

**KOMBİNE ULTRASES/AKTİF KARBON
KULLANARAK TEKSTİL BOYAR
MADDESİNİN RENK GİDERİMİNİN
MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU**

M. ESRA EDECAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Enes ŞAYAN
2006**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KOMBİNE ULTRASES/AKTİF KARBON KULLANARAK TEKSTİL
BOYAR MADDESİNİN RENK GİDERİMİNİN MODELLENMESİ VE
OPTİMİZASYONU**

M. ESRA EDECAN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2006

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç.Dr. Enes ŞAYAN danışmanlığında, M.Esra EDECAN tarafından hazırlanan bu çalışma 09 /11 / 2006 tarihinde aşağıdaki juri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi kabul edilmiştir.

Başkan :..... *İmza:*

Üye :..... *İmza:*

Üye :..... *İmza:*

Üye :..... *İmza:*

Üye :..... *İmza:*

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(İmza)

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

KOMBİNE ULTRASES/AKTİF KARBON KULLANARAK TEKSTİL BOYAR MADDESİNİN RENK GİDERİMİNİN MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU

M.Esra EDECAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr Enes ŞAYAN
Ortak Yönetici: Doç. Dr. Ergün YILDIZ

Endüstriyel kaynaklı boyar madde içeren atıksuların arıtımı zordur ve ileri arıtma tekniği gerektirir. Adsorpsiyonun bu tür atıksuların arıtımında en yaygın ve en etkili bir yöntem olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu çalışmada toz aktif karbon ve ultrases birlikte kullanılarak Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyar maddesi ihtiva eden sentetik olarak hazırlanmış atıksudan en iyi renk giderimi için boya konsantrasyonu, süre, ultrases gücü (karıştırma hızı), sıcaklık, aktif karbon konsantrasyonu ve pH parametrelerinin etkisi incelenmiş ve fraksiyonel faktöriyel tasarım ve ortogonal merkezi tasarım yöntemleri kullanılarak boya giderimi verimi ilgili parametreler arasında varyans analizi yardımıyla istatistiksel modeller geliştirilmiş ve optimum değerler Matlab yardımıyla bulunmaya çalışılmıştır.

2006, 45 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ultrases, reaktif boya, renk giderimi, istatistiksel modelleme, optimizasyon

ABSTRACT

Master Thesis

OPTIMIZATION AND MODELING OF DECOLORIZATION OF TEXTILE DYE MATTER USING COMBINED ULTRASOUND/ACTIVATED CARBON

Meryem Esra EDECAN

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Enes SAYAN
Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Ergün YILDIZ

The treatment of wastewaters contained dyestuffs are difficult and it requires special advanced treatment technologies. It is known that adsorption is one of the methods commonly and efficiently used for treatment for this type wastewaters. In this study, the removal of Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) was studied using combined ultrasound/activated carbon and the effects of relevant parameters, namely; ultrasound power (stirring speed), temperature, time, activated carbon concentration, dye concentration and pH on the decolorization have been investigated by using the fractional factorial design and the orthogonal central composite design. The models have been obtained between decolorization and relevant parameters by means of variance analysis and optimum conditions have been found by using the matlab computersoftware.

2006, 45 Pages

Keywords: Adsorption, ultrasound, reactive dye, decolorization, statistical modeling, optimization.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen ve özel sektörde çalışmama rağmen her türlü konuda yardımcı olan kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Enes ŞAYAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana göstermiş oldukları destek ve teşviklerinden dolayı ortak yöneticim, Sayın Doç. Dr. Ergün YILDIZ'a, deneylerimde yardımcı olan, Sayın Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Meryam Esra EDECAN

Kasım 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLER.....	3
2.1. Boyanın Tanımı.....	3
2.2. Rengin Tanımı	3
2.2.1.Boyanın Renk Vermesi	3
2.2.2.Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	4
2.2.3 Azo Boyalar.....	4
2.3 Boyar madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri	4
2.3.1 Kimyasal Yöntemler.....	4
2.3.2 Fiziksel Yöntemler.....	9
2.3.3 Biyolojik Yöntemler	10
2.4.Ultrases ile ilgili Bilgiler.....	12
2.5.İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemleri ve Endüstride Uygulanması	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	19
3.1.Materyal.....	19
3.2.Deneylerin Planlanması	20
3.3. Deneysel Çalışma.....	22
3.3.2 Deneyin Yapılışı	22
3.2.3. Analiz Yöntemleri.....	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	25
4.1 Deney Tasarımı ve Sonuçlar.....	25
4.2 Optimizasyon.....	32
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	35

KAYNAKLAR.....	37
EKLER.....	39
EK1.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	45

SİMGELER DİZİNİ

$n :$	Değişken sayısı
$F :$	Birinci mertebe faktöriyel deney sayısı
$m_0 :$	Merkez deney sayısı
$R:$	Verim
$t:$	Süre
$C_0:$	Başlangıç konsantrasyonu
$C_t:$	Herhangi bir zamanda ki boya konsantrasyonu
$\beta :$	Ortogonal değer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Kullanılan Tekstil Boyasının Kimyasal Yapısı.....	19
Şekil 3.2. Deney Düzeneği.....	22
Şekil 3.3. Reactive Blue 19 Boyasının kalibrasyon eğrisi.....	24
Şekil 4.1. Remazol Brilliant Blue boyasının sonokimyasal renk giderimi verimi üzerine parametrelerin etki boyutu.....	27
Şekil 4.2. Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının aktifkarbonla renk giderimi verimi üzerine parametrelerin etki boyutu.....	30
Şekil 4.3. Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının kombine aktifkarbon/ultrases kullanılarak renk giderimi verimi üzerine parametrelerin etki boyutu.....	31

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kullanılan Boyanın Özellikleri.....	5
Çizelge 3.1. Kullanılan Boyanın Özellikleri.....	19
Çizelge 3.2. Ultrasesle renk gideriminde kullanılan parametreler ve seviyeleri....	20
Çizelge 3.3. Aktif karbon ve kombine aktif karbon/ultrases kullanılarak renk gideriminde kullanılan parametreler ve seviyeleri.	21
Çizelge 4.1. Sonokimyasal renk giderimi için deneysel tasarım matrisi ve sonuçlar	25
Çizelge 4.2. Aktif karbon ve kombine aktifkarbon/ultrases kullanılarak renk giderimi için deneysel tasarım matrisi ve sonuçlar.....	28
Çizelge 4.3. Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renk giderimi verimi optimum proses şartları.....	33

1. GİRİŞ

Sentetik boyalar, tekstil sanayinde oldukça çok kullanılmakta ve tekstil atıksuları, renk, yüksek KOİ, pH, sıcaklık ve toksik katı madde içeren endüstriyel kirli atıksuların başında gelmekte ve toksik özelliklerinden dolayı önemli bir çevresel problem oluşturmaktadır (Sangyong *et al.* 2003). Bu tip atıksuların arıtımı, boyar maddelerin yüksek konsantrasyonlarda organik boyar maddeler, surfaktantlar, kompleks yapıda organik bileşikler içeren zor ayrışabilen karmaşık kimyasal yapılara sahip olmalarından dolayı zor ve problemlidir (Perkowski *et al.* 1996). Bu yüzden boyar madde ihtiva eden atık suların arıtımı adsorpsiyon, kimyasal ve fotooksidasyon gibi ileri arıtma teknikleri kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon arıtma performansı en yüksek olan ve en çok kullanılan bir yöntemdir (Rozada *et al.* 2003; Bernardo *et al.* 1997; Mohan *et al.* 1997; Pereira *et al.* 2003). Literatürde birçok araştırmacı reaktif boyar maddelerin sonokimyasal arıtımı için değişik kombine prosesler tasarlamışlardır (Hui *et al.* 2005; Jiantuan and Jiuhui 2004; Darinka *et al.* 2003; Okitsu *et al.* 2005).

Bu çalışmada, kuvvetli renk gidermek için ultrases ve aktif karbon kombine bir proseste kullanılmış, ilkönce sentetik olarak hazırlanmış Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının sonokimyasal parçalanması suretiyle atıksu ortamından renginin giderimi çalışılmıştır. Aktif karbonun iyi bir adsorbent ve katalizör olma özelliği dikkate alınarak, daha sonra ultrases ve aktif karbon birlikte kullanılmış, boya ve kimyasal oksijen ihtiyacının giderimindeki ortak etkilerinin belirlenmesi çalışılmıştır. Aktif karbonun diğer bir kullanım amacı ise ultrasesle birlikte daha az aktif karbon kullanarak prosesin süresini, maliyetini azaltmak ve renk giderimi verimini artırmaktır.

Böylece istatistiksel olarak planlanmış deneylerle sonokimyasal olarak parçalanmış boyanın renk miktarının aktif karbonla adsorplanarak sentetik atıksu ortamından uzaklaştırılması üzerine iyileştirilmiş bir adsorpsiyon prosesinin geliştirilmesi amacıyla modeller geliştirilmiştir. Elde edilen bu ampirik modeller, daha büyük boyutlarda yapılacak çalışmalarda başlangıç noktası oluşturabilecek uygun proses şartlarının

tespitinde kullanılabilir, ayrıca fizibilite çalışmaları için önemli bir bilgi kaynağı oluştururlar. Bu pratik faydaları nedeniyle, kapsamlı kinetik çalışmalara girişmeden önce, istatistiksel olarak planlanmış deneylerle, proses değişkenlerinin en uygun değer sınırlarının ampirik modellerle saptanması endüstriyel çalışmaların önemli bir adımını oluşturmaktadır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Boya

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

2.2 Rengin Tanımı

Acı, tatlı, soğuk gibi sübjektif kavramlardan biri olan renk, bir cismin veya ışık kaynağının gözümüzde sebep olduğu etki olarak tanımlanabilir. Bir beyaz cismin rengi aydınlıkta da gece mum ışığında da beyaz görülür. Fakat gerçekte fiziksel ölçümlerle kıyaslandığında mum ışığındaki cismin rengi beyaz değil, mum alevinin sarımsı rengini taşır. Bir cismin rengi ister fiziksel, ister fizyolojik bakımdan ele alınsın, ortamdaki ışığın bir sonucu olarak ortaya çıkar. Karanlıkta her cisim siyahtır, herhangi bir renk söz konusu olamaz. Gün ışığında yeşil olarak görülen yaprak, kırmızı veya turuncu ışık altında siyaha yakın renkte görünür. Böyle bir gözlemden şu sonuç çıkabilir: Renk, cismin kendisini aydınlatan ışığa bağlı olan bir özelliktir ve ışığın bir fonksiyonudur.

