

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

REMAZOL TURKUAZ MAVİ TEKSTİL
BOYARMADDESİNİN SULU
ÇÖZELTİLERDEN
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE
GİDERİMİ

Cihan UYSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

REMAZOL TURKUAZ MAVİ TEKSTİL
BOYARMADDESİNİN SULU
ÇÖZELTİLERDEN
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE
GİDERİMİ

Cihan UYSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

GEBZE

2011

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilgi ve görüşleri ile yardımcı olan ve bu çalışmaların buraya gelmesinde büyük yardımları olan tez danışmanım Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

İlgisini ve yardımını esirgemeyen arkadaşım Şule AŞKIN'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yine çalışmalarım sırasında bana destek ve yardımlarını esirgemeyen eşim Buşra UYSAL'a laboratuvar arkadaşlarıma ve tüm kimya laboratuvarlarında eğitimini sürdüren arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Endüstrinin Tanımı	4
2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler, Özellikleri ve Uygulama Şekilleri	4
2.2.1. Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgi	4
2.2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	5
2.2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler	5
2.2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler	5
2.2.2.2.1. Azoik Boyarmaddeler	5
2.2.2.2.2. Direkt Boyarmaddeler	6
2.2.2.2.3. Küpe (Vat) Boyarmaddeleri	7
2.2.2.2.4. Kükürt Boyarmaddeleri	8
2.2.2.2.5. İnkişaf Boyarmaddeleri	9
2.2.2.2.6. Ftalojen Boyarmaddeleri	9
2.2.2.2.7. Oksidasyon Boyarmaddeleri	9
2.2.2.2.8. Asit Boyarmaddeler	9
2.2.2.2.9. Bazik Boyarmaddeler	10
2.2.2.2.10. Mordan Boyarmaddeleri	10
2.2.2.2.11. Krom Boyarmaddeleri	11
2.2.2.2.12. Metal-Kompleks Boyarmaddeler	11
2.2.2.2.13. Dispers Boyarmaddeler	11

	5
2.2.2.2.14. Pigment Boyarmaddeler	12
2.2.2.2.15. Reaktif Boyarmaddeler	13
2.2.2.3. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyarmaddeler	13
2.2.2.3.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler	13
2.2.2.3.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler	14
2.3. Reaktif Boyarmaddeler	15
3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE BOYARMADELERDEN KAYNAKLANAN RENK SORUNU VE RENK GİDERME YÖNTEMLERİ	21
3.1. Renk Sorunu	21
3.2. Renk Giderme Yöntemleri	21
3.2.1. Elektrokoagülasyon	21
3.2.2. Koagülasyon/flokülasyon	23
3.2.3. Membran Prosesler	24
3.2.4. Adsorpsiyon	24
3.2.5. Biyolojik Giderim	25
3.2.6. Kimyasal Oksidasyon	25
4. MATERYAL VE METOT	28
4.1. Materyal	28
4.2. Deney Düzeneği	29
4.3. Analitik İşlem	30
4.3.1. RB21 Boyarmadde Konsantrasyonun Belirlenmesi	30
4.3.2. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler	31
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1. RB21 Renk Giderimi Üzerine pH Etkisi	35
5.2. RB21 Renk Giderimi Üzerine Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi	39
5.3. RB21 Renk Giderimi Üzerine Akım Yoğunluğu Etkisi	42
5.4. RB21 Renk Giderimi Üzerine İletkenlik Etkisi	45
5.5. Anot Çamuru Karakterizasyonu	48
5.6. Elektrokoagülasyon Kinetiği	51
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Sembol	Açıklama	Birim
A	Aktif Anot Yüzey Alanı	[cm ²]
C_0	Boyarmadde Deney Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C_B	Boyarmadde Deney Sonrası Konsantrasyonu	[mg/L]
C_G	Giderilen Boyarmadde Konsantrasyonunu	[mg/L]
CI	Renk İndeksi	[-]
E	Akım Verimi	[-]
E	Elektrik Enerjisi	[Wh]
F	Faraday Sabiti	[C/mol]
I	Akım Şiddeti	[A]
i	Kayma Miktarı	[-]
I_j	Bir Elektrottaki Toplam Akım	[A]
J	Akım Yoğunluğu	[A/m ²]
k	Reaksiyon Hız Sabiti	[dk ⁻¹]
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mg/L]
M	Teorik Olarak Çözünen Metal Miktarı	[mol]
m_{act}	Pratikte Çözünen Metal Miktarı	[mol]
M_A	Pratikte Anot Elektrottaki Çözünme Miktarı	[g]
M_{Ate}	Anot Elektrottaki Teorik Çözünme Miktarı	[g]
M_K	Pratikte Katot Elektrottaki Çözünme Miktarı	[g]
M_T	Toplam Çözünen Elektrot Miktarı	[g]
M_A	Molekül Ağırlığı	[g]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
q	Akımın Miktarı (yük)	[C]
R_B	Boya Giderme Verimi	[-]
R_R	Renk Giderme Verimi	[-]
T	Sıcaklık	[°C, K]
t	Zaman	[sn, dk, h]
V	Voltaj	[Volt]
V	Eloktrolit Hacmi	[ml, L]
w	Karıştırma Hızı	[rpm]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Bir Reaktif Boyarmaddenin Karakteristik Yapısı	16
4.1. RB21 Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı	28
4.2. Elektrokoagülasyon Deney Düzeneğinin Şematik Gösterimi	29
4.3. RB21 Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği (a)	30
4.4. RB21 Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği (b)	31
5.1. RB21 Giderimi Üzerine pH Etkisi	35
5.2. Sulu Ortamda Oluşan Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi	38
5.3. RB21 Giderimi Üzerine Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi	39
5.4. RB21 Giderimi Üzerine Akım Yoğunluğu Etkisi	42
5.5. RB21 Giderimi Üzerine İletkenlik Etkisi	45
5.6. EC Sonrası Kurutulan Anot Çamurunun SEM Görüntüsü	48
5.7. RB21 Boyarmaddesinin Doğal ve Deney Sonrası IR Spektrumu	49
5.8. Anot Çamuru IR Spektrumu	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
2.1. Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri	18
2.2. Farklı Anchor Gruplarına Sahip Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları	19
2.3. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri	20
3.1. RB21 Boyarmaddesinin Toksisite Özellikleri	27
4.1. RB21 Boyarmaddesinin Karakteristik Özellikleri	28
5.1. Renk Giderim Verimi Üzerine pH Etkisi Deney Verileri	37
5.2. Renk Giderim Verimi ve İşletme Maliyeti Üzerine Başlangıç pH Etkisi	38
5.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonları ile Yapılan Deney Sonuçları	40
5.4. Renk Giderim Verimi ve İşletme Maliyeti Üzerine C_0 Etkisi	41
5.5. Farklı Akım Yoğunluklarıyla Yapılan Deney Sonuçları	43
5.6. Renk Giderim Verimi ve İşletme Maliyeti Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	44
5.7. Farklı İletkenliklerde Yapılan Deney Sonuçları Tablosu	46
5.8. RB21 Boyarmaddesinin EC ile Gideriminden Çıkarılan Kinetik Modeller	52

