çözeltiler hazırlanmıştır. Denemeler 250 mL’lik erlenlerde 200 ml boya çözeltisi olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle Taguchi metodunda parametre olarak seçilen 2-3,5-4 ve 5 pH’lara çözelti 0,1 N’lik NaOH ve 0,1 N’lik H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. PH’ı ayarlanan çözelti 420 rpm’de çalışan manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirilmiştir ve yine Taguchi metodu ile belirlenen Fe²⁺ iyonları 0,5-1-1,5-2 mmol (FeSO₄7H₂O’dan gerekli miktarda hesaplanmış) olacak şekilde ilave edilmiştir. Hemen sonrasında %35’lik H₂O₂ belirlenen miktarlarda 20,30,40 ve 50 mmol olacak şekilde çözeltiye ilave edilmiş ve süre başlatılmıştır. Öncelikle oda sıcaklığında daha sonraki denemelerde 20-30-40 ve 50°C’lerde çalışmalar yapılmıştır. Her 10 dakika da bir 10’ar mL’lik numuneler alınarak deney tüpünde 60’ar dakika bekletilmiştir. Bu işlemi takiben 5000 rpm, 10 dakika santrifüjleme işlemi yapılarak askıdaki katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Santrifüjlenen numune UV spektrofotometre cihazı kullanılarak 424 nm dalga

boyundasaf suya karşı absorbands değerleri okunmuştur. Bu absorbands değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrisinden konsantrasyon değerleri kaydedilmiştir.

3.2.4. Taguchi metodu ile UV/ H₂O₂ prosesinde deney tasarlama

UV/H₂O₂ deneylerinde fenton deneylerinde olduğu gibi farklı parametreler ve farklı seviyeler ile çalışılmıştır. Belirlenen parametreler boya konsantrasyonu, Fe²⁺ konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu, açık lamba gücü ve pH'tır. Çizelge 3.3'de UV/H₂O₂ prosesi için Taguchi denemelerinde kullanılan değişkenler ve aralıkları verilmiştir. Parametreler ve seviyeler belirlendikten sonra Taguchi optimizasyon metodu ile çalışılacak olan ortogonal dizin L16 seçilmiştir. Çizelge 3.4'de UV/H₂O₂ Prosesinin L16 ortogonal dizini verilmiştir. Deney sonuçlarında elde edilen renk giderim verimleri programa cevap olarak girilmiştir.

AY5GL boyar maddesinden renk giderim veriminde maksimum değere ulaşmak istediğimiz için en büyük en iyi performans istatistiği eşitlik 2.10 kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. UV/H₂O₂ prosesi için Taguchi denemelerinde kullanılan değişkenler ve aralıkları

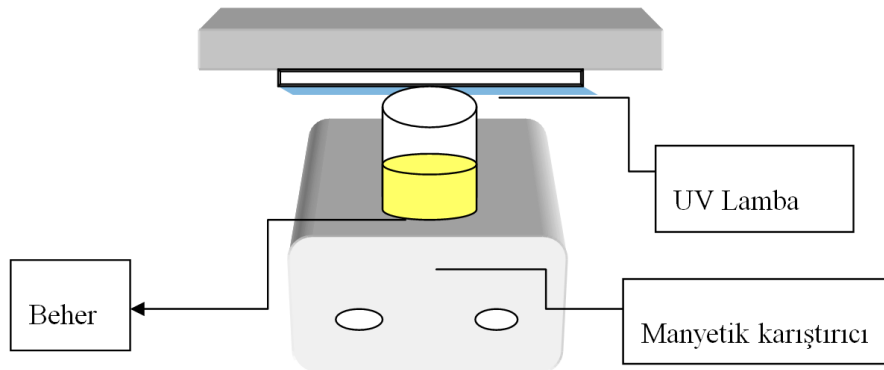
Faktörler	Seviyeler			
	0	1	2	3
A: pH	2	3,5	4	5
B:H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mmol)	10	15	20	25
C: Açık UV lamba sayısı	0	1	2	3
D:Boya konsantrasyonu(ppm)	25	50	75	100

Çizelge 3.4. UV/H₂O₂ Prosesinin L16 ortogonal dizimi

Boya konsantrasyonu	Lamba Sayısı	H ₂ O ₂	pH
25	0	10	2
25	1	15	3,5
25	2	20	4
25	3	25	5
50	0	15	4
50	1	10	5
50	2	25	2
50	3	20	3,5
75	0	20	5
75	1	25	4
75	2	10	3,5
75	3	15	2
100	0	25	3,5
100	1	20	2
100	2	15	5
100	3	10	4

3.2.5. UV/H₂O₂ prosesi ile AY5GL giderimi

UV/H₂O₂ prosesi ile AY5GL boyar madde gideriminde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.13’de verildiği gibidir.

**Şekil 3.13.** UV/H₂O₂ prosesi şeması

Denemelere başlamadan önce 0,1 g AY5GL boyarmaddesi tartılıp 1 L'lik balon jode 100 ppmlik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Boya giderim denemelerinde bu stok çözeltiden gerekli miktarlarda seyreltilerek 25,50,75 ve 100 ppmlik çözeltiler hazırlanmıştır. Denemeler 250 mL'lik beherlerde 200 ml boya çözeltisi olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle Taguchi metodunda parametre olarak seçilen 2-3,5-4 ve 5 pH'lara çözelti 0,1 N'lik NaOH ve 0,1 N'lik H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan çözelti 420 rpm'de çalışan manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirilmiştir ve yine Taguchi metodu ile belirlenen %35'lik H₂O₂ belirlenen miktarlarda 10,15,20 ve 25 mmol olacak şekilde çözeltiye ilave edilmiş ve UV lambalar sırasına göre açılarak süre başlatılmıştır. UV- H₂O₂oksidasyon yöntemi kapsamında bu çalışmada 18 Watt gücünde 21 cm uzunluğunda 3 UV ışın lambası kullanılmıştır. Her 10 dakika da bir 10'ar mL'lik numuneler çekilerek deney süresi 60 dakika olarak alınmıştır. Bu işlemi takiben 5000 rpm, 10 dakika santrifüjleme işlemi yapılmıştır. Santrifüjlenen numune UV spektrofotometre cihazı kullanılarak 424 nm dalga boyunda saf suya karşı absorbans değerleri okunmuştur. Bu absorbans değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrisinden konsantrasyon değerleri kaydedilmiştir.

3.2.6. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizi

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) kontrollü şartlar altında numune ile reaksiyona giren oksitleyicilerin miktarı olarak tanımlanır. Kimyasal oksijen ihtiyacı deneylerinde ise fenton ve UV/H₂O₂denemeleri sonunda elde edilen sularda kimyasal oksijen ihtiyacı hesaplanmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı refluksmetrik yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemde çözücü ve yükseltgeyici olarak H₂SO₄ ve K₂Cr₂O₇ kullanılmıştır(Standart Methods 1998). İlk olarak 10-900 mg/L KOİ olacak şekilde standartlar hazırlanmıştır. Bu standartların 600 yada 420 nm dalga boyunda UV spektrofotometrede okumaları yapılmıştır. Bu standartlara görede kalibrasyon elde edilmiştir.

Deneysel kısım; deney tüplerine önce 3,5 ml H₂SO₄ (Sülfürik asit) konulmuştur. Daha sonra 1,5 ml K₂Cr₂O₇(Potasyum dikromat) eklenmiştir. Son olarakda 2,5 ml su numunelerinden ilave edilerek 148°C'de 2 saat termoreaktörde bekletilmiştir. 2 saat

sonra alınan numuneler soğuduktan sonra spektrofotometrede hem 600 nm hemde 420 nm dalga boyunda absorbans okuması yapılmıştır. Eğer numune 400 mg/L'den yüksek KOİ içeriyorsa 600 nm'deki okumalar kullanılır. Buna karşılık bunume 40-400 mg/L aralığında bir KOİ değerine sahipse 420 nm'deki okumalar dikkate alınır(Standart Methods, ApHa 1998; Association 1915). Bu çalışmada KOİ değerleri her iki deneme için 40-400 mg/L aralığında olduğundan düşük dalga boyu ile çalışılmıştır. KOİ hesabı aşağıda verilen formül kullanılarak yapılmıştır.

$$KOİ = (KOİ_0 - KOİ_s / KOİ_0) * 100$$

KOİ₀=Reaksiyon başlangıcındaki KOİ değeri mg/L

KOİ_s=Reaksiyon sonunda reaktörden alınan suyun KOİ değeri mg/L

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Fenton Prosesi İçin Araştırma Bulguları