2.2.1 Boyanın Renk Vermesi

Boya maddelerinin sürdüğü eşyayı renklendirilmesi moleküllerinin içindeki atomlarının tertip tarzından ileri gelir. Boyalarda asıl rengi taşıyan kısma “chromophor” (renk taşıyan) denir. Chromophorlar bir çok atomlardan yapılmıştır. Boya kimyagerleri 15 kadar chromophor olduğunu tespit etmişlerdir. Boyalarda her rengin kendine göre bir

dalga uzunluğu vardır. Bir chromophorun atomları çeşitli renklerin dalga uzunluğu ile titreşir, bu sayede renkli ışınları emer veya yansıtırlar.

2.2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeleri 4 grupta sınıflandırabiliriz.

- Suda Çözünen Boyar Maddeler
- Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler
- Boyama Özelliklerine göre sınıflandırma
- Kimyasal Yapıya göre sınıflandırma

2.2.3. Azoboyalar

Tüm boya maddeleri içinde en önemlileri olup tekstil, lak-boya, poliorafiya, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik lifler ve diğer sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyaların %50 si azoboyalardır. Azoboyaların molekül yapısında bir veya birkaç azo grup ($-N=N-$) bulunur. Azo gruplar genel olarak, aromatik radikaller arasında olup, aromatik radikali, heterosiklik, alifatik veya iki heterosiklik radikalle birleşir. Azoboyalar aromatik aminlerin diazotlaşması ve sonra elde edilen diazobileşiklerin amin veya oksid bileşiklerle reaksiyonundan elde edilir.

2.3. Boyar madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri

Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Günümüzde boyar maddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantre çamurun bertarafı problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle büyük hacimli atıksulardaki boyar

maddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için biyolojik sistemler gibi alternatif yöntemlere gereksinim vardır (Şakar vd 2003).

Çizelge 2.1. Boyama atıksularının karakteristikleri

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk ADMI	BOI mg/l	TOK mg/l	AKM, mg/l	ÇKM mg/l	Ph
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif Kesitli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif Sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11,8
Dispers Yüksek Sıc.	Polyester	1245	198	360	76	1700	10,2

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi.

BOI: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

TOK: Toplam Organik Karbon

AKM: Askıda Katı Madde

ÇKM: Çözülmüş Katı Madde

2.3.1. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri; Kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbitril ile arıtımıdır.

2.3.1.1. Oksidasyon

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

2.3.1.2. H_2O_2 -Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici yada toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir. Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır. KOİ, renk ve toksisit giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur. Proses flokleşme işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problem olmuştur

2.3. 1.3. Ozon

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın

cinsine göre farklılık göstermektedir. Ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renkgiderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılması tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ile %87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik olarak parçalanabilirliğini 11 ile 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjige çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyetidir.

2.3.1.4. Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotda yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar. Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir.

Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar. renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit olarak sıklıkla kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksitasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum..) kaplanmış titanyum elektrotların kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyarmaddesi içeren atıksuların arıtılmasında titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir arıtım sonucu KOİ, BOİ ve renkte azalmanın %80'i aştığı belirlenmiştir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı; tehlikeli olan bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olması yüksek akım hızlarının renk giderimine doğrudan azalmaya neden olması da diğer bir dezavantajdır.

2.3.1.5. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu çöktürme işleminde kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Kimyasal çöktürme yönteminde

inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

2.3.2. Fiziksel Yöntemler

2.3.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri; konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Bu yöntem; renk giderim özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken, dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atık sulardaki polar organik bileşikler ve geçiş metallerini adsorblayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz, elde edilebilir oluşu boyar madde giderimi için kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır.

2.3.2.2. Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel, yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak yöntem suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması sermaye giderlerinin yüksek olması membranın tıkanma olasılığı, yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir.

2.3.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulamalarının sınırlı olmasına neden olmuştur.

2.3.3.1. Aerobik Yöntem

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki bir çok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte yada inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar, bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve giderimi sağlanabilmektedir. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin biyodegradasyonu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyun renginin mikrobiyal proseslerde giderilmesinin araştırıldığı bir çalışma aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk gideriminin olmadığı belirlenmiştir.

2.3.3.2. Anaerobik Yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu gibi fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır. asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetatı ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanabilmektedir. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal olarak parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor

olması. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal olan proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir.

2.4. Ultrases ile ilgili Bilgiler

Son yıllarda genel bir çalışma konusu olan ses; bir ortamda moleküllerin hareketleri arasında meydana getirdikleri titreşimli hareketler sonucu yayılır. Bu hareket durgun suya taş atıldığında oluşan dalgacıklara benzetilebilir. Sesin perdesi veya notası dalga serilerinin frekanslarına bağlı olarak üretilir.

Fizikte ses dalgaları ayırımı şiddetini gösteren düşey çizgi serileri halinde veya şiddeti, genişlikle gösteren sinüs dalgaları ile gösterilirler. Ses titreşimlerinin fiziksel etkileri, yüksek sesle müzik çalan bir hoparlörün önünde ayakta dururken kolayca hissedilebilir. Bas notalar vücutta yüksek notalardan daha kolay hissedilebilirler. Buda sese sebep olan basınç pulsunun frekansına bağlıdır. 16 Hz civarındaki düşük frekanslı ses duyulabilir. Yüksek frekanslarda kulağa cevap vermek gittikçe daha zor hale gelir ve sonunda insanın duyma eşiğine ulaşılır. Normal olarak bu değer 16-18 kHz civarındadır. Bu sınırın dışındaki ses işitmez ve *ultrases* diye adlandırılır.

Çok sayıdaki kimyasal ve endüstriyel proseslerde, ultrases enerjisi büyük bir uygulama alanına sahip olduğu uzun yıllardır bilinmektedir. Bu uygulama alanları; temizleme, sterilizasyon, flotasyon, kurutma, gazlaştırma, köpüksüzleştirme, lehimleme, plastik kaynakçılık, matkapla delme, filtrasyon, homojenlendirme, çözündürme, biyolojik hücre bölünmesi, ekstraksiyon, kristalizasyon ve kimyasal reaksiyon uyarıcılarını kapsar.

Ultrasesin genel sınıflandırılması, 18 kHz ve 100 mHz arasında iki ayrı alana bölünerek yapılmıştır. Bu sınıflandırma, 20 ile 100 kHz arasında güç olarak, 1 ile 10 MHz arasında ise yüksek frekans olarak isimlendirilmiş ve tıbbi teşhislerde kullanılması şeklinde

belirlenmiştir. Aslında bu bölme düşük frekanslı sistemlerde iletilen yüksek ses enerjisinden dolayı meydana gelir. Bu kavitasyona sebep olur ve sonokimyasal etkilerin orjinidir. Bir ısılda 20 kHz frekans meydana geldiğinde insanlar bunu duymaz ve kendilerine fiziksel bir zarar meydana gelmez. Buna rağmen, bu doğru frekans alanında kimyasal aktiviteyi etkiler (Şayan 2002).

Ultrases enerjisinin kimyada kullanım alanları aşağıda verilmiştir;

a) Hızdaki değişim ve sesin azalması şöyle kullanılır.

- Bir reaksiyonun ilerlemesini gözlemek için,
- Sabit bileşimin tayininde kalite kontrol için,
- Uygun enerji değişimlerinde fikir edinmek için,

b) Puls , eko tekniği;

- Kaplardaki maddenin hacmini ölçmek için,
- Homojen olmayan ayıraç arayüzeyinin uzaklığını tayin etmek için,

c) Biyomoleküller durumların sınıflandırılmasında değişik frekanslardaki seslerin absorpsiyon değişimleri kullanılır.

2.4.1 Ultrasonik Prosesin Anlamı

Ultrasonik prosesin anlamı; sıvıların, özellikle de suyun, yüksek frekansta çok iyi bir karıştırma yapmak ve çok kuvvetli kimyasal reaksiyonlar üretmek ve fiziksel işlemleri gerçekleştirmek için çok şiddetli bir sesle tahrip edilmesidir. Kativasyon diye adlandırılan proses soğuk kaynamanın kısaltılmışıdır ve sıvı içindeki milyarlarca mikroskopik kabarcığın çökmesinin bir sonucu olarak oluşur. Kativasyon veya soğuk kaynama olayı katı, sıvı ve gaz terimlerinin anlamlarının tam anlamıyla bilinmesiyle kolaylıkla anlaşılabilir.

Mesela; bir havuza küçük bir taş atıldığında oluşan küçük dalgalar gibi çöken kabarcıklardan dışarıya doğru meydana gelen ani dalgalanmalar şeklinde bu olay

molekülleri geri sıçratır. Tıpkı dıştan motorlu olan motor pervanelerinin kenarlarının aşınması gibi ani dalgalanma da metali aşındırabilir. Kavitasyon olayı; pervanelerin aşınma sebeplerinin araştırılması ile keşfedilen bir olaydır. Ani dalgalanmalar birbirleriyle karşılaştıklarında, daha fazla buhar kabarcıklarının meydana gelmesi ve daha fazla kavitasyonun oluşmasına sebep olabilir. Yani kavitasyon olayı negatif basınç uygulandığında mikrokabarcıklarının ürünüdür. Mason (1991) tarafından bildirildiğine göre, bu olay ilk olarak Sir John Thornycroft ve Sidney Barby tarafından yüzyılın sonunda belirlendi.