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya nüfusunun hızlı artışı ile birlikte endüstriyel taleplerin gerçekleştirilmesi ve sürdürülebilir gelişmenin sağlanması için çevrenin korunması önemli bir rol oynamaktadır. Bunun için de mevcut kaynakların en iyi şekilde kullanılması, hava, su ve toprak kirliliği ile mücadele edilmesi gerekmektedir. Endüstride kullanılan sular kirlenmiş olarak tekrar çevreye bırakıldığı takdirde doğaya yapacağı etkiler doğal dengeyi bozmaktadır.

Türkiye’de tekstil endüstrisi toplam endüstriyel üretimin 1/5’ lik kısmını teşkil etmektedir. Tekstil endüstrisinin yüksek su tüketimi dolayısıyla atıksu üretimi fazla olup, bu atıksularda kirlilik kaynağı liflerde mevcut olan safsızlıklar, kullanılan kimyasal maddeler ve boyamada kullanılan boyarmaddelerdir. Boyama işlemi, tekstil endüstrisinin en önemli proseslerinden biri olmakla beraber yoğun renk ve aynı zamanda refrakter madde içeren endüstriyel atıksu miktarının da önemli kısmını oluşturmaktadır. Boyama işlemleri sonucu oluşan boyalı atıksularda önemli bir kirlletici parametre olan renk için ülkemizde bir deşarj standardı bulunmamaktadır.

Tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasal kirleticilerin çokluğu ve niteliği, su tüketimine olan ihtiyacı arttırmakta, bunun yanında çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bununla birlikte renk parametresi gerek estetik açıdan gerekse ekoloji dengesi açısından ciddi problemler yaratmaktadır. Yoğun renk miktarı estetik problem yanında alıcı sularda ışık geçirgenliğini de engellemektedir (Liakou et al., 1997). Koyu renkli sular güneş ışınlarının geçişini engelleyerek fotosentezi yavaşlatmaktadır. Rengin artması, fotosentez hızını yavaşlattığından ve dolayısıyla çözünmüş oksijen miktarı azaldığından canlı hayatını olumsuz yönde etkilemektedir. Pek çok Avrupa ülkesinde ve Türkiye’de tekstil atıksuları, genellikle biyolojik aktif çamur arıtma prosesi veya birleştirilmiş atıksu arıtma sistemlerinde arıtılırlar. Boyarmaddeler ve bunların bazı yardımcı kimyasalları söz konusu konvansiyonel arıtma yöntemleri ile atıksulardan çok az giderilebilmektedir.

Adsorpsiyon, membran filtrasyonu, ozonlama veya ileri oksidasyon gibi tekstil atıksularının arıtılmasında daha başarılı olan yöntemler de vardır (Cooper, 1995). Fakat ileri arıtma seçenekleri uygulamada yüksek işletme maliyetlerinden dolayı fazla tercih edilmemektedir.

Tekstil işletmelerinin renk içeren atıkların ülke yönetiminin çevresel sınırlamalar getirmesiyle, boya miktarını minimize etme ve atık banyo sularının önlenmesi amacıyla geri kullanım yöntemlerine ve teknolojilerine yönlendirilmişlerdir. Fakat sınırlı ölçüde başarı sağlanmıştır. Sonuçta, banyo atıksuları gibi nispeten az miktarda konsantre atıksular için etkili, ekonomik ve uygulanabilir arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Son yıllarda boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtılmasında elektrokoagülasyon yönteminin kullanılması giderek artmaktadır. Çünkü, elektrokoagülasyon prosesinin basit ekipmana sahip olması, kısa bekletme süresi, ilave koagülasyon kimyasallarına gereksinim duyulmaması ve oluşan çamur miktarının daha az olması gibi birçok avantajları vardır (Khemis et al., 2006). Gerek uygulama kolaylığı gerekse ekonomik açıdan elektrokimyasal yöntemler kullanılmaya başlanmış ve bu konudaki araştırmalar önem kazanmıştır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisi boyama işlemlerinde kullanılan reaktif bir boya olan RB21' in alüminyum elektrotlar kullanılarak başlangıç konsantrasyonu, başlangıç pH'sı, akım yoğunluğu ve süre gibi EC proses parametrelerin renk giderimi üzerine etkilerinin belirlenmesi ve proses maliyetlerinin hesaplanmasıdır.