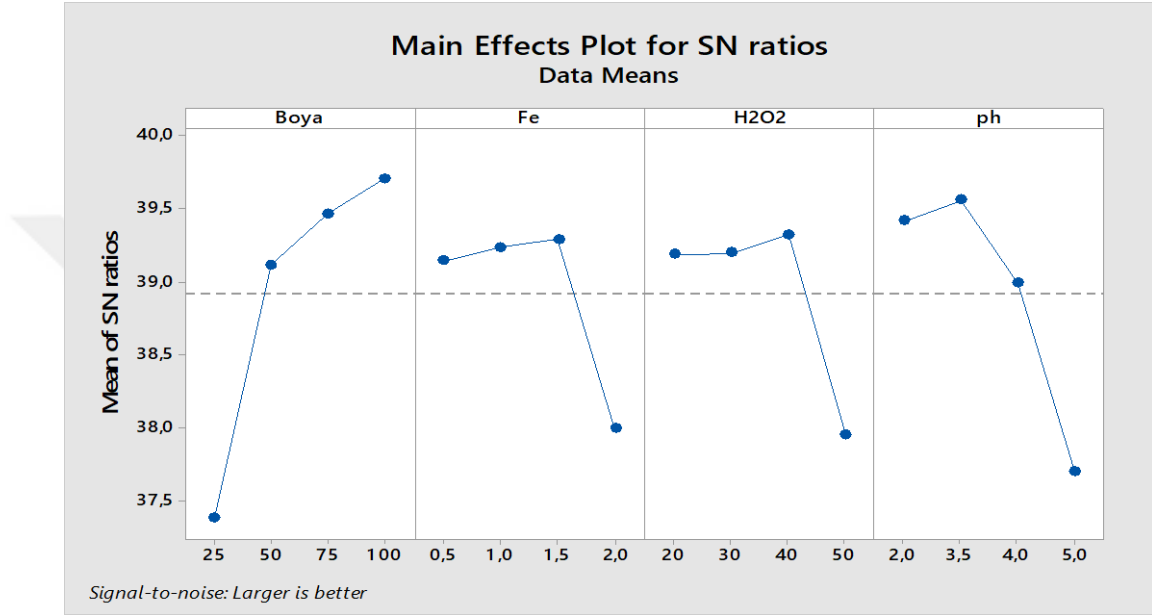
4.1.1. Uygun parametre ve seviyelerin seçimi

Bu çalışmada tekstil atık sularında bulunan AY5GL boyarmaddesinin sentetik sulu çözeltisi hazırlanarak fenton prosesi ile renk giderimine etki eden parametreler ile verimli olduğu seviyeler Taguchi metodu kullanılarak belirlenmiştir. Deneylerde, fenton prosesine etki eden pH, boya konsantrasyonu, Fe^{2+} konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve sıcaklık belli başlı parametreler olarak ele alınmıştır. Oluşturulan Taguchi deney planı kapsamında tespit edilen parametrelere bağlı olarak 16 deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. L16 ortogonol dizinine göre yapılan 16 deney sonrasında alınan numuneler UV spektrofotometrede okutulmuş ve elde edilen renk giderim yüzdeleri Çizelge 4.1’de gösterildiği gibi cevap olarak Taguchi dizinine girilmiştir.

Çizelge 4.1. Fenton prosesi deney sonuçlarının Taguchi metoduna cevap girdileri

BoyaKonsantrasyonu	Fe^{2+}	H_2O_2	pH	Renk giderim %
25	0,5	20	2,0	87,658
25	1,0	30	3,5	88,468
25	1,5	40	4,0	83,930
25	2,0	50	5,0	45,960
50	0,5	30	4,0	85,651
50	1,0	20	5,0	86,424
50	1,5	50	2,0	92,690
50	2,0	40	3,5	96,910
75	0,5	40	5,0	91,038
75	1,0	50	4,0	93,038
75	1,5	20	3,5	96,660
75	2,0	30	2,0	95,210
100	0,5	50	3,5	98,376
100	1,0	40	2,0	98,257
100	1,5	30	5,0	95,654
100	2,0	20	4,0	93,810

Toplanan veriler, Minitab16 programının Taguchi analiz kısmında çözümlenmiştir. Elde edilen sonuçlarla Taguchi metoduna göre yapılacak değerlendirmede fenton prosesinin AY5GL boyarmaddesinin giderilmesinde optimum deneysel şartların oluşturulması sağlanmıştır.



Şekil 4.1. Fenton prosesi için Minitab 16 SN sonuçları

Şekil 4.1 de görüldüğü gibi çalışılan parametrelerin en etkin seviyeleri Taguchi metodu ile analiz edilmiştir. En büyük en iyi istatistik formülü kullandığımız için programda en yüksek çıkan değerler optimum değerleri oluşturmaktadır. AY5GL boyarmaddesinde en etkili seviyeler; boya için 100 ppm, Fe^{2+} için 1,5 mmol, H_2O_2 için ise 40 mmol ve pH için ise 3,5 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1’deki renk giderim verimleri “Taguchi Metodu”na göre “En büyük en iyi” performans istatistiği eşitlik 2.10 kullanılarak işlenmiştir. Elde edilen verilere “Değişken Analizi (ANOVA)” uygulanarak parametrelerin etkinlik sırası belirlenmiştir. Varyans analizi (ANOVA), her bir faktörün yüzde etkisini belirlemek için deney sonuçlarına uygulanan yaygın bir istatistiksel işlemdir. Kontrol edilmesi gereken deneysel faktörlerin belirlenmesinde ANOVA tablosu kullanılmıştır (Küçük 2006).

AY5GL boyar maddesinin fenton prosesi ile gideriminde parametrelerin etkisini gösteren ANOVA tablosu Çizelge 4.2’de verildiği gibidir.

Çizelge 4.2. Fenton prosesi anova çizelgesi

Değişim kaynağı	Kareler Toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	Serbestlik derecesi (DF)	F değeri	P değeri
Boya	9815,5	321,15	3	345	0,016
Fe	201,4	74,83	3	0,71	0,608
H ₂ O ₂	277,6	85,87	3	0,98	0,508
pH	6368,8	190,39	3	224	0,026
Error	284,3	107,67	3		
Total	16947,6		15		

Yapılan değerlendirmeler %5’lik önem seviyesine göre ve serbestlik derecesi 3, hatanın ise 3 olması durumunda uygulanmıştır. Değerlendirmeler F etkinlik parametresi üzerinden yapılmıştır. En büyük en iyi model ile çalıştığımız için F değerinin en büyük olduğu değer en önemli parametreyi vermektedir. Bu şekilde yapılan değerlendirmelere göre Çizelge 4.2.’de gösterildiği gibi performans ölçütü üzerinde parametrelerin etkinlik sırasının büyükten küçüğe doğru; boya konsantrasyonunun etkisi, pH’ın etkisi, hidrojen peroksit ve Fe²⁺ konsantrasyonunun etkisi olarak sıralanabilir.

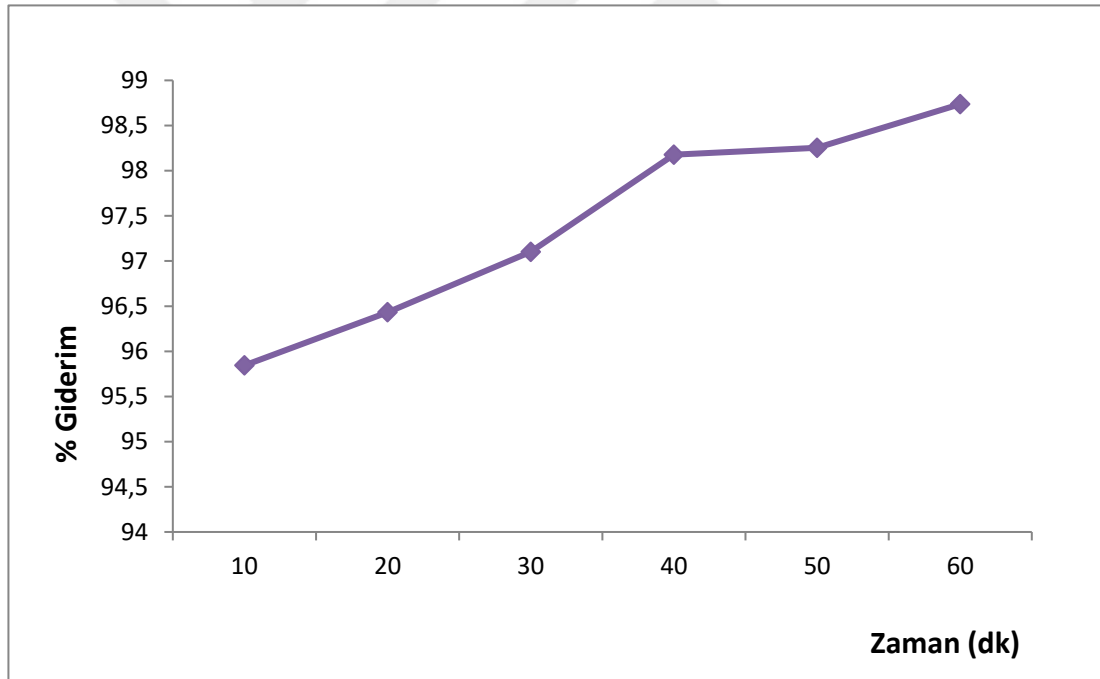
Çizelge 4.3. Taguchi metodu tarafından Fenton prosesi için belirlenen optimum koşullar

pH=3,5
Boya konsantrasyonu =100 ppm
H ₂ O ₂ konsantrasyonu= 40 mmol
Fe ²⁺ konsantrasyonu=1,5 mmol

Çizelge 4.3’de verilen optimum koşullarda tekrar bir deney yapılmıştır ve yapılan deneyin renk giderim yüzdesi hesaplanarak programın doğruluğu tayin edilmiştir.