Bazı ses dalgalarına benzer olarak ultrasesde dalgalar yolu ile iletilirler. Sırası ile önce baskı ve ortamdaki molekül yapılarının geçtiği yöne doğru gerilmesiyle olur. Böylece sıvıdaki moleküller arasındaki ortalama uzaklık, moleküllerin normal durumlarından salınmasıyla çeşitlilik gösterecektir. Sıvıya yeterli büyüklükte negatif basınç uygulandığında moleküller arasındaki uzaklık sıvıyı kaldırmak için gerekli kritik moleküller uzaklığı aşar, sıvı bozulur ve boşluklar oluşur.

Teorik hesaplamalar aşırı yüksek enerjisinin suda kavitasyon oluşumu gerektirdiğini göstermektedir. Saf su için kritik uzaklık 10-8 cm varsayıldığında 10000 atm civarında negatif basınç gerektiği halde, hesaplama biraz değiştirilip kabarcıklar buharla doldurulduğunda kavitasyon için 1000 atm civarında negatif bir basınç gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Pratikte kavitasyon sıvıda gerilme gücünü düşüren zayıf noktaların varlığı nedeniyle uygulanan oldukça düşük akustik basınçlarda meydana gelir. Basınç başarılı bir şekilde uygulandığında dönmeyle birlikte mikrokabarcıkların etrafında büyük miktarda enerji salınımı ile kaviteler şiddetlice çökebilirler.

Sonokimya alanında birçok yayınlanmış literatür olmasına rağmen kimyasal reaksiyon verimi üzerine olan etkisi diğerlerine göre daha az ele alınmıştır. Dış parametrelerin kavitasyon üzerindeki büyük etkisi ve sonokimyasal reaksiyonların olması için kavitasyonun gerekli olması, kavitasyonu etkileyen faktörlerin anlaşılması için önemlidir. Kavitasyona etki eden parametreler şunlardır:

a) Frekans: Yayınımın frekansı arttığında gerilme fazı kısılması ile;

- Sistemdeki kavitasyon miktarının eşitliğini sürdürmesi için yayınının gücünün artması gerekir. Yine aynı etkinin devam etmesi için yüksek güç ve frekans gerekir.

- Ultrasonic frekans MHz alanına yükseltirirse sıvıdaki kavitasyon ürünü azalır.

b) Çözücü Viskozitesi: Sıvıdaki boşlukların biçimleri ve buhar dolu mikro kabarcıklar sıvıya etki eden gerçek koroziyel kuvvetleri yine gerilme alanında negatif basınç gerektirirler. Kuvvetler büyük olunca viskoz sıvılarda kavitasyon oluşumu çok zordur.

c) Çözücü Yüzey Gerilimi: Kullanılan düşük yüzey gerilimli çözücüler kavitasyon eşiğinde azalmaya sebep olurlar.

d) Çözücü buhar basıncı: Düşük buhar basınçlı bir çözücüde kavitasyona sebep olmak çok zordur. Bunun için daha uçucu çözücülerdeki kavitasyonu kolaylaştırmak gerekir.

e) Sıcaklık: Atmosfer sıcaklığının artırılmasıyla buhar basıncı artar ve bundan dolayı kolay kavitasyon, fakat daha düşük şiddetli çökme sağlanır. Diğer bir faktör ise yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasına yaklaşırken aynı zamanda çok sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşur. Bunlar ses iletimine bir engel gibi davranır ve sıvı ortamına giren ultrasonik enerjinin etkisini söndürür.

f) Dış Basınç: Dış basıncı artırmak, kavitasyon oluşumu için daha fazla ultrasonik enerjiye ihtiyaç vardır. Yani dış basıncı artırmak kavitasyonel yığının yoğunluğunu artırır ve sonuç olarak sonokimyasal etki artar.

g) Yoğunluk: Sonikasyonun yoğunluğu direk olarak ultrasonik kaynağın titreşiminin genişliğine bağlıdır. Genelde, yoğunluktaki artış sonokimyasal etkilerdeki artışı sağlar, fakat sistemdeki ultrasonik enerji girdisi belirsiz olarak üç sebepten dolayı artmaz. Bunlar;

- Sonikatörde kullanılan transducer, sonunda buradaki boyutsal değişmelerin artışıyla bozulacak ve maddeyi kıracaktır.

- Yüksek titreşimsel genişlikte ultrases kaynağının tam devir boyunca sıvı ile teması sürdürülmez ve bu durum kaynaktan ortama güç transferinin veriminde büyük bir düşüşe sebep verir.

- Büyük miktarda ultrasonik güç sistemine girdiğinde çözeltide çok sayıda kavitasyon kabarcıkları meydana gelir. Bunların çoğu birleşerek büyürler ve daha kararlı kabarcıklar oluştururlar. Buda sıvı içerisindeki ses enerjisinin yolunu nemlendirerek sonokimyasal etkiler vermek üzere çöken bir çok küçük kabarcıklar çıkar.

h) Sesin Azalması: Ortam içerisinde çeşitli sebeplerden dolayı sesin yoğunluğu azaltılır. Azalmanın boyutu frekansla ters orantılıdır. Bu saf su içerisinde ses azalması örneğiyle gösterilebilir. 118 kHz deki ses suyu 1 km geçtikten sonra yoğunluğu yarısına azalır. 20kHz ses için aynı yoğunluk azalmasını sağlamak için daha fazla uzaklığa ihtiyaç vardır.

Sonokimya başlıca, sıvı bileşen içeren ve bu sıvı bileşenin içinde kavitasyonun meydana geldiği reaksiyonlarla ilgilenir. Ultrasonik yayınımla etkilenen kimyasal reaksiyonların bazı tipik sınıfları aşağıda verilmiştir.

- Homojen Reaksiyonlar
- Heterojen Katı-Sıvı Reaksiyonlar
- Heterojen Sıvı-Sıvı Reaksiyonlar

Genel olarak ultrases enerjisinin , kimyasal reaksiyonlar üzerinde kullanılması ile bir çok yararlı etkilerin elde edilmesi mümkündür. Sonikasyonun kimyasal reaktivite üzerine olan yararlı etkilerini aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

- Reaksiyonu hızlandırır
- Düşük basınç şartlarının kullanılmasına sebep olur.
- Ham reaktiflerin kullanımını kolaylaştırarak prosesi daha ekonomik yapar.
- Eski reaktanların reaktivitesini artırarak kullanılmayan sentez tekniklerini yeniden canlandırır.
- Reaksiyonlar için gereken adım sayısını azaltarak, tek bir reaktör kullanılmasını sağlar.

- İstenilen üretim periyodunu azaltır.
- Radikal reaksiyonları artırır.
- Katalizör verimini artırır.
- Zor reaksiyonları başlatır.

2.5. İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemleri ve Endüstride Uygulanması

Endüstride istatistiksel yöntemler ilk olarak, biyoloji ve tarım alanlarında ürün kalitesinin kontrolü ve örnek alma gibi konularda kullanılmıştır. Daha sonra uygulamalı bilimler ve mühendislikte çok geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. İstatistik tasarımlarının en çok kullanıldığı alan ise kimya mühendisliğidir (Özgör 1985). Bugün, her bir değişkenin teker teker değiştirilerek incelendiği klasik deney tasarımlarının yerine, tüm faktörlerin aynı anda değiştirilerek incelendiği, önceden planlanmış deney tasarımları yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Deney tasarım yöntemlerinin temelinde birçok değişkenin aynı anda değiştirilmesi ve bu değişkenlerin farklı seviyelerinin kullanılmasıyla en iyi şartların belirlenmesi gibi nedenler yatmaktadır. Deney tasarım metotları, gerek laboratuarda gerçekleştirilen küçük çaplı araştırmalarda ve gerekse pilot tesis seviyesinde ve hatta endüstriyel alanda kullanılabilir. Yukarıda bahsedildiği gibi deney tasarım metotları, büyük ilgi alanı oluşturmaktadır. Deney tasarımında istatistiğin kullanılmasını önemli hale getiren pek çok neden bulunmaktadır. Bunlar aşağıda verilmiştir.

- 1) Deney tasarım tekniklerinin kullanımı diğer pek çok endüstride olduğu gibi, mineral proseseleme tesislerinde de önemli derecede kullanılmaktadır.
- 2) Tasarım metotları uygulanarak, elde edilen ürünlerin kısa zamanda, düşük maliyetle ve yüksek kalitede olması sağlanabilir.
- 3) Bir çok alanda uygulanan bu metotlarla bir konu hakkında karar verme, karşılaştırma ve tahmin yapma olasılıkları son derece kolaylaşır.
- 4) Deney tasarımı yapılan proseslerde parametreler arasındaki ilişkinin derecesi, basit bir şekilde tahmin edilebilir.
- 5) Tasarım aynı zamanda bir test aracıdır. Yani yapılan bir araştırmanın o alanda ne derece etkili olacağına karar vermemize yarar.

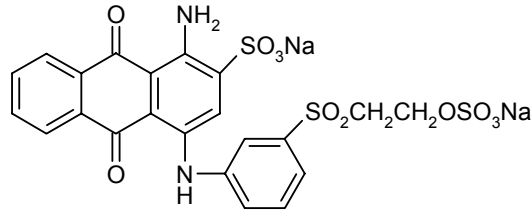
6) Endüstride tasarımın metotlarının kullanılması, istenen türden ürünlerin oluşması ve üretimin sürekli kontrol altında tutulmasına yardımcı olur.