Tekstil endüstrisi atıksularının gideriminde kullanılan giderim yöntemleri araştırıldı, bu çalışmanın amacını oluşturan elektrokimyasal giderimin bu giderim yöntemlerine olan üstünlüğünü ortaya koymak için elektrokimyasal giderim ile ilgili ayrıntılı bir literatür çalışması yapılmıştır. Bu teorik incelemeler ve daha önce yapılmış uygulamalar birlikte değerlendirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu, başlangıç pH'sı, akım yoğunluğu ve süre gibi işletme parametrelerinin etkisinin

belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar planlanmış; bu çalışmalar ile ilgili düzenek tanıtılmış; elde edilen sonuçlar verilerek bunların değerlendirilmesi yapılmıştır. Teorik ve deneysel çalışma sonuçları birlikte değerlendirilerek bu çalışma kapsamında elektrokimyasal giderimin genel esasları ortaya konmuş ve bu yöntemin uygulama esaslarına yönelik öneriler sunulmuştur.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Endüstrinin Tanımı

Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay elyaflar kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünlerini imal eden bir endüstri dalı olup, doğal ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boyama, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içermektedir (Göknil et al., 1984; Tünay et al., 1996).

2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler, Özellikleri ve Uygulama Şekilleri

2.2.1. Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgi

Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi de renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir (Arıcı, 2000). Bütün renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içermektedir. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino, yer değiştiren amino, hidroksil, metoksil, sülfonik ve karboksil gruplarının da bulunması gerekmektedir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı afiniteye sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlamaktadır. Kromofor grupları; nitro, nitrozo, azo, karbonil, etilenik çift bağ, tiyokarbonil gibi çift bağlı gruplardan oluşmaktadır (Arıcı, 2000).

2.2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

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

2.2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

Nitro ve nitrozo, trifenilmetan, fitaleyn ve ksanten, azo, antrakınon, ve ftalosiyenin boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır (Ölmez, 1999).

Boyarmaddelerin; monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenol, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere de türleri vardır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı dikkate alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısımları da esas alınmaktadır (Özgürses, 2003).

2.2.2.2 Boyarmaddeler Boyama Özelliklerine Göre;

Azoik, direkt, küpe, kükürt, inkişaf, ftalojen, oksidasyon, asit, bazik, mordan, krom, metal-kompleks, dispers, pigment ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

2.2.2.2.1. Azoik Boyarmaddeler

Günümüzde endüstride kullanılan boyarmaddelerin %80'inde azo grubu bulunmaktadır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyarmaddelerin yapısında bulunan azo grubu, sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomları arasında köprü görevi ile konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor grup görevi de görür. Azo grubu içeren bileşikler, içerdikleri azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grubunun yan taraflarına

çeşitli aromatik grupların katılmasıyla veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renklerin oluşması sağlanabilir.

Suda çözünen naftol bileşeninin fularlanmasından sonra, diazolandırılmış bir bazla ilsem sonucu elyaf içinde oluşturulmaktadırlar. Selülozik elyafın uygun maliyetle parlak ve has renklere boyanmasını sağlamaktadırlar (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Azo boyarmaddeleri, azot atomları arasındaki çift bağ ve azot atomu üzerindeki elektron çiftleri nedeniyle geometrik izomeri gösterirler. Azo bileşiklerindeki azot atomları genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir.

Birçok azo bileşiğinde temel kromojen yapı azobenzendir. Süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılır. Benzen halkasındaki fenilazo grubunun süstitüent etkisi, süstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammett bağıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de mezomerik etkiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir.

2.2.2.2.2. Direkt Boyarmaddeler

Sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddelerde renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklinde olduğundan $[B.M.SO_3]^-$ Na^+ genel formülüyle gösterilebilmektedirler. Pek çoğu kimyasal yapı bakımından azo boyarmaddeleri grubuna girmektedir.

En önemli özellikleri, suda çözünmeleri ve herhangi bir özel işlem yapılmadan lif tarafından alınabilmeleridir. Bu yüzden direkt boyarmaddeler adını almışlardır. Suda çözünmelerini yapılarındaki sülfü grupları, nadiren de karboksil grupları sağlar. Doğal ve rejenere selüloz elyaf boyarmaddesi olan bu sınıfın bazı üyeleri; deri, yün, ipek, naylon elyafın boyanmasını da sağlar. Bu nedenle bu sınıfa “substantif boyarmaddeler” de denir.

Boyama basitliği, boyama esnasında elyafın hiç bir şekilde yıpranmaması, geniş bir renk gamı ve ekonomik oluşları gibi üstünlüklerinin yanı sıra, orta derecede yaş haslıklara, düşük ışık haslıklarına sahiptirler. Direkt boyarmaddelere metal tuzları ile son işlem uygulanarak yaş haslıklarının arttırılması mümkündür.

Molekül yapıları bakımından büyük bir kısmı disazo ve poliazo boyarmaddeleri olan direkt boyarmaddelerle, pamuk ve rejenere selüloz liflerinin boyanması ucuz ve basit bir şekilde yapılabilir. Direkt boyarmaddelerin selüloz asetat, sentetik lifler, yün ve rejenere protein liflerine afiniteleri hiç yoktur veya çok az afiniteleri vardır. Bu nedenle genellikle bu tip liflere uygulanmazlar (Yakartepe, 1993).