Çizelge 4.4. Fenton prosesi için belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen deney sonuçları

Zaman(dk)	%Renk giderimi
10	95,844
20	96,432
30	97,101
40	98,177
50	98,253
60	98,737

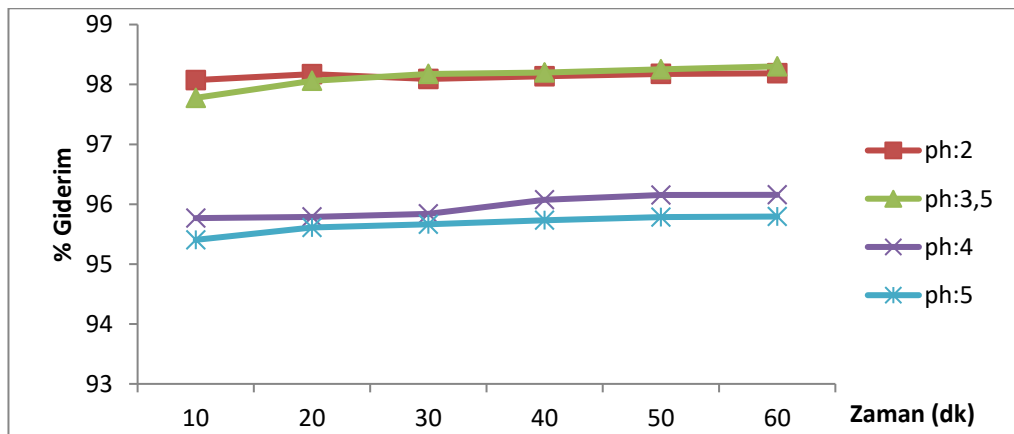


Şekil 4.2. Taguchi metodu tarafından belirlenen optimum koşullar ile AY5GL boyar maddesinin fenton prosesi ile renk giderim yüzdesi (pH=3,5; $\text{Fe}^{2+}=1,5\text{mmol}$; boya konsantrasyonu=100ppm ve $\text{H}_2\text{O}_2=40\text{mmol}$)

4.2.2. Fenton oksidasyon prosesi ile AY5GL gideriminde parametrelerin etkisi

4.2.2.a. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine pH'ın etkisi

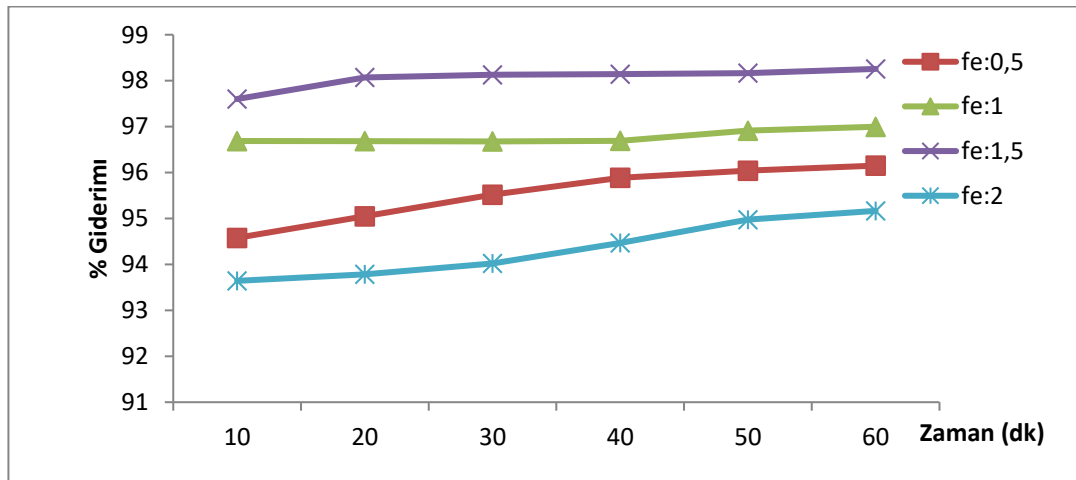
Fenton ileri oksidasyon uygulamalarında reaksiyon ortamının pH'ı reaksiyon hızını ve mekanizmasını belirleyen önemli bir parametredir. Bu yüzden çalışmada AY5GL boyar maddesinin fenton prosesi ile pH'a bağımlı olarak nasıl değiştiği araştırılmıştır. pH denemelerinde boya 100 ppm, H_2O_2 40 mmol ve Fe^{2+} 1,5 mmol olacak şekilde ayarlandıktan sonra denemeler gerçekleştirilmiştir. Optimum pH belirlemede pH 2-3,5-4 ve 5'e ayarlanarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. En yüksek giderim veriminin ve en kısa sürenin olduğu doz optimum pH değeri olarak belirlenmiştir. Denemeler sonucunda Şekil 4.3'de de görüldüğü gibi pH 2'de %98,1 pH 3,5'da %98,7 pH 4'de %96,1, pH 5'de ise %95,7 verim elde edilmiştir. Yapılan deney sonuçlarında AY5GL boyar maddesinin gideriminde en etkili pH'ın 3,5 olduğuna karar verilmiştir. Etkin pH sıralaması ise $pH_{3,5} > pH_2 > pH_4 > pH_5$ şeklindedir. Daha düşük pH'larda $[Fe^{2+}(H_2O)]^{2+}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. $pH > 4$ olması halinde Fe^{2+} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır. Eğer pH çok yüksekse, bu radikal oluşumu olmadan H_2O_2 'nin bozulmasına sebep olur (Panizza 2009; Panizza 2012).



Şekil 4.3. Fenton prosesine pH'ın etkisi ($pH_{3,5}$; $Fe^{2+}=1,5mmol$; boya konsantrasyonu=100ppm ve $H_2O_2=40mmol$)

4.2.2.b. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi

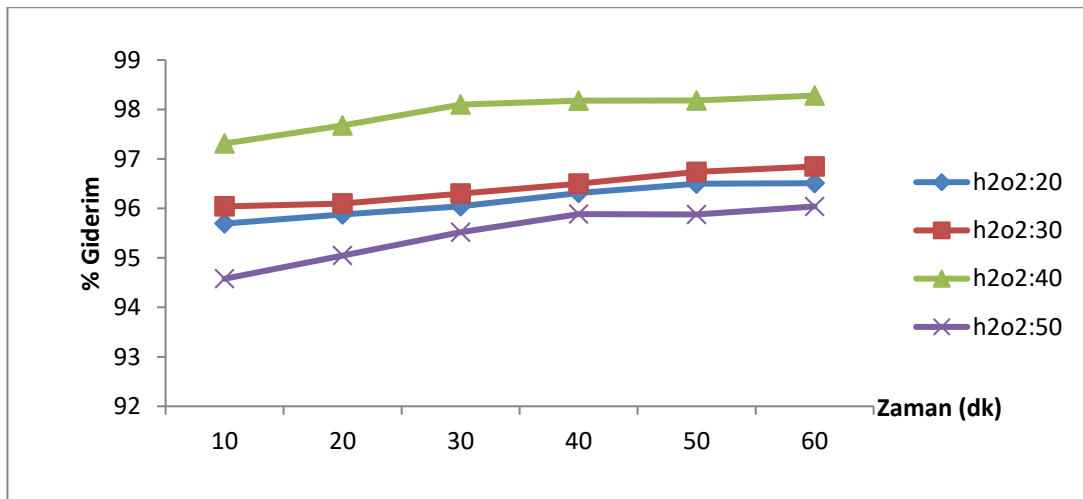
Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılan deneylerde boya konsantrasyonu 100 ppm, pH=3,5, H_2O_2 konsantrasyonu 40 mmol olacak şekilde sabit tutulmuştur. Fe^{2+} konsantrasyon aralığı 0,5-1-1,5 ve 2 mmol'dür. Deney sonucu Şekil 4.4'de verilmiştir. Buna göre Fe^{2+} konsantrasyonu 0,5 mmol iken renk giderimi %96,1, 1 mmol değerinde iken renk giderimi %96,9, 1,5 mmol değerinde iken renk giderimi %98,7 ve 2 mmol değerinde iken renk gideriminin %95,1 olduğu belirlenmiştir. AY5GL boyar maddesinin gideriminde en etkili Fe^{2+} konsantrasyon değerinin %98,7 giderim yüzdesi ile 1,5 mmol olduğu görülmektedir. Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artmaktadır. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azalır. Hatta fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözülmüş veya askıdaki demir miktarı artacaktır. Belli bir Fe^{2+} konsantrasyonundan sonra ortamda fazla miktarda bulunan Fe^{2+} iyonları boyanın parçalanmasında etkili olan OH radikalleri ile reaksiyona girerek boyanın parçalanma verimini düşürmektedir (Sun et al. 2006). Bu sebeple optimum Fe^{2+} konsantrasyonu en iyi giderim için belirlenmiştir. AY5GL boyası için optimum Fe^{2+} konsantrasyon miktarının 1,5 mmol olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. Fenton prosesine Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi (pH=3,5; Fe^{2+} =1,5mmol; boya konsantrasyonu=100ppm ve H_2O_2 =40mmol)