Bütün alanlarda deney tasarımının kullanılmasının önemi saymakla bitmeyecek derecededir. Bu nedenle, yukarıda bu özelliklerden önemli olan sadece birkaç tanesi verilmiştir. İstatistiksel deney tasarımı yöntemi olan 2^n faktöriyel deney tasarımı, birden fazla değişkenle ve yapılabilecek en az sayıda deneyle sonuca ulaşmak için yapılan bir tasarımıdır. Bu yöntem geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Deney tasarımı aynı zamanda daha önce yapılan deneylerde elde edilen bilgilerin yeni deney serileri tasarımında kullanılmasını sağlar (Montgomery 1976). Bir sistemde gerçekleştirilecek deneylerde faktöriyel tasarım metotları kullanıldığı zaman, elde edilen varyans analiz tabloları sayesinde matematiksel modeller türetilebilir. Model yetersiz görüldüğü takdirde değiştirilir ve yeni deneyler tasarlanır. Bu işlemler, en uygun model elde edilene kadar sürebilir. Faktöriyel deney tasarımı metotları uygulanarak gerçekleştirilecek deneyler, belli bir sistematığe göre değil tamamen rast gele seçilerek yapılması önemlidir. Burada asıl amaç, araştırmacıdan kaynaklanabilecek yanlılığı ortadan kaldırmaktır. Deney sırası; yazı-tura atılarak, rast gele veya torbadan kura çekilerek seçilebilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmalarda Itochu'nun Türkiye'deki dağıtıcı firmasından temin edilen Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) reaktif tekstil boyası kullanılmış olup, bu boyanın kimyasal yapısı Şekil 3.1; ekolojik ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Kullanılan boya çözeltisi saf su kullanılarak hazırlanmış ve SHIMADZU 160 UV marka spektrofotometrede boyanın maksimum dalga boyu tespit edilmiştir.



RB 19

Şekil 3.1. Kullanılan Tekstil Boyasının Kimyasal Yapısı

Çizelge 3.1. Kullanılan Boyanın Özellikleri

Parametre	Remazol Brilliant Blue
Colour index numarası	Reactive Blue 19
Chromophore	Anthraquinone
Reaktif Anchor sistemi	VS
Molar kütlesi (hidrolize olmamış)	506.5
λ_m (nm)	585
Saf boya yüzdesi (%)	~50
Su da çözünürlüğü 293 K (g/l)	100
Akut oral toxicity LD ₅₀ (mg/kg)	2000
Balık toxicity LC ₀ (mg/l)	-
pH miktarı(10 g/l su da)	5-5.5
COD miktarı (mg/g)	-
BOI ₅ miktarı (mg/g)	-
DOC miktarı (mg/g)	-
Temin edildiği Firma	DYSTAR

*vinylsulfone(VS)

3.2. Deneylerin planlanması

Renk giderimi verimini etkileyebileceği düşünülen değişkenleri, literatür verilerinden elde edilen bilgiler yardımıyla, şöyle sıralayabiliriz.

- Boya konsantrasyonu (X_1),
- Süre (X_2),
- Ultrases gücü veya karıştırma hızı (X_3),
- Sıcaklık (X_4),
- Aktif karbon konsantrasyonu (X_5) ve
- pH (X_6)

Sadece ultrases kullanılarak yapılan renk giderimi deneyleri için $1/2 \cdot 2^4$ orthogonal fraksiyonel faktöriyel tasarım ve merkezi bileşkeli tasarım, sadece aktif karbon ve kombine aktif karbon/ultases deneyleri için ise $1/8 \cdot 2^6$ orthogonal fraksiyonel faktöriyel tasarım ve merkezi bileşkeli tasarım (Şayan 1998, 2002) kullanıldı. Bu tasarım ile birinci ve ikinci mertebe ana etkilerin yanında, tüm iç etkileşimleri de hesaplamak mümkündür. Bununla birlikte, iç etkileşimlerin sadece bir kısmının etkin olabileceği ihtimalini de dikkate alarak, daha az sayıda denemenin yeterli olacağı göz önüne alınarak, fraksiyonel faktöriyel tasarıma karar verildi. Deneylerde kullanılan, parametrelerin düşük orta ve yüksek düzeyleri Çizelge 3.2 ve 3.3’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Ultrasesle renk gideriminde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametre		$+\beta$	+1	0	-1	$-\beta$
Boya kons (ppm)	(X_1)	868	750	500	250	132
Süre (dakika)	(X_2)	17	15	10	5	3
Ultrases gücü (W/L)	(X_3)	760	306	77	26	26
pH	(X_4)	11,4	10	7	4	2,6

Çizelge 3.3. Aktif karbon ve kombine aktif karbon/ultrases kullanılarak renk gideriminde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametre		+β	+1	0	-1	-β
Boya kons (ppm)	(X ₁)	917	750	500	250	83
Süre (dakika)	(X ₂)	18,34	15	10	5	1,66
Ultrases gücü ^b (W/L)	(X ₃)	190	76	19	6	6
Karıştırma hızı ^a (rpm)	(X ₃)	917	750	500	250	83
Sıcaklık (°C)	(X ₄)	47	40	30	20	13
Aktif karbon kons. (g/L)	(X ₅)	5,835	5	3,75	2,5	1,665
pH	(X ₆)	12	10	7	4	2

a: aktif karbon kullanılarak yapılan renk giderimi

b:kombine aktif karbon/ultrases kullanılarak yapılan renk giderimi

Merkezsiz bileşekli deney tasarımında, “yıldız noktaların” tespiti için β değerinin bilinmesi gereklidir. Deney tasarımının ortogonal olabilmesi için β değerinin alacağı değer, faktöriyel deney tasarımındaki deney sayısına, merkez deney sayısına bağlı olarak hesaplanır. Böylece parametreler kolay hesaplanır ve ilişkisiz olurlar. β değerini hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılır (Myers 1971).

$$\beta = (QF/4)^{1/4} \quad (1)$$

burada;

n : Değişken sayısı

F : Birinci mertebe faktöriyel deney sayısı

m₀ : Merkez deney sayısı olmak üzere;

$$N = F + 2n + m_0 \text{ (toplam deney sayısı)} \quad (2)$$

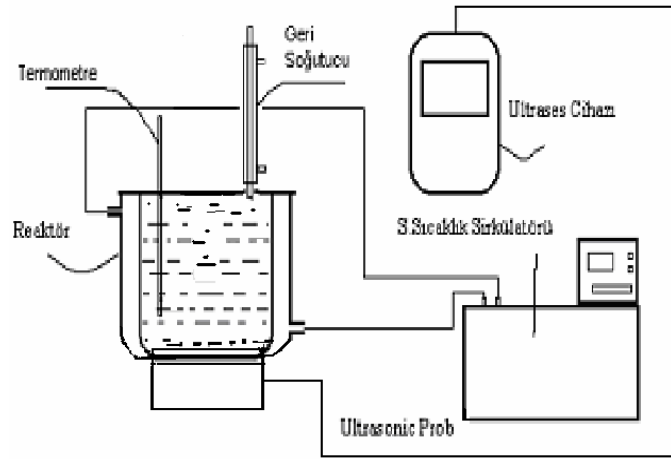
$$Q = [N^{1/2} - F^{1/2}]^2 \quad (3)$$

eşitlikleri geçerlidir.

3.3. Deneysel çalışma

3.3.1. Deney düzeneği

Renk giderme işleminde, K 80-5, 140 W, 850 kHz Meinhardt ultraschalltechnic ultrasonic Homogenizer ve E/805/T/solo ultrasonic transducer bir titan proba sahip ultrases cihazı kullanılmıştır. Deneyler, 500 ml'lik ceketli bir cam reaktörde yapıldı. Deney düzeneği Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Deney Düzeneği

3.3.2. Deneylerin yapılışı

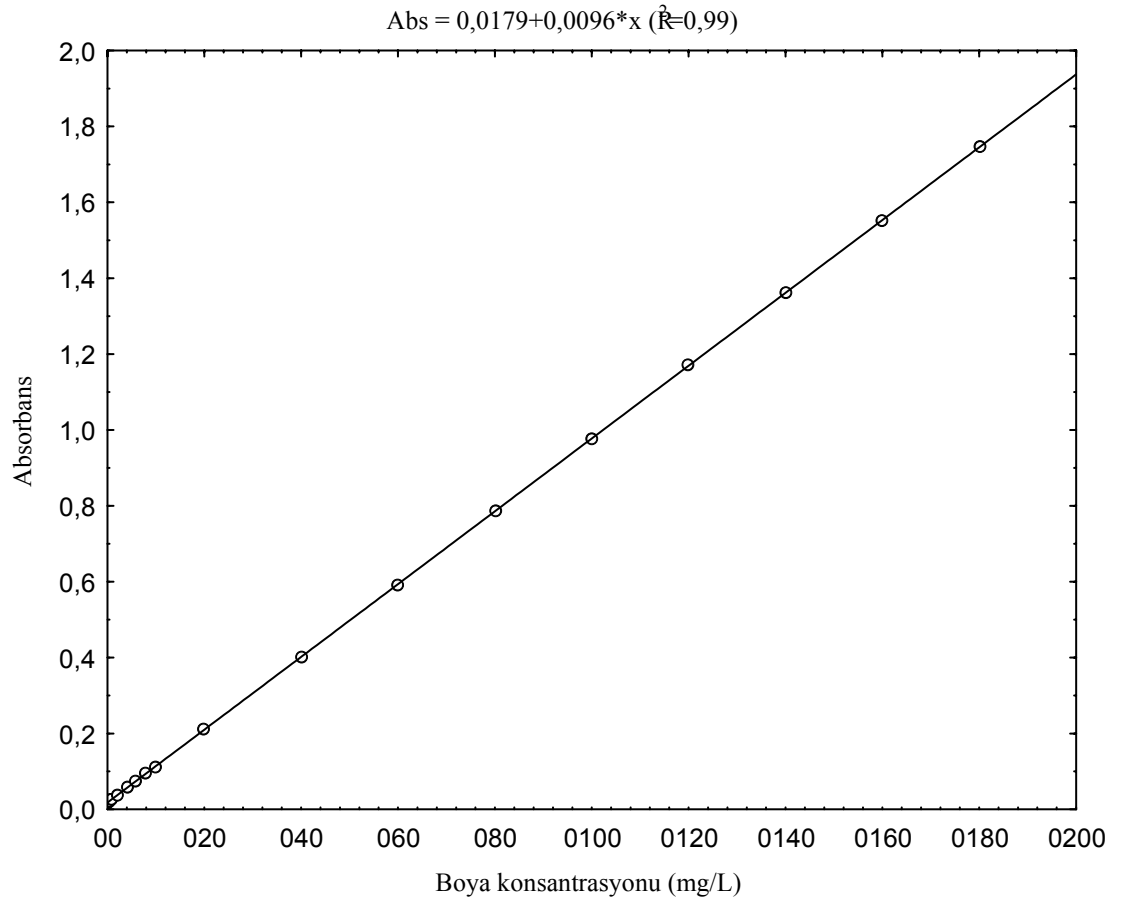
Deneyler için termostat belirlenen sıcaklığa getirildi. Tipik bir sonokimyasal renk giderme için belirli konsantrasyon ve pH'daki boya reaktöre yüklenmiş ve tasarlanan süre ve ultrases gücünde renk giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon ve kombine aktif karbon/ultrases kullanarak yapılan deneyler için ise tasarlanmış konsantrasyondaki boya, katı/sıvı oranında reaktöre yüklendi. Yükleme işi bittikten sonra, yine o deneme için belirlenmiş süre, pH, sıcaklık ve ultrases gücünde (veya karıştırma hızında) atmosfer basıncında renk giderme işlemi yapıldı. Belirlenen süre sonunda işlem durduruldu. Reaktör boşaltılıp içeriği sıcak halde süzülde, süzüntü analiz için saklandı.