2.2.2.2.3. Küpe (Vat) Boyarmaddeleri

Karbonil grup içeren, suda çözünmeyen ve buna karşın sodyum hidroksit, sodyum hidrosülfid gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşen boyarmaddelerdir. Selülozun leuko bileşiklerine karşı afinitesi vardır. Leuko bileşiği elyaf tarafından adsorplandıktan hemen sonra yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürölmektedir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılan bu maddelerin direkt boyarmaddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir. Bu boyarmaddelerin maliyetleri oldukça yüksektir.

Kendi maliyetleri kadar, uygulama metotlarının da maliyet yüksekliği sebebiyle pahalıdırlar. Bu boyarmaddeler; pamuk, keten ve rayon için haslıkları çok yüksek boyarmaddelerdir. Aynı zamanda yün, poliamit, poliester, akrilik ve akriliklere mordan kullanılarak uygulanabilirler. Küpe boyarmaddeler sınıf olarak, özellikle de antrakinin tipleri ışığa ve tüm yaş işlemlere karşı yüksek haslıklar gösterirler. Yaş haslıkların iyi olması, suda çözünmez bileşiklerin oluşturulmasındandır. Işık haslıkları da genellikle çok iyidir. Küpe boyarmaddelerin tümünün yüksek haslıklara sahip olmadığı bilinmelidir, ancak küpe boyarmaddeler boyama ve baskıda has renkler olarak bilinen boyaların temelini oluştururlar. Küpe boyarmaddeler sadece ışığa, asitlere ve alkalilere karşı dirençli değil, aynı derecede kuvvetli yükseltgen ağartıcılara karşı da dirençlidir. Bu konuda kükürt boyarmaddelerinden üstündürler. Çünkü kükürt boyarmaddeler klorlu yıkamalara

karşı has değildirler. Yüksek fabrikasyon haslıkları nedeniyle, ipliği boyalı parlak kullanılacak mamullerde temel boyarmadde sınıfıdır. Nüans tekrar edilebilirliği iyidir (Yakartepe, 1993).

Küpe boyarmaddeler, çözünmeyen pigmentlerdir. Ancak kuvvetli bir indirgen madde, örneğin; alkali sodyum hidroksit gibi, içerisinde çözünmüş hidrosülfite kullanılarak suda çözünür hale getirilirler. Kumaş bu çözeltiye daldırılır. Bunu izleyen adımda açık hava ile temas ya da bikromat gibi yükseltgeme banyoları içine daldırılarak boyarmadde tekrar çözünmez hale getirilerek lifin bir parçası gibi yapı kazanır.

Küpe boyarmaddelerinin renkleri, reaktif ve substantiflere nazaran oldukça donuktur. Bu özellikle merserize olmamış mamullerde daha belirginleşir. Bunun yanında, esas dezavantajları çok adımlı proses gereksinimleri ve çok sayıda kimyasal gerektirmeleridir. Boyarmadde önce sudkostik ve hidrosülfite ile suda çözülür hale indirgenir, sonra kumaş üzerine uygulandıktan sonra oksitlenir. Küpe boyarmaddelerinin bazıları, özellikle ışık etkisi altında kullanılan mamullerde oksidasyon katalizatörü etkisi göstererek liflerin zarar görmesine neden olur. Ancak bazıları da ışığa karşı dayanıklılığı arttırırlar. Bir kısmı hiç etkilenmez.

2.2.2.2.4. Kükürt Boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, enollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan oluşan, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılır. İndirgenmiş haliyle boyama yapıldıktan sonra oksitlenerek tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Fiyatlarının ucuz ve haslıklarının iyi olması nedeniyle pamuk boyamacılığında çok kullanılır ancak renkleri mattır (Özcan ve Ulusoy, 1984, Seventekin, 1988).

2.2.2.2.5. İnkişaf Boyarmaddeleri

Suda çözünen iki komponentin (Naftolat ve Diazonyum tuzu) lif üzerinde birleşmesiyle oluşan azo boyarmaddeleridir. Komponentlerin her biri yalnız başlarına suda çözünürlerken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmez hale gelmektedirler. Bu nedenle de yaş haslıkları yüksektir.

2.2.2.2.6. Ftalojen Boyarmaddeleri

İsoindol türevlerinin metal veya metal tuzlarıyla oluşturmuş olduğu boyarmaddelerdir. Suda çözünmeyen ftalosiyanınler pigment boyarmaddesi olarak basmacılıkta ve sentetik liflerin lif çekimleri sırasında boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sülfö grubu içeren suda çözünen ftalosiyanın boyarmaddeleri ise substantif boyarmaddesi olarak kullanılmaktadırlar.

2.2.2.2.7. Oksidasyon Boyarmaddeleri

Oksidasyon boyarmaddeleri, küçük moleküllü ara maddelerin (aromatik aminler) asidik ortamda oksidasyonu sonucu lifler üzerinde oluşturulan boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında yararlanılır.

2.2.2.2.8. Asit Boyarmaddeler

Boyama işleminin asidik banyoda gerçekleştirilebilmesi nedeniyle bu ismi alan asit boyarmaddelerinin çoğu, molekül ağırlıkları 300-500 arasında olan sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Moleküllerinde 4'e kadar sülfonik asit grubu bulunur. Bu grup, kuvvetli asidiktir ve tuzları hidroliz olmaz. Anyonunun büyüklüğünden dolayı sulu çözeltide bir kısmı agregat halinde bulunur ve bir kolloidal elektrolit gibi davranır (Başer ve İnancı, 1990).