4.2.2.c. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi

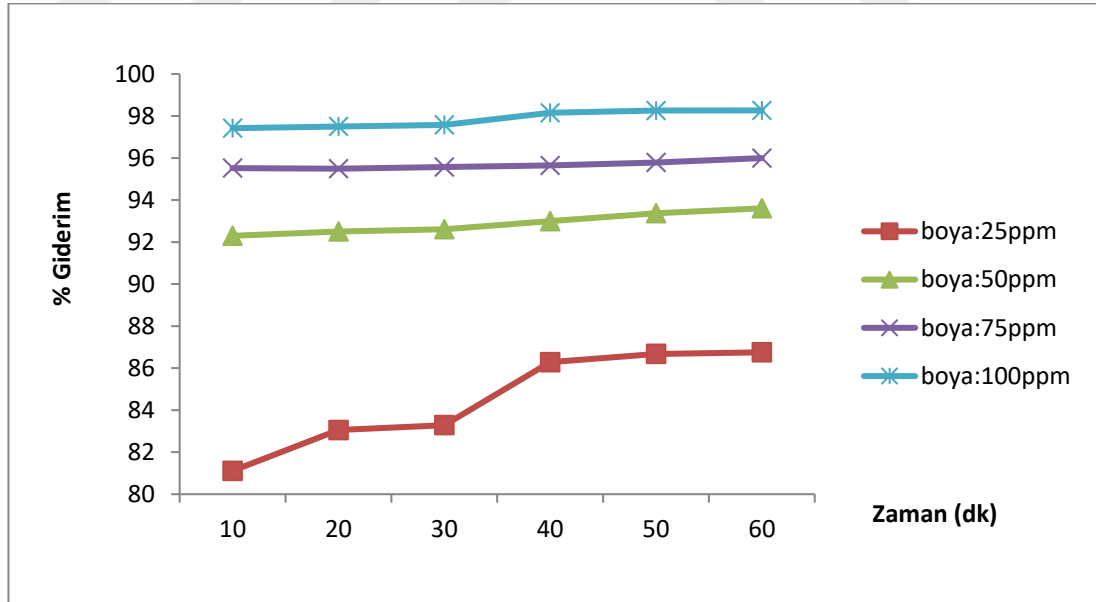
H_2O_2 konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla 1,5 mmol Fe^{2+} konsantrasyonunda, 100 ppm boyarmadde konsantrasyonunda ve pH 3,5’da denemeler gerçekleştirilmiştir. H_2O_2 konsantrasyon değerleri 20-30-40 ve 50 mmol’dür. Şekil 4.5’de H_2O_2 konsantrasyonu 20 mmol iken renk giderimi %96,5 , 30 mmol değerinde iken renk giderimi %96,8 ,40 mmol değerinde iken renk giderimi %98,7 ve 50 mmol değerinde iken renk gideriminin %96,0 olduğu görülmektedir. Yapılan deney sonuçlarında AY5GL boyar maddesinin gideriminde en etkili H_2O_2 konsantrasyon değerinin %98.7 giderim ile 40 mmol olduğu görülmektedir. Hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır. Ancak, fazla miktarda H_2O_2 konsantrasyonu durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden fazla H_2O_2 konsantrasyonu tavsiye edilmemektedir. Bu durum 50 mmol H_2O_2 ’de görülmektedir. Giderim verimi %96 ile en düşük seviyededir. Aynı zamanda fazla H_2O_2 konsantrasyonu KOİ’nin artmasına da neden olmaktadır (Kang and Hwang 2000). Bu nedenden dolayı H_2O_2 konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. AY5GL boyar maddesi için bu değer 40 mmol’dür.



Şekil 4.5. Fenton prosesine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi (pH=3,5; Fe^{2+} =1,5mmol; boya konsantrasyonu=100ppm ve H_2O_2 =40mmol)

4.2.2.d. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine boyar madde konsantrasyonunun etkisi

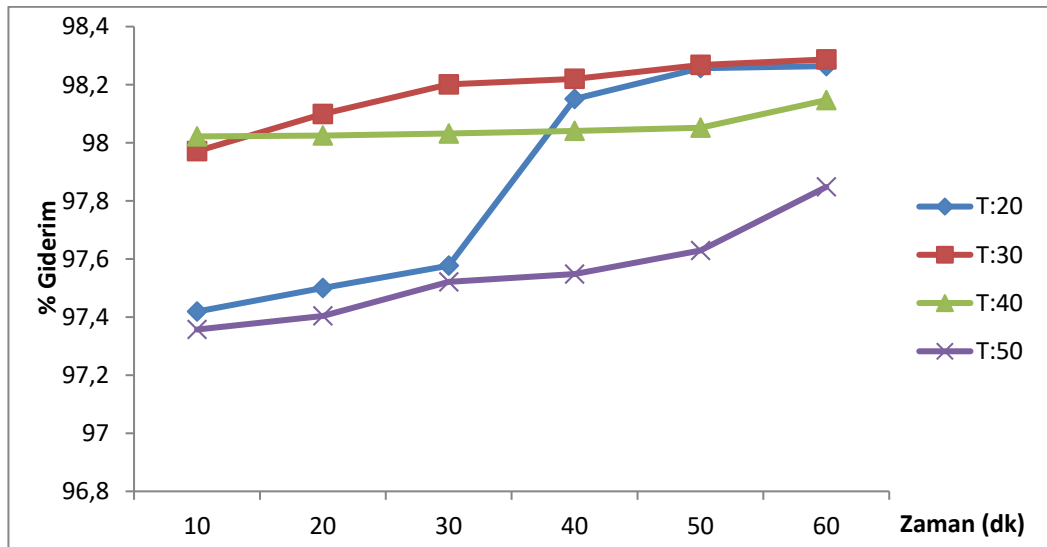
Boya konsantrasyonunun boya giderimine etkisi araştırılırken 100 ppm olan stok boya çözeltisinden 25,50,75 ve 100 ppm'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Denemeler, optimum H_2O_2 40 mmol, Fe^{2+} 1,5 mmol ve pH 3,5 da sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6'de boyarmadde konsantrasyonu 25 ppm iken renk giderimi %86,7, 50 ppm iken renk giderimi %93,6,75 ppm iken renk giderimi %95,9 ve 100 ppm iken renk gideriminin %98,7 olduğu görülmektedir. Fenton oksidasyon prosesi için AY5GL boyar maddesinin en yüksek giderim verimi %98.7 ile 100 ppm konsantrasyonda gerçekleştiği görülmektedir. Boya gideriminin boya konsantrasyon derişiminin artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak artan konsantrasyonun reaksiyonu hızlandırdığını ve bunun sonucunda da boya gideriminin kısa sürede maksimuma ulaştığı söylenebilir (Szpyrkowicz *et al.* 2001).



Şekil 4.6. Fenton prosesine boya konsantrasyonunun etkisi (pH=3,5; Fe^{2+} =1,5mmol; boya konsantrasyonu=100ppm ve H_2O_2 =40mmol)

4.2.2.e. Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar madde giderimine sıcaklığın etkisi

Fenton oksidasyonu ile AY5GL boyar maddesinin giderilmesinde sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. 100 ppm lik boya çözeltisi pH 3,5 ayarlandıktan sonra çözeltiye 40 mmol H_2O_2 ve 1,5 mmol Fe^{2+} eklenerek 20,30,40 ve 50°C’lerde deneyler yapılmıştır. Şekil 4.7.’de görüldüğü gibi 20°C renk giderimi %98,36, 30°C’de renk giderimi %98,73, 40°C’de renk giderimi %98,14 ve son olarak 50°C’de renk giderimi %97,84’e ulaşmıştır. AY5GL boyar maddesinin gideriminde en yüksek verimin 30°C sıcaklığında olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 10°C’den 40°C’ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40°C üzerinde H_2O_2 ’nin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir (Rivas *et al.* 2001). Fakat yapılan çalışmalarda oda sıcaklığı ve 30°C de renk giderim yüzdesi çok farklı oranlarda değişmediği için maliyet açısından oda sıcaklığında çalışmanın uygun olduğu tespit edilmiştir (Lin and Lo 1997). Bu çalışmada da 20 ve 30°C’lerde giderim yüzdesi neredeyse aynıdır. Bu sebeple fenton prosesinde oda sıcaklığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7. Fenton prosesine sıcaklığın etkisi (pH=3,5; Fe^{2+} =1,5mmol; boya konsantrasyonu=100ppm ve H_2O_2 =40mmol)