3.3.3. Analiz yöntemleri

1000 mg/L Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) ihtiva eden standart stok çözeltisi hazırlanmış ve saf su ile seyreltilerek 590 nm dalga boyundaki kalibrasyon eğrisinin çizilmesinde kullanılmıştır. Farklı pH'larda boya çözeltilerinin maksimum dalga boyunda bir değişim olmadığı görülmüştür. Kalibrasyon eğrisi şekil 3.3'de görülmektedir. NaOH veya H₂SO₄ kullanılarak boya çözeltilerinin başlangıç pH'ları 2-12 aralığında ayarlanmış ve boya örneklerinin konsantrasyonları deneylerden önce ve sonra UV-160 A SHIMADZU marka Spektrofotometre ile ölçülmüştür. Bu iki değer arasındaki fark esas alınarak renk giderme verimi, aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Bu eşitlikte C₀ ve C_t sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anındaki boya konsantrasyonunu ifade etmektedir.



Şekil 3.3. Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının 590 nm dalga boyundaki kalibrasyon eğrisi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Deney Tasarımı ve sonuçlar

Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renginin yalnızca ultrases kullanılarak giderilmesi için, boya konsantrasyonu (X_1), süre (X_2), ultrases gücü (X_3) ve pH (X_4) parametreleri dikkate alınarak $1/2$ 2^4 orthogonal fraksiyonel faktöriyel tasarımıyla deneyler tasarlandı. Deneysel tasarım matrisi ve sonuçlar Çizelge 4.1 de sunulmuştur. Deney sonuçlarının sistematik hatalardan etkilenmesini bir ölçüde önlemek amacıyla deney sıraları, kur'a ile belirlendi. Merkez denemeleri ise, denemelerin başında, ortasında ve sonunda yapıldı.

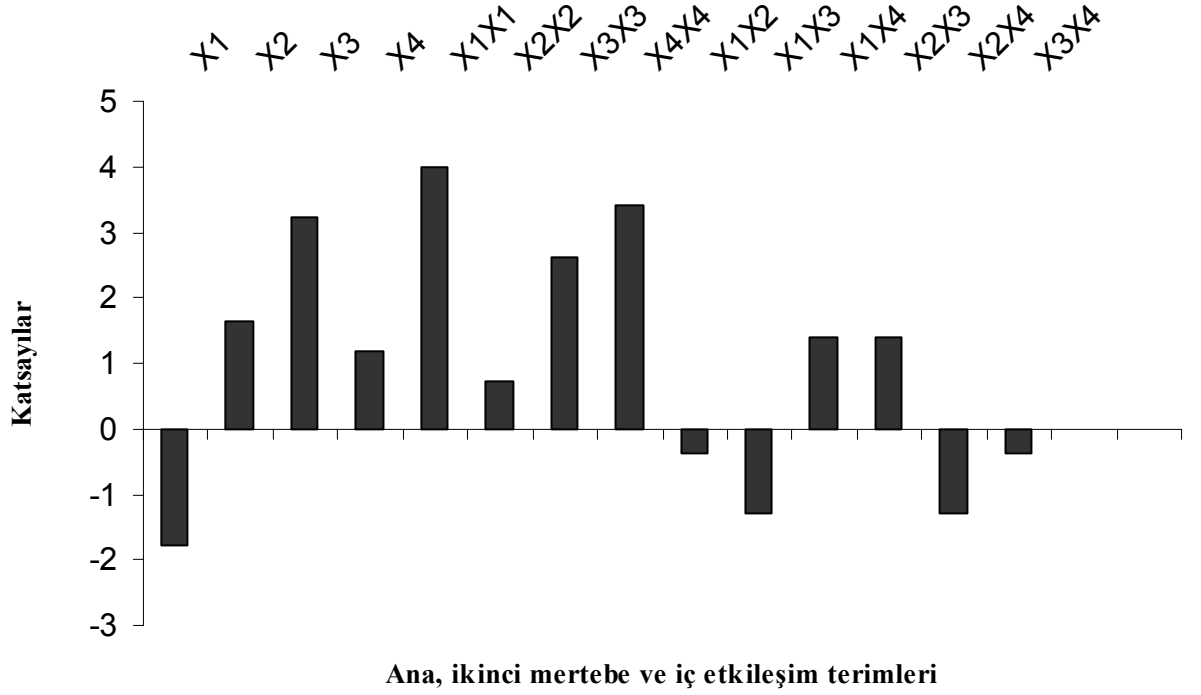
Çizelge 4.1. Sonokimyasal renk giderimi için deneyel tasarım matrisi ve sonuçlar

Deney no	Boya kons. (X_1)	Süre (X_2)	Ultrases Gücü (X_3)	pH (X_4)	Renk giderimi verimi (%)
6	0	0	0	0	4.53
2	-1	-1	-1	-1	6.03
3	-1	1	-1	1	10.65
7	0	0	0	0	1.02
4	1	1	-1	-1	7.77
8	0	0	0	0	0.5
14	-1	1	1	-1	19.99
15	-1	-1	1	1	15.93
5	1	-1	-1	1	10.74
16	1	1	1	1	18.04
17	1	-1	1	-1	9.34
18	$+\beta$	0	0	0	3.98
9	$-\beta$	0	0	0	14.27
10	0	$+\beta$	0	0	4.05
11	0	$-\beta$	0	0	0.1
19	0	0	$+\beta$	0	10.1
1	0	0	$-\beta$	0	2.23
12	0	0	0	$+\beta$	8.64
13	0	0	0	$-\beta$	7.09

Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının, sonokimyasal renk giderimi deneyleri sonunda elde edilen veriler, EK-1’de sunulan Matlab programı yardımıyla değerlendirilerek, %90 güven düzeyinde, ana ve ikinci mertebe terimlerle beraber iç etkileşim terimlerini de ihtiva eden aşağıdaki model elde edilmiştir. Bu durumda korelasyon katsayısı 0.9806 olarak elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 1.1722 - 1.7722X_1 + 1.6402X_2 + 3.2191X_3 + 1.1769X_4 + 3.9931X_1^2 + 0.7359X_2^2 \\
 & + 2.6256X_3^2 + 3.4110X_4^2 - 0.3688X_1X_2 - 1.2963X_1X_3 + 1.3887X_1X_4 + 1.3887X_2X_3 \\
 & - 1.2963X_2X_4 - 0.3688X_3X_4
 \end{aligned} \tag{5}$$

Şekil 4.1’de Sonokimyasal Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renk giderimi verimi üzerine parametrelerin her birinin etki boyutu grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.1’den renk giderimi verimi üzerine; boya konsantrasyonu (X_1) parametresinin negatif, süre (X_2), ultrases gücü (X_3) ve pH (X_4) parametrelerinin ise pozitif bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Tüm parametrelerin ikinci dereceden etkileri pozitif ve iç etkilerinde değişen oranlarda verim üzerine etkileri olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının sonokimyasal renk giderimi verimi üzerine parametrelerin etki boyutu

Ultrases kullanılarak yapılan deneylerin sonucunda, Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renginin giderilmesinde tek başına ultrases kullanımının yetersiz olduğu gözlemlenmiştir. Bu yüzden, sonokimyasal olarak bozunan boyanın adsorbsiyonu için reaksiyonu hızlandırarak Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renginin tam olarak giderilmesi amacıyla, deneyler hem aktif karbon (Art.2183) hem de kombine aktif karbon/ultrases kullanılarak yapıldı. (Cyr *et al.*1999; Joseph *et al.* 2000; Destailats *et al.* 2000; Nagata *et al.* 2002; Hung *et al.* 2000; Keck *et al.* 2002; Şayan 2006). Deneysel tasarım matrisi ve sonuçlar Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Aktif karbon ve kombine aktif karbon/ultrases kullanılarak renk giderimi için deneysel tasarım matrisi ve sonuçlar

	Boya kons. (X ₁)	Süre (X ₂)	Ult Güç (X ₃)	Sıc. (X ₄)	Katı/sıvı (X ₅)	pH (X ₆)	Renk giderimi verimi ^a (%)	Renk giderimi verimi ^b (%)
1	0	0	0	0	0	0	65.6	73.41
2	-1	-1	1	1	-1	-1	82.77	91.91
3	1	-1	-1	-1	-1	1	67.52	72.99
4	1	-1	1	-1	1	-1	72.25	78.21
5	0	0	0	0	0	0	67.48	76.63
6	-1	-1	-1	1	1	1	82.84	88.19
7	-1	1	1	-1	-1	1	81.68	93.11
8	0	0	0	0	0	0	69.9	79.22
9	1	1	-1	1	-1	-1	71.88	72.65
10	-1	1	-1	-1	1	-1	90.57	98.53
11	1	1	1	1	1	1	80.58	91.59
12	+ β	0	0	0	0	0	75.04	48.85
13	- β	0	0	0	0	0	78.17	50.44
14	0	+ β	0	0	0	0	70.3	77.18
15	0	- β	0	0	0	0	56.79	62.27
16	0	0	+ β	0	0	0	64.34	83.35
17	0	0	- β	0	0	0	27.98	67.0
18	0	0	0	+ β	0	0	65.33	81.24
19	0	0	0	- β	0	0	62.87	60.95
20	0	0	0	0	+ β	0	83.04	90.61
21	0	0	0	0	- β	0	50.35	38.18
22	0	0	0	0	0	+ β	79.69	88.78
23	0	0	0	0	0	- β	79.48	90.21

a: aktif karbon kullanılarak yapılan renk giderimi

b: kombine aktif karbon/ultrases kullanılarak yapılan renk giderimi

Aktif karbon ve kombine aktif karbon/ultrases kullanarak Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının rengini gidermek için yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler, Matlab programı yardımıyla değerlendirilerek, %90 güven düzeyinde, ana ve ikinci mertebe terimlerle beraber iç etkileşim terimlerini de ihtiva eden modeller elde edilmiş ve aşağıda sunulmuştur. Bu modellere ait korelasyon katsayıları sırasıyla 0.9941 ve 0.9981 olarak elde edilmiştir.