Yün, ipek, naylon gibi elyaflara ve asit veya nötr banyolardan modifiye edilen akrilik elyafa uygulanabilmektedir. Bunların, genellikle, selülozik elyafa karşı afinitesi yoktur. Elyafa tutunması, boyanın yapısındaki anyonik gruplar ile elyafın yapısındaki katyonik gruplar arasındaki tuz formasyonu ile açıklanmaktadır. Söz

konusu boyarmaddelerin kullanımı ile çoğunluğu parlak olan oldukça fazla miktarda renk tonları elde edilmektedir. Başlıca protein ve poliamit elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar (Özcan ve Ulusoy, 1984).

2.2.2.2.9. Bazik Boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler genellikle organik bazların hidroklorürü şeklinde bulunmaktadır. Söz konusu boyarmaddelerin renkli kısmı katyon halinde olup $[B.M.NH_3]^+ Cl^-$ genel formülüyle gösterilebilmektedir. Bu nedenle katyonik boyarmaddeler olarak da isimlendirilmektedirler. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler.

Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar (Başer ve İnancı, 1990).

Parlak ve canlı renk vermelerine rağmen yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür. Yapılarından dolayı proton alan olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Poliakrilonitril liflerinin boyanması için özel olarak geliştirilen bazik boyarmaddeler, bugün poliakrilonitril liflerinin boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddelerin poliakrilonitril lifleri üzerindeki haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

2.2.2.2.10. Mordan Boyarmaddeleri

Mordan boyarmaddeler, metal iyonları (genellikle krom) ile iç kompleks oluşturabilen asit boyarmaddelerdir.

Doğal ve sentetik birçok boyarmaddeyi içermektedir. Sentetik olanlar, genellikle, antrasenden türetilmektedir. Tekstil ürününe karşı direkt afiniteye sahip olmayıp; selülozik ve protein elyaf bir metal tuzuyla mordanlandıktan sonra boyanabilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Bu boyarmaddeler bir yandan asit boyarmaddelerinde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetleri ile diğer yandan metal iyonları vasıtasıyla koordinatif olarak

protein liflerine bağlandığından elde edilen boyamaların yaş ve ışık haslıkları yüksektir (Seventekin, 1988).

2.2.2.2.11. Krom Boyarmaddeleri

Asit mordan boyarmaddeleri olarak da adlandırılan bu grup, yün ve poliamit elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Bunlar önce bir asit boyarmaddesi gibi elyaf üzerine çektirilmekte ve daha sonra kromlama yapılarak boyama işlemi tamamlanmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

2.2.2.2.12. Metal-Kompleks Boyarmaddeler

Yün ve sentetik (özellikle poliamit, akrilik ve poliester) lifler için uygulanabilen bir çeşit asit boyarmaddesi türüdür. En fazla yün ve poliamit lifleri için kullanılırlar. Poliüretanlar için de uygundur ve doğrudan boyamaya imkan sağlarlar. Asıl renk veren maddenin yanı sıra, yapısında krom, nikel veya kobalt metallerinin bir veya daha fazla atomunu içeren, oldukça büyük moleküllerden oluşurlar.

2.2.2.2.13. Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler hidrofobik özelliğe sahiptirler. Dispersiyon boyarmaddeler mikrodispers granüller veya toz boyarmaddeler, sıvı boyarmaddeler formlarında bulunurlar. Dispersiyon stabilitesi, kolay karıştırılabilirlik, hazır pH ve doğal yapısı itibarıyla köpürmemesi, sıvı boyarmaddeler için önceden hazırlanmış bazı gereksinimlerdir. Sıvı boyarmaddeler, kolay kullanım özelliklerine sahip olmakla birlikte, depolama esnasında konsantrasyon değişimi, çökme, buharlaşma gibi, muhtemel olumsuzluklarla karşı karşıyadır. Sıvı boyarmaddelerin depolanması ve kullanılması, özel önlemler gerektirmektedir.

Süblimasyon haslığı düşük olan ve ancak sulu ortamlarda iyi boyama özelliklerine sahip boyarmaddeler, selüloz asetat, triasetat ve poliamit liflerinin boyanması için kullanılır. Bu tür mamullerin boyanmasında termofiksaj yöntemi nadiren kullanılır.

Süblimasyon haslıkları iyi ve orta olan boyarmaddeler, carrier veya HT metodu ile boyamada kullanılırlar. Bazen böyle boyarmaddeler, termofiksaj yöntemi ile poliester üzerinde uçuk tonlar elde etmek için uygundur. Yüksek süblimasyon haslığına sahip boyarmaddeler, termofiksaj metodu için seçilmişlerdir. Böyle boyarmaddelerin sulu ortamda boyama özellikleri düşüktür ve termofiksaj yöntemi ile aplikasyonları esnasında yüksek sıcaklık, zaman ve optimum kontrole ihtiyaç gösterirler.

Düşük süblimasyon haslığı gösteren boyarmaddeler, buruşmazlık yüksek terbiyesi gibi, izleyen kondanse işlemler sırasında problem oluştururlar.

2.2.2.2.14. Pigment Boyarmaddeler

Boyarmaddelerin özel bir grubu olan pigment boyarmaddelerinin tekstil elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi bulunmamaktadır. Pigmentler süspansiyonlar halinde kuruyan yağ ve reçineler içinde uygulanırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Üstünlükleri, elyafın kimyasal bileşimine ve yapısına bakılmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleri olarak gösterilmektedir.