4.3. UV/H₂O₂ Prosesi İçin Araştırma Bulguları

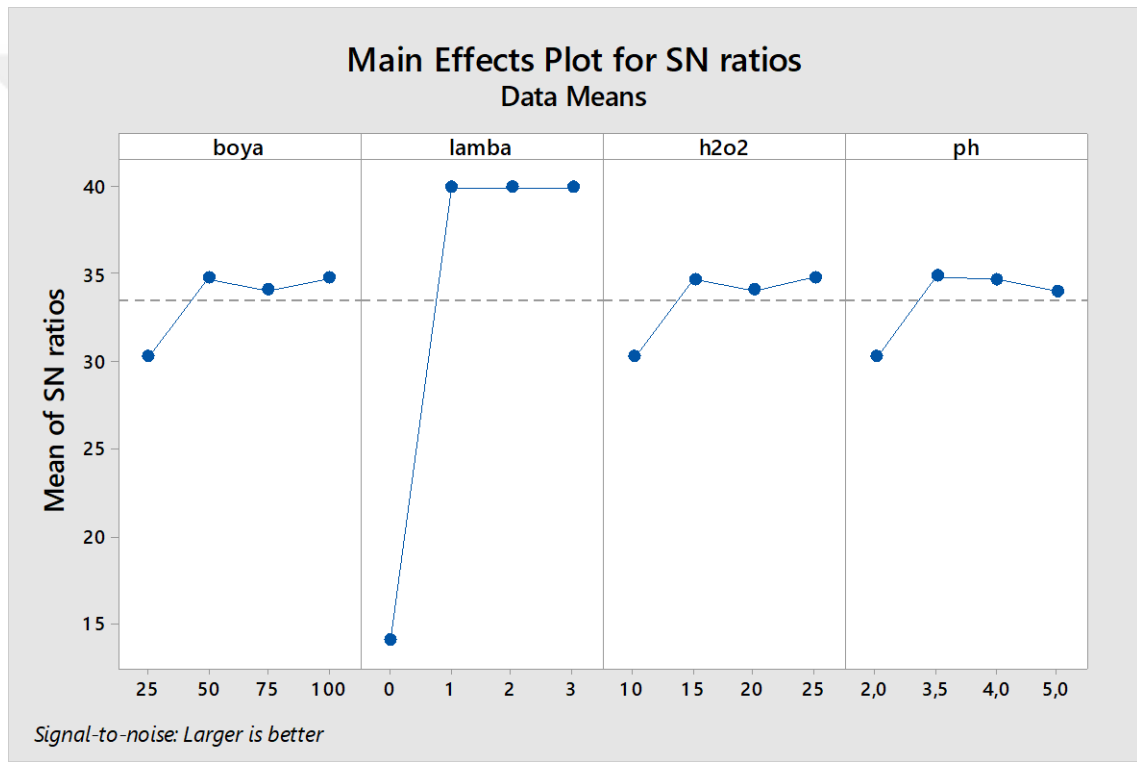
İleri oksidasyon yöntemlerinden biri olan UV/H₂O₂ prosesi ile AY5GL boyar maddesinin renk giderimi çalışılmıştır. Renk giderimini etkileyen parametreler; pH, boya konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu ve UV lamba gücü'dür. Boyarmadde gideriminin maksimum olması için gerekli seviyelerin belirlenmesinde optimizasyon metodlarından Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Çizelge 3.4'de gösterildiği gibi L16 ortogonal dizin kullanılarak 16 deney yapılmıştır.

Çizelge 4.5. UV/H₂O₂ prosesi deney sonuçlarının Taguchi metoduna cevap girdileri

Boya konsantrasyonu	Lamba sayısı	H ₂ O ₂	pH	% Renk giderim(cevap)
25	0	10	2	1,128
25	1	15	3,5	99,976
25	2	20	4	99,8
25	3	25	5	99,76
50	0	15	4	8,962
50	1	10	5	99,336
50	2	25	2	99,926
50	3	20	3,5	99,95
75	0	20	5	6,66
75	1	25	4	99,253
75	2	10	3,5	99,91
75	3	15	2	99,96
100	0	25	3,5	9,357
100	1	20	2	99,651
100	2	15	5	97,445
100	3	10	4	99,483

Burada parametre olarak seçilen H₂O₂ miktarı fenton prosesinde kullanılan H₂O₂ miktarının %50'si olarak tercih edilmiştir. Bunun sebebi yapılan ön denemelerde fenton prosesinden daha etkili ve yüksek verim elde edilmesidir. Böylelikle H₂O₂ maliyeti düşürülmüş olacaktır. H₂O₂ çalışma aralığı 10-15-20 ve 25 mmol aralığında tutulmuştur. pH çalışma aralığı 2-3,5-4 ve 5'tir.

UV lambanın etkisini araştırmak amacı ile lambalar tek lamba, iki lamba ve üç lamba şeklinde açılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen renk giderim yüzdeleri cevap olarak Taguchi metodu L16 ortogonal dizinine Çizelge 4.5.'de verildiği gibi girilmiştir. Toplanan veriler, Minitab16 programının Taguchi analiz kısmında çözümlenmiştir. Elde edilen sonuçlarla Taguchi metoduna göre yapılacak değerlendirmede UV/H₂O₂ prosesinin AY5GL boyarmaddesinin gideriminde optimum deneysel şartların oluşturulması Minitab 16 programı ile sağlanmıştır.



Şekil 4.8. UV/ H₂O₂ prosesi için Minitab 16 SN sonuçları

Şekil 4.8 de görüldüğü gibi çalışılan parametrelerin en etkin seviyeleri Taguchi metodu ile analiz edilmiştir. En büyük en iyi istatistik formülü kullandığımız için programda en yüksek çıkan değerler bizim için optimum değerleri oluşturmaktadır. AY5GL boyarmaddesinde en etkili seviyeler; boya konsantrasyonu için 100 ppm, pH için 3,5, UV lamba sayısı 3x18W ve H₂O₂ için ise 25 mmol olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5’deki renk giderim verimleri “Taguchi Metodu”na göre “En büyük en iyi” performans istatistiği eşitlik 2.10 kullanılarak işlenmiştir. Elde edilen verilere “Değişken Analizi (ANOVA)” uygulanarak parametrelerin etkinlik sırası belirlenmiştir. Kontrol edilmesi gereken deneysel faktörlerin belirlenmesinde ANOVA tablosu kullanılmıştır (Küçük 2006).

Çizelge 4.6. UV/H₂O₂prosesi anova çizelgesi

Değişim kaynağı	Kareler Toplamı (SS)	Kareler ortalaması (MS)	Serbestlik derecesi (DF)	F değeri	P değeri
Boya	7,6	2,55	3	0,40	0,761
Lamba	25956,8	8652,27	3	1375,14	0,000
H ₂ O ₂	10,0	3,33	3	0,53	0,693
pH	11,6	3,86	3	0,61	0,651
Error	18,9	6,29	3		
Total	26004,9		15		

Yapılan değerlendirmeler %5’lik önem seviyesine göre ve serbestlik derecesi 3, hatanın ise 3 olması durumunda uygulanmıştır. Değerlendirmeler F etkinlik parametresi üzerinden yapılmıştır. En büyük en iyi model ile çalıştığımız için F değerinin en büyük olduğu değer en önemli parametreyi vermektedir. Çizelge 4.6’da verilen değerlendirmelere göre performans ölçütü üzerinde parametrelerin etkinlik sırasının büyükten küçüğe doğru; açık UV lamba sayısı (F=1375,14), ortam pH’sı, katılan hidrojen peroksit miktarı ve son olarak boyar madde konsantrasyonu olarak sıralanır.

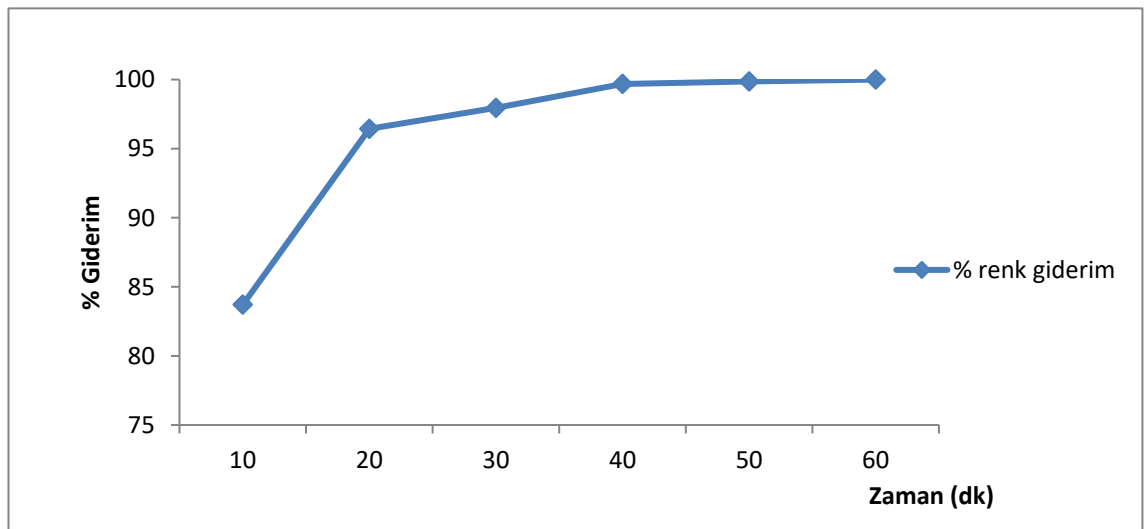
Çizelge 4.7. Taguchi tarafından UV/H₂O₂ prosesi için belirlenen optimum koşullar

pH=3,5
Boya konsantrasyonu =100 ppm
H ₂ O ₂ konsantrasyonu=25 mmol
Açık lamba gücü = 3 lamba

Çizelge 4.7’de verilen optimum koşullarda tekrar bir deney yapılmıştır ve yapılan deneyin renk giderim yüzdesi hesaplanarak programın doğruluğu tayin edilmiştir.