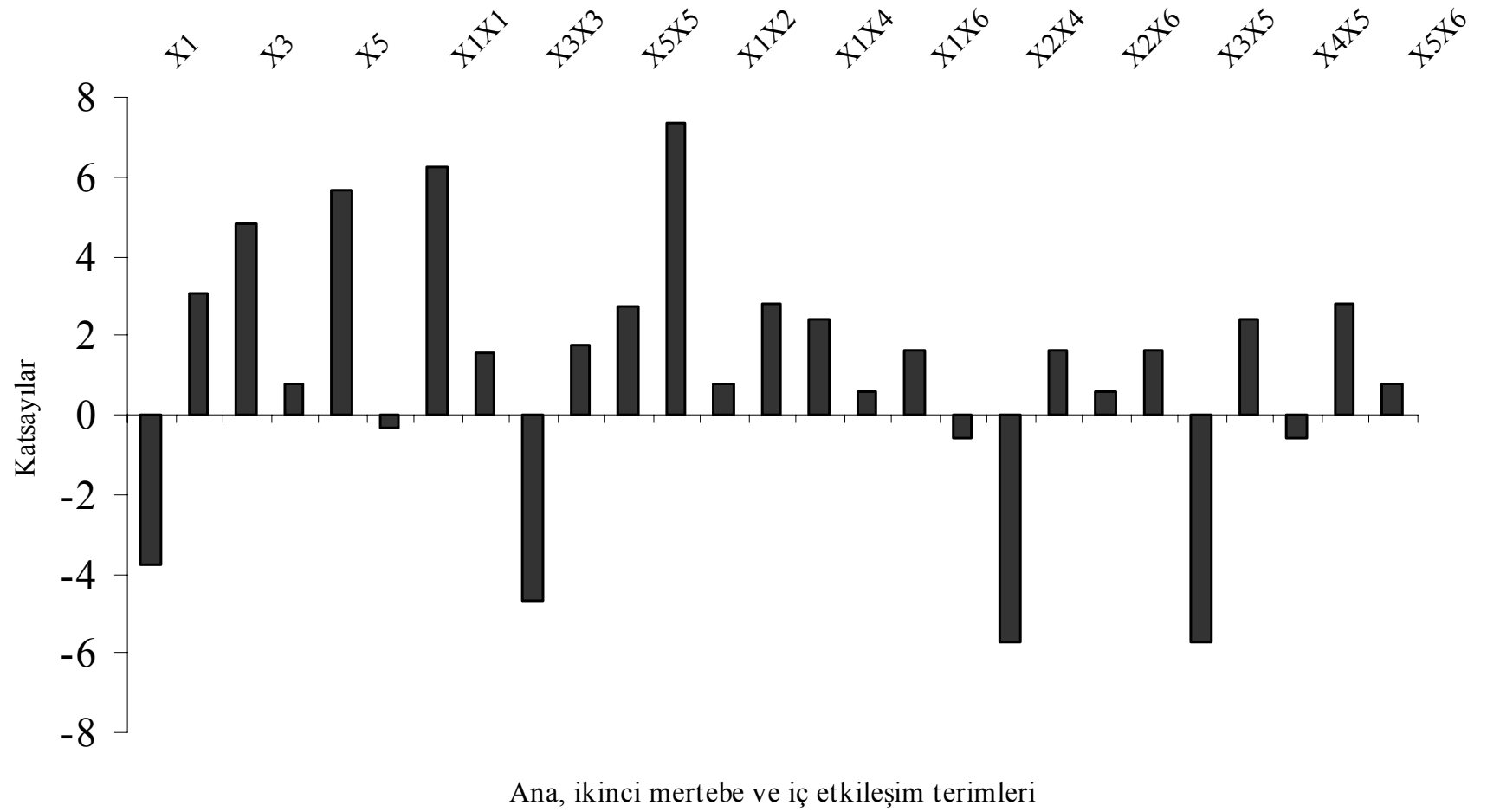
Aktif karbon kullanarak Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının rengini gidermek için yapılan deneylerin sonucunda verilerin değerlendirilmesiyle elde edilen model;

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & 61.85 - 3.7488X_1 + 3.0863X_2 + 4.8007X_3 + 0.7485X_4 + 5.6705X_5 - 0.3317X_6 \\
 & + 6.2743X_1^2 + 1.5804X_2^2 - 4.6680X_3^2 + 1.7798X_4^2 + 2.7125X_5^2 + 7.3453X_6^2 \\
 & + 0.7562X_1X_2 + 2.7988X_1X_3 + 2.4162X_1X_4 + 0.5588X_1X_5 + 1.5987X_1X_6 \\
 & - 0.6062X_2X_3 - 5.7038X_2X_4 + 1.5987X_2X_5 + 0.5588X_2X_6 + 1.5987X_3X_4 \\
 & - 5.7038X_3X_5 + 2.4162X_3X_6 - 0.6062X_4X_5 + 2.7988X_4X_6 + 0.7562X_5X_6
 \end{aligned} \quad (6)$$

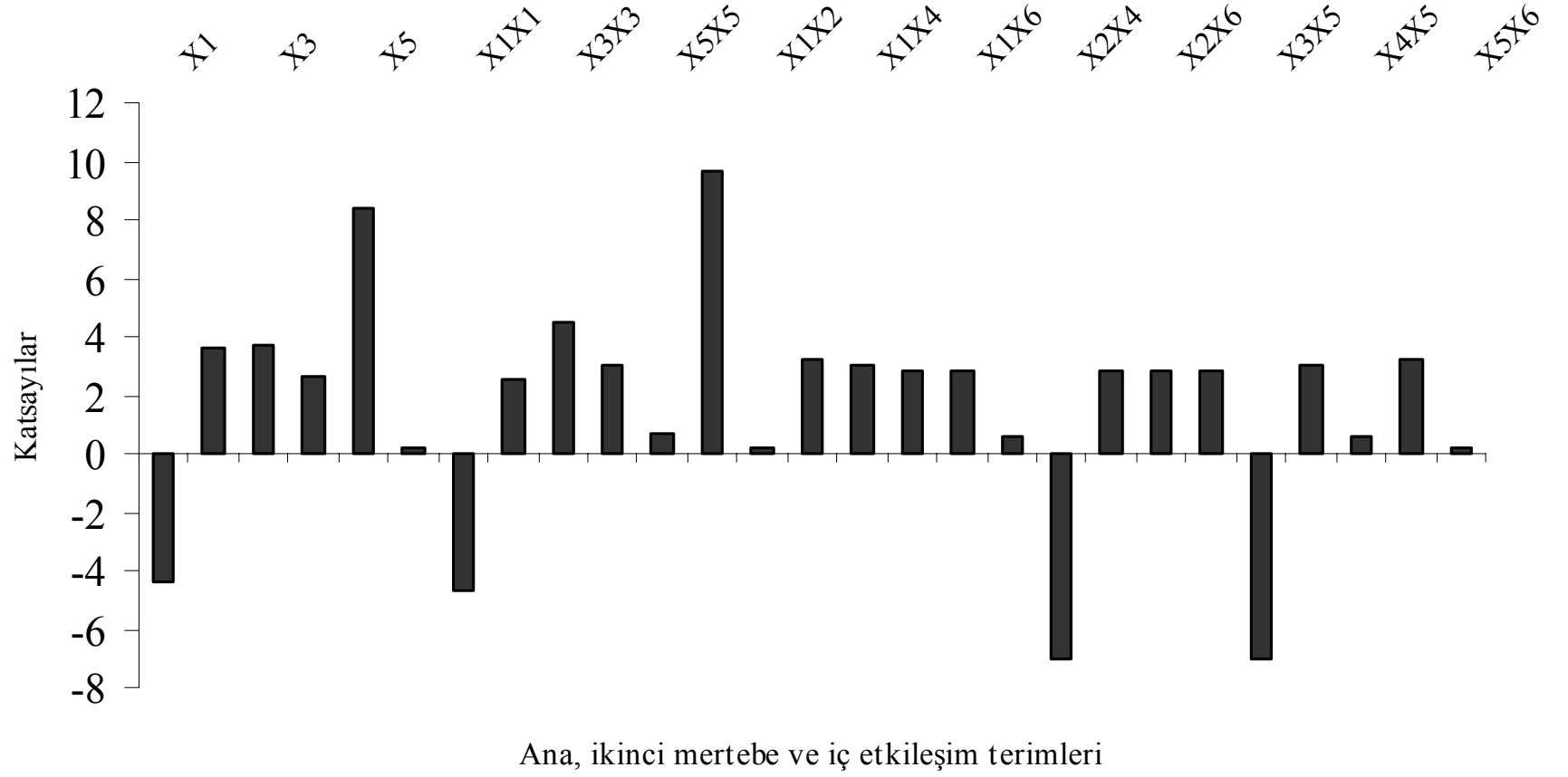
Kombine aktif karbon/ultrases kullanarak Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının rengini gidermek için yapılan deneylerin sonucunda verilerin değerlendirilmesiyle elde edilen model;

$$\begin{aligned}
 Y_3 = & 76.3261 - 4.3460X_1 + 3.6455X_2 + 3.6663X_3 + 2.6056X_4 + 8.3537X_5 + 0.1618X_6 \\
 & - 4.6439X_1^2 + 2.5731X_2^2 + 4.5319X_3^2 + 3.0655X_4^2 + 0.6574X_5^2 + 9.6786X_6^2 \\
 & + 0.1875X_1X_2 + 3.2325X_1X_3 + 3.0725X_1X_4 + 2.8075X_1X_5 + 2.8575X_1X_6 \\
 & + 0.5725X_2X_3 - 7.0375X_2X_4 + 2.8575X_2X_5 + 2.8075X_2X_6 + 2.8575X_3X_4 \\
 & - 7.0375X_3X_5 + 3.0725X_3X_6 + 0.5725X_4X_5 + 3.2325X_4X_6 + 0.1875X_5X_6
 \end{aligned} \quad (7)$$