Tekstil materyalin renklendirilmesinde organik ve anorganik pigmentlerde kullanılır. Suda çözünmediklerinden elyaf ile aralarında afinite söz konusu değildir. Ne kimyasal bağ ne de kolloidal adsorpsiyon yapabilirler. Bu nedenle klasik anlamda bir boyama meydana getiremezler. Pigmentler bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler (albümin, kazein gibi yüksek moleküllü doğal maddeler) yardımıyla kumaşa bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ, ya da yağdaki su emülsiyonlarında ince dağılmış şekilde uygulanırlar. Her iki halde de pigment, yağ fazında bulunur. Emülsiyon, kumaşa emprenye edildikten sonra bozulur ve pigment elyaf üzerine dağılmış olarak kalır. Daha sonra kumaş sıkılarak kurutulur. 140-170 °C’de termofiks edilir. Bu sıcaklıkta reçinenin polikondenzasyonu sonucu pigmenti kumaşa yapıştıran ince bir film tabakası oluşur. Bu tabaka aynı zamanda apre görevini gördüğünden boyamadan sonra genellikle yıkama gerekmez. Ancak bazı hallerde, örneğin reçine zamanla bozunup koku yapıyorsa, yıkanarak uzaklaştırılması uygun olur. Pigment boyarmadde olarak suda çözünmeyen azoik boyarmaddeler,

küpe boyarmaddeleri, anilin siyahı, ftalosiyanınlar kullanılır. Azoik pigmentlerin çoğu elyaf üzerinde oluşturulanla aynıdır. Fakat elyaf üzerinde oluşturulanlarda komponentlerin (özellikle naftol komponentlerinin) seçimi sınırlı olduğu halde, bunlarda böyle bir sınır söz konusu değildir. Pigment boyarmaddeler tekstil elyaftan başka vernik, lak, matbaa mürekkebi ve plastik maddelerin renklendirilmesinde de kullanılır.

Azoik pigmentlerde seçilecek kenetleme komponentleri Naftol AS boyarmaddelerindekilerden farklı olup daha ucuz olanlar tercih edilir. Örneğin Naftol AS'in yerine β -naftol alınır. Sarı pigmentlerin elde edilmesinde de Naftol AS boyarmaddelerinde kullanılmayan mksilidid,2,4-dihidroksi kinolin kullanılır.

2.2.2.2.15. Reaktif Boyarmaddeler

Sürekli boyama metotları için uygun olan boyarmaddelerdir. Birçok durumda soğuk çözeltide boyanabildiklerinden ısıdan da tasarruf sağlamaktadırlar.

2.2.2.3. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve çözünmeyenler olarak iki sınıfa ayrılırlar.

2.2.2.3.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Sentez esnasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir. Ancak boyarmadde sentezinde tercih edilen yöntem, başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre aşağıda tanıtılan üç sınıfa ayrılmaktadır.

Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) içermektedir.

Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan bazik grup ($-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılmaktadır.

Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler: Bu tip boyarmaddelerin moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunmakta ve bir iç tuz oluşturmaktadır. Bunlar boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranmaktadır (Uygun, 2003).

2.2.2.3.1. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Suda çözünmeyen boyarmaddeler suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılmaktadır. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girmektedir.

Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıfa giren boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünmektedir. Solvent boyarmaddeleri olarak da isimlendirilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilmektedir. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır.

Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanmakta ve daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedir. Küpe ve kükürt boyarmaddelerinin uygulanması bu prensibe dayanmaktadır.

Polikondensasyon Boyarmaddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadır.

Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyeninler bu gruba dahildir.

Pigmentler: Boyarmaddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanmaktadır.

2.3. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler ilk olarak 1950’li yıllarda keşfedilmesine karşın, geniş ölçüde tüketimi 1970’lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyalar uygun koşullar altında, selülozdaki hidroksil grupları, yündeki amino, hidroksil grupları veya poliaminlerdeki amino grupları gibi kumaştaki aktif kısımlar ile kovalent bağ yapabilme özelliğine sahip fonksiyonel gruplar bulunduran boyarmaddelerdir. Reaktif boyalardaki fonksiyonel gruplar ve bu yapılar arasındaki bağ oluşumu yaş haslıklarının yüksek olması sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik, parlak nüanslar, çok düzgün boyama sağlamak ve yıkama ve ışığa karşı mükemmel haslıkları bu boyarmaddelerin avantajları olarak sıralanabilmektedir.

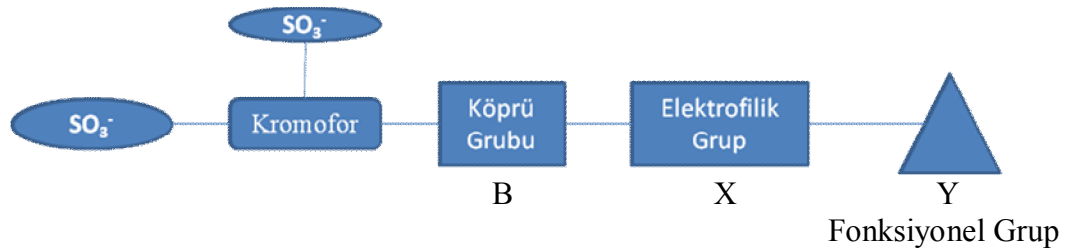
Reaktif boyarmaddelerde basit ve hızlı uygulama teknikleri ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Uygun koşullarda depolandıklarında hemen hemen sınırsız depolama ömrüne sahip olup; 10 yıla kadar özelliklerini kaybetmeden kullanılabilirler. Reaktif boyarmaddeler pamuk, rayon, vizkon, keten ve yün üzerine parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber naylon, ipek ve asetatlarda da kullanılabilirler.

Diğer taraftan klor ve çözeltilere karşı haslıklarının iyi olmaması dezavantajdır.

Bazik işlemlerde, özellikle yüksek sıcaklıkta, liflere kovalent olarak bağlanan boyarmaddenin bir kısmı koparak lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybeden boyarmadde şekline dönüşmektedir (Ölmez, 1999).