Çizelge 4.8. UV/H₂O₂ prosesi için belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen deneysonuçları

Zaman (dk)	%Giderim
10	83,704
20	96,432
30	97,946
40	99,679
50	99,858
60	99,995



Şekil 4.9. Taguchi metodu tarafından belirlenen optimum koşullar ile AY5GL boyar maddesininUV/H₂O₂ prosesi ile renk giderim yüzdesi (pH=3,5; H₂O₂=25 mmol; lamba=3x18 W; boya konsantrasyonu 100 ppm)

UV//H₂O₂ Prosesine etki eden faktörler ise; pH, H₂O₂ dozu, kirletici derişimi, reaksiyon süresi ve sıcaklıktır.

pH etkisi: H₂O₂'in bozunma hızı pH değerlerine göre değişebilmektedir ve buda UV/ H₂O₂ reaksiyonunun değişik kirleticilerin bozunmasını etkilemektedir. Buna ek olarak çözeltinin pH'ı yüksek olduğunda •OH radikallerinin aktif hale gelmemesinde önemlidir. Fakat alkali bir ortamda pH'a bağlı olarak, H₂O₂ kararsız hale gelmesi ve H₂O₂'nin kendiliğinden bozunması başlamaktadır (Aleboyeh *et al.* 2003; Daneshvar *et al.* 2008). Üretilen radikallerin daha etkin kullanımı için atıksu pH'ının optimizasyonu sağlanmalı, çünkü karbonat ve bikarbonat gibi anyonlar •OH radikalini toplayacak ve karbonat radikal anyonunu oluşturacaktır. Bu da organik maddenin oksidasyonun da daha az etkindir. Ancak bu kayıplar düşük dozajdadır. Eğer pH çok yüksekse, bu radikal oluşumu olmadan H₂O₂'nin bozulmasına sebep olur. Bazı araştırmacılar optimum pH'ı 3 olarak bulmuşlardır (Koban 2006).

Oksidan (H₂O₂) dozunun etkisi: Farklı boyar maddelerin UV/ H₂O₂ prosesiyle renksizleştirilmesinde, hidroksil radikallerinin oluşabilmesi açısından H₂O₂ dozunun önemli rol oynadığı belirtilmiştir (Shu and Chang 2005). H₂O₂'nin fotolizi sonucu üretilen serbest •OH radikalleri boya molekülleri ile reaksiyon girmekte, fakat bunun dışında aşırı H₂O₂ oluşumuda olmaktadır (Aleboyeh *et al.* 2005). Boya çözeltisinin renksizleşmesi, UV ışığı ile çözeltideki H₂O₂ tarafından üretilen hidroksil radikallerinin reaksiyonuna bağlıdır (Ghodbane and Hamdaoui 2005). H₂O₂'in başlangıç derişimi arttıkça, oluşan •OH radikalleride artmaktadır. Buna bağlı olarak renksizleştirme hızı ciddi bir şekilde artmaktadır (El-Dein *et al.* 2001). Artan oksidan dozunun belli bir konsantrasyona kadar iyi bir giderim sağladığı ancak belli bir konsantrasyondan sonra •OH radikali ile reaksiyona girerek verimi düşürdüğü gözlemlenmiştir (Koban 2006). Bununla beraber fazla H₂O₂ dozunun artırılmış suda H₂O₂ kalması girişimi yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Koban 2006).

Reaksiyon süresi: Reaksiyon süresi atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Yapılan çalışmalarda reaksiyon süresi, absorbans ve

KOİ değerlerini olumlu olarak etkiler. Ancak belli bir arıtım sonunda atıksuyun oksidasyonu tamamlanmış olduğundan yukarıda sözü edilen parametrelerin gideriminde bir artış gözlenmemiştir (Koban2006).

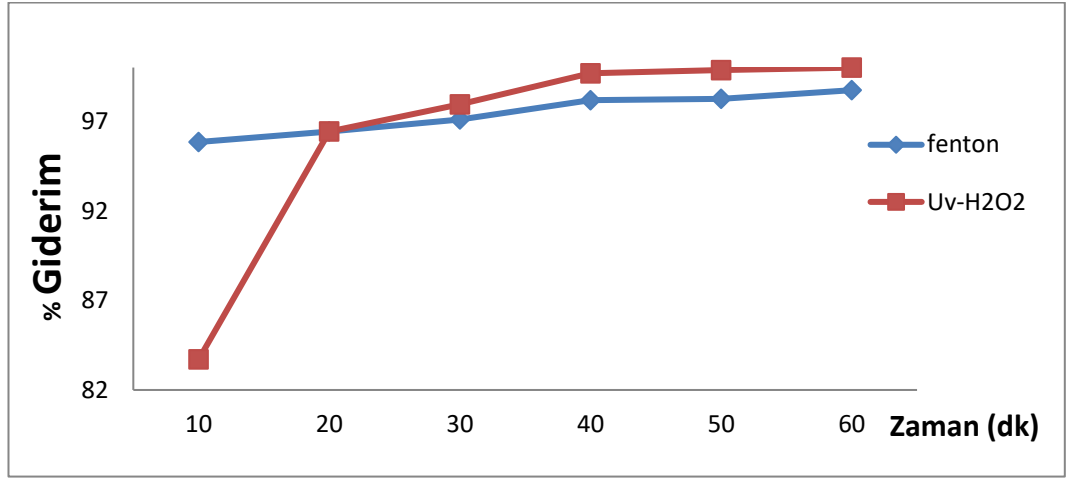
Sıcaklık: Yüksek sıcaklıkta renk giderim düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. H_2O_2 'in dönüşüm süresinde etkilidir (Koban, 2006). Fakat bu sistemler kendiliğinden ısındığı için sıcaklık çalışmaları uygun ve kesin sonuçlar verememektedir. İncelenen makalelere bakıldığında, sıcaklık çalışmaları kinetik açıdan değerlendirme yapılacaksa çalışılmıştır.

4.4. UV/ H_2O_2 ile Fenton Prosesi Kıyaslanması

AY5GL boyar maddesinin giderimi ileri oksidasyon proseslerinden olan fenton ve UV- H_2O_2 prosesleri ele alınarak incelenmiştir. Çizelge 4.9'da verilen değerlere ve Şekil 4.10'da verilen grafiklere bakılacak olursa UV/ H_2O_2 prosesinin daha verimli sonuçlar verdiği görülür. Taguchi metodu ile belirlenen optimal koşullar altında gerçekleştirilen Fenton prosesi ile boyar maddenin gideriminde %98,7 ve KOİ %80,4 verime ulaşılırken yine Taguchi metodu ile belirlenen UV/ H_2O_2 prosesinin optimum koşulları altından boyar maddenin gideriminde %99,99 ve KOİ %81,4 verime ulaşılmıştır.

Çizelge 4.9. Fenton ve UV/ H_2O_2 proseslerinin optimum koşullar için renk giderim yüzdelerinin kıyaslanması

Zaman (dk)	Fenton (konsantrasyon)	Fenton (%giderim)	UV/ H_2O_2 (konsantrasyon)	UV/ H_2O_2 (%giderim)
10	4,156	95,844	16,296	83,704
20	3,568	96,432	3,568	96,432
30	2,899	97,101	2,054	97,946
40	1,823	98,177	0,321	99,679
50	1,747	98,253	0,142	99,858
60	1,263	98,737	0,005	99,995



Şekil 4.10. Fenton prosesi ile UV/H₂O₂ prosesinin optimum koşullar altında zamana bağlı renk giderim yüzdelерinin kıyaslanması

Yapılan bu çalışma sonucunda UV/H₂O₂ prosesinin AY5GL boyar madde gideriminde fenton prosesine göre daha etkili olduğu söylenebilir. Ayrıca UV/H₂O₂ prosesi ile boyar madde gideriminde kimyasal olarak yalnızca H₂O₂ kullanılmıştır ve kullanılan UV/H₂O₂ miktarlarının oldukça az olması onun tercih edilmesinin nedenlerinden olacaktır. UV/H₂O₂ prosesinde Fe²⁺ iyonları kullanılmadığı için askıda katı madde kalmamış ve tekrardan bir santrifüje ihtiyaç duyulmamıştır. Bu da maliyeti düşürme açısından önemli olan bir etkidir.

4.5. Reaksiyon Kinetiği

AY5GL boyar maddesinin fenton prosesi ile gideriminde bozunma kinetiği dört model ile incelenmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere R²'nin en yüksek olduğu model ikinci derecedir. Reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4.10'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.10. Fenton oksidasyonu ile renk giderimi için hesaplanan kinetik sabitler

sıcaklık	Birinci derece		Yalancı birinci derece		İkinci derece		Yalancı ikinci derece	
T(K)	k	R ²	k	R ²	k	R ²	k	R ²
293	0,095	0,88	-0,091	0,88	0,037	0,951	0,297	0,884
303	0,449	0,41	-0,033	0,901	0,173	0,908	0,07	0,863
313	0,01	0,648	-0,01	0,648	0,002	0,959	0,021	0,665
323	0,037	0,905	-0,038	0,906	0,010	0,973	0,112	0,946

4.6. Standart Sapma Sonuçları

4.6.1. Fenton prosesinde standart sapma sonuçları

Doğrulama deneyi için Taguchi metodu tarafından verilen L16 ortogonol dizinin 16. Deneyi 3 defa tekrarlanmıştır. Boya 100ppm/200 ml konsantrasyonda, pH=2 de, $Fe^{2+}=2$ mmol ve H_2O_2 konsantrasyonunun 20 mmol olduğu deney seçilmiştir ve standart sapma formülü uygulanarak sonuç bulunmuştur. Bulunan sonuçlar çizelge 4.11’de verilmiştir. Standart sapma sonucu eşitlik 2.20’de verilen formül kullanılarak bulunmuştur.