Kurulan her üç model eşitliklerinin istatistiksel analizi yapılarak korelasyon katsayılarının oldukça yüksek olması, deneysel verilerle modellerin uyduğu, modellerin deneysel verileri çok iyi tahmin ettiğini, modellerin yeterli olduğunu ve sistematik hata içermediğini göstermektedir. Şekil 4.2 ve 4.3’de aktif karbon ve kombine aktif karbon/ultrases kullanarak Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renk giderimi verimi üzerine parametrelerin her birinin etki boyutu grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.2 ve 4.3’den renk giderimi verimi üzerine; boya konsantrasyonu (X_1) parametresinin negatif, süre (X_2), karıştırma hızı (X_3), sıcaklık (X_4), aktif karbon konsantrasyonu (X_5) ve pH (X_6) parametrelerinin ise pozitif bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Tüm parametrelerin ikinci dereceden etkileri ve iç etkilerinde değişen oranlarda renk giderim verimi üzerine etkileri olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının aktifkarbonla renk giderimi verimi üzerine parametrelerin etki boyutu



Şekil 4.3. Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının kombine aktifkarbon/ultrases kullanılarak renk giderimi verimi üzerine parametrelerin etki boyutu

4.2. Optimizasyon

Kapsamlı kinetik çalışmalara girişmeden önce, istatistiksel deney tasarımı ve sonuçların analizi neticesinde kurulan ampirik modellerden proses değişkenlerinin en uygun değer sınırlarının saptanması, endüstriyel deney tasarımlarının en önemli amaç ve adımlarından biridir. Öncelikle optimizasyon işleminin amacı belirlenir ve bu amaç, matematiksel olarak, bir “optimizasyon kriteri” vasıtasıyla tanımlanır. Optimizasyonun amacı; proses maliyetinin minimize edilmesi veya proses getirisinin maksimize edilmesi gibi ekonomik karakterde, veya, proses veriminin maksimize edilmesi gibi daha teknik bir karakterde olabilir. Optimum şartlar, herhangi bir kısıtlayıcı nedenler mevcut değilse, “kısıtlanmamış optimizasyon” teknikleri ile hesaplanır. Fakat, çoğunlukla, optimum şartlar, bazı kısıtlamalar varlığında, hesaplanmak zorundadır. Bu kısıtlamalar, gözardı edilemeyen bazı teknik-ekonomik zorunluluklardan kaynaklanır ve daha gerçekçi optimum şartların elde edilmesini sağlarlar. Bu kısıtlamalar;

- a) Doğrudan, proses değişkenleri üzerine konan kısıtlamalar
 - b) Bazı ikincil proses yanıtları üzerine konan kısıtlamalar
- şeklinde sınıflandırılabilir.

Optimizasyonda kullanılan model ampirik bir model ise, “ampirik modellerle ekstrapolasyon işlemi yapılmaz” prensibine uygun olarak, model elde edilirken kullanılan, proses değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri, doğal kısıtlamaları oluştururlar (Şayan 2002).

Bu çalışmada optimizasyon kriteri olarak, Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renk giderimi verimi dikkate alınmış ve proses değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri de doğal kısıtlamalar düşünülmüştür. Optimizasyonda 5, 6 ve 7 nolu model denklemleri kullanılmıştır.

Böylece optimizasyon problemi;

$$\text{- Maximum } Y \text{ (} Y_1, Y_2 \text{ veya } Y_3 \text{)} \quad (8)$$

- Doğal kısıtlamalar (proses değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri)

$$-\beta_i < X_i < +\beta_i \quad i = 1 \dots 6 \quad (9)$$

şeklinde tanımlanabilir.

Optimum şartlarının hesaplanmasında Matlab optimizasyon toolbox'ında bulunan kısıtlanmış optimizasyon programı kullanılmış ve optimum sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renk giderimi verimi optimum proses şartları

Proses	Boya kons. (Ppm) (X ₁)	Süre (dak.) (X ₂)	Ultras ses Gücü (W/L) (X ₃)	Sıc. (°C) (X ₄)	Katı/sıvı (g/L) (X ₅)	pH (X ₆)	Renk giderimi verimi (%)
ultras es	132	17	760	20	-	11.4	36
Aktif karbon	250	15	250*	20	5	4	91
Kombine aktif karbon / ultras es	917	18.34	190	47	5.835	12	99,99

*: aktif karbon kullanılarak yapılan renk giderimi için karıştırma hızı (rpm)

Optimum sonuçlardan; Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renk giderimi verimi üzerine; ultras esle yapılan deneylerde; boya konsantrasyonu (X₁) düşük parametre seviyesinde (-β) diğer parametrelerin ise yüksek parametre seviyesinde (+β) etkili olduğu, aktif karbonla yapılan deneylerde; boya konsantrasyonu (X₁), karıştırma hızı (X₃), sıcaklık (X₄) ve pH (X₆) parametreleri düşük parametre seviyesinde (-1), süre (X₂) ve aktif karbon konsantrasyonu (X₅) parametrelerinin ise yüksek

parametre seviyesinde (+1) etkili olduğu, kombine aktif karbon ve ultrasesle yapılan deneylerde ise tüm parametreler yüksek parametre seviyesinde (+ β) etkili olduğu görölmektedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, deneyler fraksiyonel faktöriyel ve merkezi bileşkeli tasarım yöntemleri kullanılarak tasarlanmış ve Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renk giderimi verimi üzerine; boya konsantrasyonu (X_1), süre (X_2), ultrases gücü veya karıştırma hızı (X_3), sıcaklık (X_4), aktif karbon konsantrasyonu (X_5) ve pH (X_6) parametrelerinin ultrases, aktif karbon ve kombine aktif karbon/ultrases prosesleri kullanılarak ana, ikinci ve iç etkileşimleri araştırılmıştır.

Böylece sonokimyasal olarak parçalanmış boyanın renk miktarının aktif karbonla adsorplanarak sentetik atıksu ortamından uzaklaştırılması üzerine iyileştirilmiş bir adsorpsiyon prosesinin geliştirilmesi amacıyla modeller geliştirilmiştir ve bu modeller maksimum boya rengi giderimi için kısıtlamalı optimizasyon tekniği kullanılarak matlab yardımıyla optimum proses şartlarının bulunmasında kullanılmış, ultrasesin boya ve renk giderimi üzerine olumlu etkisi ortaya konmuştur. Sonuçların karşılaştırılması amacıyla parametre seviyelerinin aynı olmasına dikkat edilmiştir. Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renginin giderilmesi için ultrases ve aktif karbon tek başına kullanılarak yapılan deneylerde sırasıyla % 36 ve %91 renk giderim verimi elde edilmiştir. Daha sonra tüm rengi gidermek için kombine aktif karbon/ultrases kullanılarak %99,99 renk giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, ultrasonik yayınının fiziksel ve kimyasal etkiler yardımıyla aktif karbon üzerine boyanın adsorpsiyonunu artırdığı düşünülmektedir. Tekstil atıksularının arıtılması için önerilen bu kombine proses, ekonomik açıdan bakıldığında hem ultrases hemde aktif karbon birlikte kullanıldığı için pahalı görülebilir. Ancak ucuz ve kolay bulunabilir tarımsal vb atık maddelerden bu proste adsorbent olarak kullanılmak üzere aktif karbon üretilmek suretiyle proses maliyeti ekonomik kılınabilir.