Reaktif tekstil boyaları boyama işlemlerinde çok fazla ve yaygın bir şekilde kullanıldığından sık kullanılan boyalardır. Bu boyalar genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden ibarettir.

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Bir Reaktif Boyarmaddenin Karakteristik Yapısı

Çözünürlük Grubu: Protein elyafı ve selülozu boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1–4 adet sülfonik asit grubu bulunmaktadır. Bu sülfonik asit grubu moleküle çözünürlük sağlamaktadır.

Kromofor Grubu: Reaktif boyaya rengini veren kromofor grubu azo, azo metal kompleks, antrikinon veya ftalosiyanın yapısında olabilmektedir. Ancak genelleme yapıldığında, sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo ve diazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert boyarmaddeler azo metal kompleks, parlak ve açık mavi boyarmaddeler ise antrikinon ve ftalosiyanın renk verici grupları taşırlar.

Köprü Grubu: Reaktif grup ile moleküldeki kromofor grubu birbirine bağlayan -NH--CO-, -SO₂- gibi gruplardır. Köprü grubu sadece boyanın aktivitesini, kuvvetini ve nüansını etkilemekle birlikte aynı zamanda boya-elyaf bağlarının reaktivitesini ve stabilitesini de önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle sülfür ve oksijen köprü

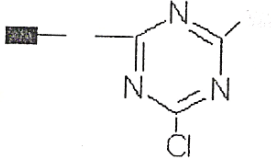
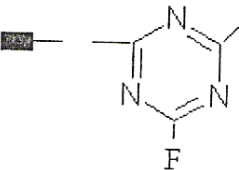
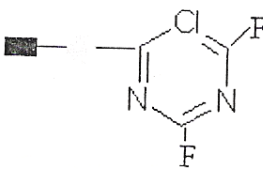
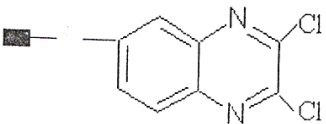
gruplarının kolay hidrolize olabilmeleri, alifatik ve aromatik halkalı köprü gruplarının boyanın sudaki çözünürlüğünü azaltma eğilimleri sebebiyle kullanımları istenmemektedir. Amino ve alkilamino gruplarının sentezinin kolay olması, hidrolize karşı stabiliteleri ve çözünürlüğe girişimlerinin minimum olması, genellikle, heterosiklik reaktif boyalarda köprü grubu olarak kullanılmalarına sebep olmaktadır. Köprü grubunun önemli bir özelliği de boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasının önlenmesidir.

Reaktif Grup: Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verecek olan fonksiyonel gruplar, selüloz için hidroksil, yün ve ipek için ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol, poliamitler için de amino ve karboksil gruplarıdır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterde olup; bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılmaktadırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksil iyonları da reaktif grup ile reaksiyon verebilmekte diğer bir ifade ile boyarmaddenin hidrolizi söz konusu olabilmektedir. Hidroliz olmuş boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmemektedir. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu rakip olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın etkinliği elyaf boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesinde bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önem taşımaktadır.

Selüloz liflerinin boyanmasında kullanılan en önemli boyarmadde sınıfı olan reaktif boyarmaddeler, parlak renge sahip olup, koyu tonlarda boyanabilmektedir. Fakat nötral tuz gerekliliği, boyarmadde artığının fazla olması, optimum boyama koşullarının değişmesi, yıkama işleminde fazla su ve enerji tüketimleri gibi olumsuzlukları da mevcuttur (Arıcı, 2000).

En yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddeler reaktif gruplarının azalan aktivite sırasına göre; diklorotriazin, diflorkloropirimidin, vinilsülfon, monoklorotriazin ve kloropirimidin olarak sıralanır.

Çizelge 2.1. Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri

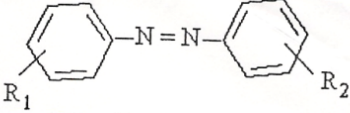
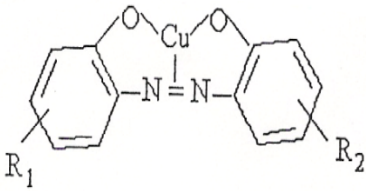
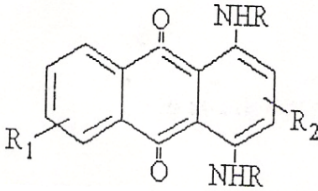
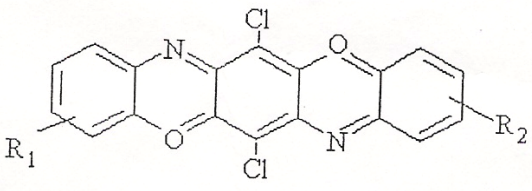
Anchor Grup	Açıklama	Özellikler
Monoklortriazin (MCT)		*Düşük reaktivite *Serbest AOX
Monoflortriazin (MFT)		*Orta-yüksek reaktivite *serbest AOX
Diflorklorprimidin (FCP)		*Yüksek reaktivite *Hidroliz olmayan AOX
Diklorokinokzalit (DCC)		*Yüksek reaktivite *Hidroliz olmayan AOX
Vinilfülfon (VS)	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂	*Orta derece reaktivite *Serbest AOX

Çizelge 2.2. Farklı Anchor Gruplarına Sahip Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol
Reaktif Tekstil Boyaları