Çizelge 4.11. Fenton prosesi için standart sapma deneyleri

pH:4	Zaman(dk)	Deney1	Deney2	Deney3	Standartsapma
h ₂ o ₂ :20	10	8,904	8,959	8,917	+ ⁻ 0,028746
fe:2	20	7,927	7,757	8,004	+ ⁻ 0,126384
boya:100	30	7,711	7,7	7,668	+ ⁻ 0,022338
	40	7,269	6,761	6,918	+ ⁻ 0,260101
	50	7,087	6,555	6,432	+ ⁻ 0,348133
	60	6,187	6,354	6,319	+ ⁻ 0,08807

4.6.2. UV/H₂O₂ prosesinde standart sapma sonuçları:

Taguchi tarafından belirlenen L16 ortogonol dizinden 16. Deney seçilerek doğrulama deneylerinden olan standart sapma hesaplanmıştır. Seçilen deney 3 defa tekrarlanılarak sonuca gidilmiştir. Seçilen deney de parametrelerin seviyeleri şu şekildedir; pH:4, açık UV lamba sayısı:3, H₂O₂ konsantrasyonu:20 mmol ve boya derişimi 100 ppm/200 ml dir. Çizelge 4.12’de yapılan deney sonuçları verilmiştir. Standart sapma eşitlik 2.20’de verilen denklem ile bulunmuştur.

Çizelge 4.12. UV//H₂O₂ prosesi için standart sapma deneyleri

100ppm	Zaman(dk)	deney:1	deney:2	deney:3	standartsapma
lambda:3	10	37,436	37,355	36,427	+ ⁻ 0,560629
H ₂ O ₂ :10mmol	20	22,807	23,101	22,005	+ ⁻ 0,567282
pH:4	30	20,132	20,155	20,175	+ ⁻ 0,021517
	40	10,991	11,002	10,989	+ ⁻ 0,007
	50	3,523	3,258	3,33	+ ⁻ 0,137027
	60	0,652	0,598	0,614	+ ⁻ 0,027737

4.7. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi

Fenton ve UV/H₂O₂ ileri oksidasyon prosesleri ile AY5GL boyar maddesinin renk giderimleri ve KOİ analizleri araştırılmıştır. KOİ kontrollü şartlar altında numune ile reaksiyona giren oksitleyicilerin miktarı olarak tanımlanır. Taguchi metodu tarafından verilen optimal koşullar altında denemeler yapılmış olup bu denemeler sonunda boyarmaddeden arıtılan suyun KOİ analizleri yapılmıştır. KOİ aşağıdaki formül ile belirlenmiştir.

$$KOİ = (KOİ_0 - KOİ_s / KOİ_0) * 100$$

KOİ₀=Reaksiyon başlangıcındaki KOİ değeri mg/L

KOİ_s=Reaksiyon sonunda reaktörden alınan suyun KOİ değeri mg/L

Fenton prosesi için KOİ analizi: Optimal koşullar altında gerçekleşen fenton prosesinde reaktör çıkışındaki arıtılmış suyun KOİ analizi standart metotlara göre yapılmış ve KOİ giderim verimi %80,41 değerinde elde edilmiştir (Standart Methods 1998; Association 1915; Apha 1998).

UV//H₂O₂ prosesi için KOİ analizi: Optimal koşullar altında gerçekleşen UV/H₂O₂ prosesinde reaktör çıkışındaki arıtılmış suyun KOİ analizi standart metotlara göre yapılmış ve KOİ giderim verimi %81,36 değerinde elde edilmiştir (Association 1915; Standart Methods, Apha 1998).

KOİ giderim verimi, H₂O₂ ve Fe²⁺ dozları ve H₂O₂/ Fe²⁺ oranı ile yakından ilişkilidir. KOİ giderim verimi, yüksek H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonlarından ters şekilde etkilenmektedir. Yapılan literatür taramasına göre KOİ %65'in üzerinde olan sular çevreye salınabilir özelliktedir. Yapılan fenton ve UV/H₂O₂ oksidasyon prosesleri sonucunda elde edilen suların KOİ giderim verimleri sırası ile %80,4 ve %81,3'dür. Elde edilen arıtılmış sular doğaya salınabilir özelliktedir (Association 1915; Standart Methods, Apha 1998).

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada AY5GL boyar maddesinin fenton ve UV/H₂O₂ ileri oksidasyon prosesleri ile renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri Taguchi optimizasyon metodu ile incelenerek iki prosesin birbirine karşı üstünlükleri araştırılmıştır.

- Fenton oksidasyon prosesi ile AY5GL boyar maddesinin gideriminde 2-5 pH aralığında çalışılmıştır ve en etkili pH'ın %98,7 giderimle 3,5 olduğu tespit edilmiştir.
- Fenton oksidasyon prosesi ile AY5GL boyar maddesinin gideriminde 0,5-2 mmolFe²⁺ konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Optimum Fe²⁺ konsantrasyonu %98,7 giderimle 1,5 mmol olarak bulunmuştur.
- Fenton oksidasyon prosesi ile AY5GL boyar maddesinin gideriminde 25-100 ppm boya konsantrasyonlarında çalışılmış ve en iyi boyar madde gideriminin %98,7 giderimle 100 ppm olduğu bulunmuştur.
- Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarda diğer önemli bir parametre ise H₂O₂ konsantrasyonudur. 20-50 mmol değerleri kullanılarak çalışılmıştır. AY5GL boyar maddesinin gideriminde en etkili H₂O₂ konsantrasyonunun %98,7 giderimle 40 mmol olduğu belirlenmiştir.
- Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarda sıcaklığın etkisi 20-50°C'lerde incelenmiş ve AY5GL boyar maddesinin gideriminde en etkili sıcaklığın %98,7 giderimle 30°C olduğu belirlenmiştir.

Taguchi metodu ile elde edilen optimum koşullar Fe²⁺=1,5 mmol, H₂O₂ konsantrasyonu 40 mmol, boya konsantrasyonu 100 ppm ve pH=3,5'dur. Bu optimum şartlarda %98,7 renk giderim verimi, %80,41 kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimi bulunmuştur. AY5GL boyar maddesinin fenton prosesi ile bozunma kinetiği dört farklı model ile incelenmiştir ve ikinci derece kinetiğin bozunmayı temsil ettiği belirlenmiştir.

Bu çalışmada da fenton oksidasyon prosesinin yanı sıra UV/H₂O₂ ile de çalışmalar yapılmış ve optimum koşullara optimizasyon metodlarından Taguchi metodu ile karar verilmiştir.

- UV/H₂O₂ oksidasyon prosesi ile AY5GL boyar maddesinin gideriminde 2-5 pH aralığında çalışılmıştır ve pH'ın %99,99 giderimle 3,5 olduğu tespit edilmiştir.
- UV/H₂O₂ oksidasyon prosesi ile AY5GL boyar maddesinin gideriminde bir diğer etkin parametre ise UV lambadır. En fazla boyar madde gideriminin %99,99 giderimle 3x18 W UV lamba gücünde olduğu bulunmuştur.
- UV/H₂O₂ oksidasyon prosesi ile AY5GL boyar maddesinin gideriminde 10-25 mmol H₂O₂ aralığında çalışılmıştır. Boyar madde gideriminde en iyi H₂O₂ miktarının ise 25 mmol olduğu tespit edilmiştir.
- AY5GL boyar maddesinin UV/H₂O₂ oksidasyon prosesi ile gideriminde boya konsantrasyon derişim aralığı; 25-100 ppm'dir. Deney sonuçlarında en iyi giderimin %99,99 giderimle 100 ppm de sağlandığı tespit edilmiştir.

Taguchi metodu ile elde edilen optimum koşullar 18X3 W gücünde UV lamba, H₂O₂ konsantrasyonu 25 mmol, boya konsantrasyonu 100 ppm ve pH=3,5'dur. Bu optimum koşullarda UV/H₂O₂ denemesi yapılmış ve yapılan denemenin renk giderim yüzdesi %99,995 ve %81,36 kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimi elde edilmiştir.

İki proses kıyaslandığında UV/H₂O₂ prosesi ile daha yüksek verimlere çıkıldığından fenton oksidasyon prosesi yerine UV/H₂O₂ prosesi ile çalışılmanın daha verimli olacağına karar verilmiştir. Fenton prosesinde kullanılan Fe²⁺ iyonları UV- H₂O₂ prosesinde kullanılmadığı için askıda katı madde kalmadığı ve tekrardan bir santrifüje gerek olmadığı için maliyet açısından UV- H₂O₂ prosesinin fenton prosesine tercih edilebileceği söylenebilir.