Sonuç olarak, Remazol Brilliant Blue (reactive Blue 19) boyasının renk giderimi verimi için kurulan bu ampirik modellerin; daha büyük boyutlarda yapılacak çalışmalarda başlangıç noktası oluşturabilecek uygun proses şartlarının tespitinde kullanılabileceği, ayrıca fizibilite çalışmaları için önemli bir bilgi kaynağı oluşturacağı, detaylı bir

adsorpsiyon prosesi, endüstriyel çapta uygulamalar, kinetik ve optimizasyon çalışmaları için altyapı oluşturacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- A. Keck, E. Gilbert, R. Koster., 2002. *Ultrasonics*, 40, 661.
- Ateş K., Albayrak Y., 2003. *Tekstil boyalarının kimyasal yapıları*, Bitirme tezi, Mühendislik Fakültesi, Erzurum.
- Bernardo EC, Egashira R, Kawasaki J., 1997. Decolorization of Molasses Wastewater Using Activated Carbon Prepared from Cane Bagasse. *Carbon*, 35: 1217-21.
- Cyr, P.J., Paraskewich, M.R., Suri, R.P.S., 1999. *Water Sci. Technol.* 40, (4-5), 131.
- Darinka Brodnjak Voncina, Alenka Majcen-Le-Marechal, 2003. Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂. *Dyes and Pigments* 59, 173-179.
- Destailats, H., Colussi, A.J., Joseph, J.M., Hoffmann, M.R., 2000. *J. Phys. Chem. A* 104, 8930.
- Hui Zhang, Lijie Duan, Yi Zhang, Feng Wu., 2005. The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C.I. Acid Orange 7 by zero-valent iron. *Dyes and Pigments* 65, 39-43
- Hung, H.M., Ling, F.H., Hoffmann, M.R., 2000. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1758.
- Jiantuan Ge, Jiahui Qu., 2004. Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO₂. *Applied Catalysis B: Environmental.*, 47, 133-140.
- Joseph, J.M., Destailats, H., Hung, H.-M., Hoffmann, M.R., 2000. *J. Phys. Chem. A* 104, 301.
- Kenji Okitsu, Kazuya Iwasaki, Yoshihiro Yobiko, Hiroshi Bandow, Rokuro Nishimura, Yasuaki Maeda, 2005. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 255-262.
- Mason, T. J., 1991. *Practical Sonochemistry with Ultrasound*, Ellis Horwood, 186, England.
- Mohan SV, Karthikeyan J., 1997. Removal of Lignin and Tannin Colour From Aqueous Solution by Adsorption Onto Activated Charcoal. *Environ. Pollut.*, 97: 183-87.
- Montgomery, D. C., 1976. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley and Sons, Newyork, USA, 180.
- Myers, R. H., 1971. *Response Surface Methodology*. Allyn and Bacon, Newyork, USA, 126.
- Nagata, Y., Nakagawa, M., Okuno, H., Mizukoshi, Y., Yim, B., Maeda, Y., 2002. *Ultrason. Sonochem.* 7, 115.
- Özgör, F.N., 1985. İstatistiksel (Faktöriyel) deney tasarım metodlarının, kimyasal araştırmalarda kullanılması ve uygulaması üzerine çalışmalar (Y. Lisans Tezi) İstanbul Üniversitesi, 106, İstanbul.
- Pereira MFR, Soares SF, Orfao JJM, Figueiredo JL., 2003. Adsorption of os on Activated Carbons: Influence of Surface Chemical Groups. *Carbon*, 41: 811-21.
- Perkowski, J., Kos, L., Ledakowicz, S., 1996. Application of ozone in textile wastewater treatment. *Ozone Sci. & Eng.*, 18, 73-85.
- Rozada F, Calvo LF, Garcia AI, Martin-V J, Otero M., 2003. Dye Adsorption by Sewage Sludge-Based Activated Carbons in Batch and Fixed-Bed Systems. *Bioresource Technol.* 87: 221-30.
- Şakar, A., Çakmak, F., İpek, A., 2003. *Tekstil atıksularının arıtımı*, Bitirme tezi, Mühendislik Fakültesi, Erzurum.
- Şayan, E., 1998. Atık Kırmızı Çamurdan Sülfirik Asit Liçingi ile TiO₂ in Geri Kazanılmasının İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemleri İle İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

- Şayan, E., 2002. Kırmızı Çamurdan TiO_2 'in Sülfürik Asit İle Liçingi Üzerine Ultrases Gücünün Etkisinin İncelenmesi, İstatistiksel Modellenmesi Ve Optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,Erzurum.
- Şayan, E., 2006. Optimization and modeling of decolorization and COD reduction of reactive dye solutions by ultrasound-assisted adsorption, Chemical Engineering Journal, 119, 175–181.
- Sangyong, K., Chulhwan P., Tak-hyun K., Jinwon L., Seung-Wook K., 2003. Cod reduction and decolorization of textile effluent using a combined process, Journal of Bioscience and Bioengineering, 1, 102-105.

EKLER

EK-1. MATLAB PROGRAMI

```
% *****
% * 2.mertebe model için merkezsel bileşkeli ortogonal *
% * (central composite orthogonal) deney tasarımı *
% *
% * 2006, Atatürk Üniversitesi *
% *****

clc
clear all

% ***** giriş bilgileri *****

k=6; % değişken sayısı
p=1+k*(k+3)/2; % tam 2.mertebe model parametre sayısı
F=8; % Faktoriyel deney sayısı
m0=3; % merkez deney sayısı
N=F+2*k+m0; % Toplam deney sayısı
a=((N^.5-F^.5)^2*F/4)^.25 % yıldız noktalar
c=(F+2*a^2)/N; % c= sum(x^2)/n
alfa=0.1; % güven düzeyi=1-alpha

% ***** deney sonuçları vektörü *****

y1=[6.03 10.65 7.77 19.99 15.93 10.74 18.04 ...
9.34 3.98 14.27 4.05 0.1 10.1 2.23 8.64 7.09...
4.53 1.02 0.5]'; % ultrases kullanarak

y2=[82.77 67.52 72.25 82.84 81.68 71.88 90.57 80.58 75.04 78.17...
70.3 56.79 64.34 27.98 65.33 62.87 83.04 50.35 79.69 79.48...
```

65.6 67.48 69.9]'; %aktif karbon kullanarak

y3=[91.91 72.99 78.21 88.19 93.11 72.65 98.53 91.59 48.85 50.44...
77.18 62.27 83.35 67.0 81.24 60.95 90.61 38.18 88.78 90.21...
73.41 76.63 79.22]'; % Kombine aktifkarbon/ultrases kullanarak

% ***** genişletilmiş tasarım matrisi *****

% X_1 X_2 X_3 X_4 X_5 X_6
X=[1 -1 -1 1 1 -1 -1;...
 1 1 -1 -1 -1 -1 1;...
 1 1 -1 1 -1 1 -1;...
 1 -1 -1 -1 1 1 1;...
 1 -1 1 1 -1 -1 1;...
 1 1 1 -1 1 -1 -1;...
 1 -1 1 -1 -1 1 -1;...
 1 1 1 1 1 1 1;...

%*****

% yıldız noktalar % 2. mertebe model için ek tasar}m

1 +a 0 0 0 0 0;...
1 -a 0 0 0 0 0;...
1 0 +a 0 0 0 0;...
1 0 -a 0 0 0 0;...
1 0 0 +a 0 0 0;...
1 0 0 -a 0 0 0;...
1 0 0 0 +a 0 0;...
1 0 0 0 -a 0 0;...
1 0 0 0 0 +a 0;...
1 0 0 0 0 -a 0;...
1 0 0 0 0 0 +a;...

1 0 0 0 0 0 -a;...

%*****merkez tekrar

1 0 0 0 0 0 0;....

1 0 0 0 0 0 0;....

1 0 0 0 0 0 0];....

% ***** saf kuadratik terimler *****

for j=2:k+1

X(:,j+k)=X(:,j).*X(:,j)-c;

end

% ***** karışık kuadratik terimler (iç etkileşimler)

t=2*k+2;

for j=2:k

for i=j+1:k+1

X(:,t)=X(:,j).*X(:,i);

t=t+1;

end

end

% ***** istatistiksel hesaplamalar

% *** b(X'X)=X'y regresyon denkleminin çözümü**(tam 2.mertebe model)**

Xy=X'*y;

di=diag(X'*X);

b=Xy./di % model parametreleri

yhat=X*b % model tahminleri

% ***** Varyans analizi *****

SSY=sumsq(y) % kareler toplamı

```

SSR=b.*Xy          % regresyona ait kareler toplamı vektörü
TSS=SSY-SSR(1)      % düzeltilmiş kareler toplamı
s2=var(y(21:23))    % saf hata varyansı
SSPE=s2*(m0-1)      % saf hata kareler toplamı

fr=finv(1-alfa,1,m0-1) % F statistigi
I= SSR(2:p)./s2
etkin=find(I>fr)     % etkin parametrelerin tesbiti

% ***** model uyumsuzluğu kontrolü *****
SSLF=SSY-sum(SSR)-SSPE % model uyumsuzluğu kareler toplamı
frlf=finv(1-alfa,N-p,m0-1)
if SSLF/((N-p)*s2)>frlf
    disp('model uyumsuzluğu önemli;model yetersiz')
else
    disp('model uyumsuzluğu önemsiz;model yeterli')
end

% ***** diğer istatistikler *****
r2=sum(SSR(2:p))/TSS % tam model korelasyon katsayısı
std=s2^.5 % saf hata standart sapması
rn=(y-yhat)/std % normalize kalıntı

% ***** parametre güven aralıkları *****
tval = tinv(1-alfa/2,m0-1);
bint = [b-tval*std./di,b, b+tval*std./di];

% ***** etkin parametrelili model *****
beta(1)=b(1);
x(:,1)=X(:,1);
pp=length(etkin); % etkin parametre sayısı
for j=1:pp
    beta(j+1)=b(etkin(j)+1);

```

```

    x(:,j+1)=X(:,etkin(j)+1);
end

yh=x*beta';

SSR=beta'.*(x'*y);          % regresyona ait kareler toplamı
r2e=sum(SSR(2:pp))/TSS;     % etkin model korelasyon katsayısı
rne=(y-yh)/std              % normalize kalıntı

% ***** sonuçlar *****

disp('sonuçlar')
fprintf('tam model korr kat.=%5.4g\n',r2);
fprintf('etkin model korr kat.=%5.4g\n',r2e);
disp('etkin parametreler');
disp(etkin');
disp(' deney   model   normalize kalıntı')
disp([y,yh,rne])

% ***** istatistiksel grafikler *****

%(1)
subplot(2,2,1)
H=qqplot(y,yh);

%(2)
subplot(2,2,2)
normplot(rne)

%(3)
subplot(2,2,3)
plot(y,yh,'y.')

```

```
    xlabel('deneysel')
    ylabel('model')

%(4)
    subplot(2,2,4)
    plot(y,rne,'yo')
    xlabel('deneysel')
    ylabel('kalıntı')

%*****
```

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Erzurum 'da doğan M.Esra Edecan ilk ,orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1994 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi ve 2000 yılında mezun oldu.Ekim 2002yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya başladı ve halen yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.