KAYNAKÇA

- Abdul-Kareem, S., *et al.* (2001). "Back Propagation Neural Network for Medical Prognosis: A comparison of different training algorithms." *Electronic Journal of the School of Advanced Technologies* 3(1).
- Aleboye, A., *et al.* (2003). "Decolorisation of Acid Blue 74 by ultraviolet/H₂O₂." *Environmental Chemistry Letters* 1(3): 161-164.
- ApHa, A. (1998). "WPCF, 1998." *Standard methods for the examination of water and wastewater* 20.
- Arslan-Alaton, I., *et al.* (2007). "Integrated pPhotochemical and biological treatment of a commercial textile surfactant: Process optimization, process kinetics and COD fractionation." *Journal of Hazardous Materials* 146(3): 453-458.
- Asfour, H., *et al.* (1985). "Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 35(1): 21-27.
- Association, A. P. H., *et al.* (1915). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association.
- Banat, F. A. and J. Simandl (1994). "Theoretical and experimental study in membrane distillation." *Desalination* 95(1): 39-52.
- Barb, W., *et al.* (1951). "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction." *Transactions of the Faraday Society* 47: 462-500.
- Barb, W., *et al.* (1951). "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.—The ferric ion reaction." *Transactions of the Faraday Society* 47: 591-616.
- Bartholomew, D. J. (1980). "Factor analysis for categorical data." *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*: 293-321.
- Başer, İ. and M. İNANICI (1990). "Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, 1." Baskı, İstanbul, 217s.
- Cisneros, R. L., *et al.* (2002). "PHotodegradation of an azo dye of the textile industry." *Chemosphere* 48(4): 393-399.
- Correia, V. M., *et al.* (1994). "Characterisation of textile wastewaters-a review." *Environmental technology* 15(10): 917-929.
- Daneshvar, N., *et al.* (2008). "UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling." *Desalination* 230(1-3): 16-26.
- Danis, T. G., *et al.* (1998). "Removal of chlorinated pHenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum pHosphates." *Water research* 32(2): 295-302.
- Demirci, R. (2007). "Similarity relation matrix-based color edge detection." *AEU-international journal of electronics and communications* 61(7): 469-477.
- Draper, W. M. and D. G. Crosby (1984). "PHotochemistry and volatility of drepamon in water." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 32(4): 728-733.
- Draper, W. M. and D. G. Crosby (1984). "Solar pHotooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 32(2): 231-237.

- Elaoud, S. C., *et al.* (2012). "Coumaric acid degradation by electro-Fenton process." *Journal of electroanalytical chemistry* 667: 19-23.
- El-Dein, A. M., *et al.* (2001). "Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light." *Water science and technology* 44(5): 295-302.
- Eren, E. (2009). "Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite." *Journal of Hazardous Materials* 166(1): 88-93.
- Eren, E., *et al.* (2009). "Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite." *Journal of Hazardous Materials* 161(2-3): 677-685.
- Erkurt, H. A. (2010). *Biodegradation of azo dyes*, Springer.
- Esplugas, S., *et al.* (2007). "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents." *Journal of Hazardous Materials* 149(3): 631-642.
- Eysenck, M. W. (1999). "A response to Christopher Alan Lewis (1999), 'Is the relationship between religiosity and personality "contaminated" by social desirability as assessed by the Lie Scale?'" *Mental Health, Religion & Culture* 2(2): 115-116.
- Fowlkes, W. Y., *et al.* (1995). *Engineering methods for robust product design: using Taguchi methods in technology and product development*, Addison-Wesley Reading, MA.
- Francis, F., *et al.* (2003). "Use of response surface methodology for optimizing process parameters for the production of α -amylase by *Aspergillus oryzae*." *Biochemical Engineering Journal* 15(2): 107-115.
- Ghodbane, H. and O. Hamdaoui (2010). "Decolorization of anthraquinonic dye, CI Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe (II) processes." *Chemical Engineering Journal* 160(1): 226-231.
- Gogate, P. R. (2002). "Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes." *Advances in Environmental Research* 6(3): 335-358.
- Gogate, P. R. and A. B. Pandit (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions." *Advances in Environmental Research* 8(3-4): 501-551.
- Güral, G. "Gazaltı Kaynağında Proses Parametrelerinin Optimizasyonu."
- Haag, W. R., & Yao, C. D. (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 1005-1013.
- Hai, F. I., Yamamoto, K., & Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(4), 315-377.
- Harber, F. and J. Weiss (1934). "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts." *Proc. R. Soc. Lond. A* 147(861): 332-351.
- Haykin, S. (1999). *Neural Networks: A Comprehensive Foundation, Vol. 2.* Segundo, Pentrice Hall. España.
- Ho, Y.-S. and G. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process biochemistry* 34(5): 451-465.

- İçoğlu, H. (2006). "Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi." Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı. 205s.
- Juang, R. S., *et al.* (1997). "Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology* 70(4): 391-399.
- Kang, Y. W. and K.-Y. Hwang (2000). "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process." *Water research* 34(10): 2786-2790.
- Kapdan, I. K., *et al.* (2000). "Effect of environmental conditions on biological decolorization of textile dyestuff by *C. versicolor*." *Enzyme and Microbial Technology* 26(5-6): 381-387.
- Kayacan, S. (2007). "Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması." Yüksek Lisans Tezi, TC Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Klamerth, N., *et al.* (2010). "Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar pFoto-Fenton in MWTP effluents." *Water research* 44(2): 545-554.
- Koban, B. (2006). *Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin H₂O₂/UV-c Prosesi İle Kimyasal Ve Biyolojik Arıtılabilirliği* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kocakaplan, N., *et al.* "Fenton ve Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Yöntemleri i le Acid Yellow 36 Boyar Maddesinin Giderimi." *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 4(1): 41-48.
- Küçük, Ö. (2006). Application of Taguchi method in the optimization of dissolution of ulexite in NH₄Cl solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23, 21-27
- Kurbus, T., *et al.* (2003). "Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes." *Dyes and pigments* 58(3): 245-252.
- Lagergren, S. (1898). "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe." *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar* 24: 1-39.
- Lee, H. C. (2001). Optimization of paging cost in mobile switching system using a genetic optimization method, Google Patents.
- Legrini, O., *et al.* (1993). "PHotochemical processes for water treatment." *Chemical reviews* 93(2): 671-698.
- Lin, S. H. and C. C. Lo (1997). "Fenton process for treatment of desizing wastewater." *Water research* 31(8): 2050-2056.
- Lin, S. H. and C. Peng (1995). "Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent." *Journal of Environmental Science & Health Part A* 30(1): 89-98.
- Oguz, E., *et al.* (2006). "Determination of the optimum conditions in the removal of Bomaplex Red CR-L dye from the textile wastewater using O₃, H₂O₂, HCO₃⁻ and PAC." *Journal of Hazardous Materials* 131(1-3): 66-72.
- Özdemir, C., *et al.* (2011). "The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127." *Coloration technology* 127(4): 268-273.

- Panizza, M. and G. Cerisola (2009). "Electro-Fenton degradation of synthetic dyes." *Water research* 43(2): 339-344.
- Pearlman, D. A., *et al.* (1995). "AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules." *Computer PPhysics Communications* 91(1-3): 1-41.
- PHadke, M. S. (1989). *Quality engineering using design of experiments. Quality control, robust design, and the Taguchi method*, Springer: 31-50.
- Rauf, M., *et al.* (2005). "PHotolytic oxidation of coomassie brilliant blue with H₂O₂." *Dyes and pigments* 66(3): 197-200.
- Rivas, F. J., *et al.* (2001). "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent." *Water research* 35(2): 387-396.
- Rosal, R., *et al.* (2010). "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation." *Water research* 44(2): 578-588.
- Ross, P. J., & Ross, P. J. (1988). *Taguchi techniques for quality engineering: loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design* (No. TS156 R12). New York: McGraw-Hill.
- Roy, R. (1990). "A primer on the Taguchi method, 1990." New York.
- Safarzadeh-Amiri, A., *et al.* (1996). "The use of iron in advanced oxidation processes." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 1(1): 18-26.
- Sağlam, M. (2008). "Toprak ve Suyun Kimyasal Analiz Metodları." *Trakya Üniversitesi, Tekirdag Ziraat Fakültesi Yayınları* 189: 123-126.
- Seventekin, N. (1988). *Boyarmadde kimyasına giriş*, EÜ.
- Shu, H.-Y., *et al.* (1994). "Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of acid red 1 and acid yellow 23." *Chemosphere* 29(12): 2597-2607.
- Sun, Y.-P., *et al.* (2006). "Characterization of zero-valent iron nanoparticles." *Advances in colloid and interface science* 120(1-3): 47-56.
- Szpyrkowicz, L., *et al.* (2001). "A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent." *Water research* 35(9): 2129-2136.
- Taguchi, G., *et al.* (1987). *Taguchi Methods: Orthogonal Arrays and Linear Graphs. Tools for Quality Engineering*, American Supplier Institute Dearborn, MI.
- TANYOL, M. (2017). "Malahit Yeşili İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Gideriminde İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu." *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 29(1).
- UYSAL, Y. and D. Yilancıoğlu (2016). "Gaziantep OSB Atıksularından UV/H₂O₂ Fotooksidasyonu İle Renk Giderimi." *Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences* 19(3): 129-134.
- Vandevivere, P. C., *et al.* (1998). "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72(4): 289-302.
- Viswanathan, A. (2005). "Using orthogonal arrays to train artificial neural networks."
- Zollinger, W., *et al.* (1991). "Meningococcal serogroup B vaccine protection trial and follow-up studies in Chile. The Chilean National Committee for Meningococcal Disease." *NIPH annals* 14(2): 211-212; discussion 213.

ÖZGEÇMİŞ

27.12.1992 yılında Ankara ili Altındağ ilçesinde dünyaya geldim. Lise eğitimimi Hınıs Anadolu Lisesi'nde tamamladım. 2010-2014 yılları arasında Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimimi tamamladım. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım ve eğitime halen devam etmekteyim.