Marka Adı	CI	Anchor grup	Kromofor grup
Remazol Black A	-	VS+DCT	-
Remazol Black B 133	Black 5	VS+VS	Diazo
Remazol Black RL	Black 31	VS	Azo Cu complex
Remazol Black GF	-	VS+VS	-
Remazol Black NF	-	VS+VS	-
Remazol Deep Black N150	-	VS	-
Remazol Turquoise Blue G133	Blue 21	VS	Phthalocyanine/Cu compl
Remazol Navy Blue GG	-	VS+VS	-
Remazol Navy Blue RGB	-	VS+VS	-
Remazol Brillaant Blue R	Blue 19	VS	-
Remazol Brilliint Blue RN	-	VS	-
Remazol Brilliant Blue BB	Blue 220	VS	Formazan Cu complex
Remazol Brilliant Violet 5R	-	VS	-
Remazol Bille CA	-	MFT+VS	-
Remazol Red 3B	-	VS	-
Remazol Red GWF	-	VS	Azo
Remazol Red	Red 23	-	-
Remazol Red RB 133	Red 198	MCT+VS	-
Remazol Rol (Red 3B)	-	VS	-
Remazol Brilliant Red F3B	-	VS	-
Remazol Brilliant Red 3BS	-	MCT+VS	-
Remazol Red RR	-	MCT+VS	-
Remazol Red FLM	-	VS	-
Remazol Orange RR gran	-	MCT+VS	-
Remazol Brillaant Orange 3R	Orange 16	VS	Azo
Remazol Orange BN	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow GL	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow 4GL	Yellow 160	VS	Azo
Remazol Golden Yellow RNL	Orange 107	VS	Azo
Remazol Yellow GR	Yellow 15	VS	-
Remazol Yellow GN	-	VS+VS	-
Remazol Yellow 3RS	Yellow 176	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Green GB	-	VS	-

Reaktif tekstil boyalarında en fazla kullanılanı Remazol tekstil boyaları olarak piyasada bulunan DYSTAR firması tarafından üretilen boyalardır. Bu boyalar; kovalent bağ, parlak renk tonları, yüksek düzeyde renk kalıcılığı, boyama prosesinin basitliği, selülozik veya lifli maddelerin boyanmasında çok yaygın bir şekilde kullanımı gibi özelliklere sahiptir. Remazol tekstil boyaları ve içerdikleri anchor grupları ve özellikleri Çizelge 2.2. ve Çizelge 2.3. de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri

Anchor Grup	Açıklama	Özellik
Azo, Disazo		*Sarı, turuncu, kırmızı, mavi ve koyu tonlar
Metal-Azo Kompleksi		*Sarı, kahverengi, mavi, menekşe, koyu yeşil, siyah tonlar *Işık kalıcılığı
Antrakininon		*Mavi, menekşe renkleri, parlak tonlar *Işık kalıcılığı
Cu-Ni Formazin	-	*Kırmızımsı, yeşilimsi ve mavi tonlar
Trifenildioksazin		*Mavi, kırmızı menekşe renkleri, parlak tonlar *Yüksek ışık kalıcılığı
Cu ve Ni Ftalosiyanın	-	*Parlak turkuaz yeşil tonlar *Yüksek ışık kalıcılığı * Kararlı metal kompleks

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE BOYARMADDELERDEN KAYNAKLANAN RENK SORUNU VE RENK GİDERME YÖNTEMLERİ

3.1. Renk Sorunu

Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli atıksular çevre açısından önemli sorunlara yol açmaktadır. Boya moleküllerine, boyanan maddenin türüne ve boyama işleminin özelliğine göre katkı maddelerinin ilave edilmesi giderimi zorlaştırmaktadır. Bu maddeler birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağının taşınması sebebiyle biyolojik ayrışabilirlikleri az, termal, fotolitik olarak dayanıklı ve zor ayrışan kimyasal maddelerdir.

3.2. Renk Giderme Yöntemleri

3.2.1. Elektrokoagülasyon

Elektrokimyasal proseslerden olan elektrokoagülasyon (EC) sisteminde, katotta H_2 baloncukları oluştuğundan bu da flotasyona neden olur. Bu mekanizmada çelik, demir, alüminyum elektrotlar kullanılarak $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ metal hidroksitlerin ve H_2 'nin oluşumunun gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, boya üretim ve tekstil fabrikalarının atıksularında en fazla sırası ile dispers, vat ve reaktif boyarmaddelere rastlandığını, reaktif boyarmaddeler hariç diğer boyarmaddelerinin (yaklaşık tüm boyarmaddelerin % 70'inin) suda çok az çözünmesi nedeniyle ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri gibi giderim yöntemlerinin fazla başarılı olmayacağını göstermiştir (Mollah et al., 2001, Vik et al., 1984).

Temiz su gereksinimi özellikle üçüncü dünya ülkelerinde kritik durumdadır. Nehirler, kanallar, haliçler ve diğer rezervuarlar, antropojenik aktiviteler, doğal

prosesler, endüstriyel atıksuların rastgele deşarjından dolayı sürekli olarak kirletilmektedir.

Kullanılabilir nitelikteki su miktarının düşük olması, suyun tekrar kullanımını gereklilik haline getirmektedir. Bu yüzden atıksu arıtımında yenilikçi, daha etkili ve ucuz teknikleri geliştirme zorunluluğu ortaya çıkmıştır (Mollah, et al., 2001). Atıksu arıtma proseslerinin yaygın olarak kullanılanları nitrifikasyon, denitrifikasyon ve fosfor gideriminin gerçekleştirildiği biyolojik prosesler, fizikokimyasal prosesler (Mollah, et al., 2001), biyolojik oksidasyon, adsorpsiyon, flotasyon, kimyasal koagülasyon, UV fotodekompozisyon (Gürses, et al., 2002) vb. dir. Yaygın olarak kullanılan fizikokimyasal proseslere örnek olarak filtrasyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon, karbon adsorpsiyonu, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrodiyaliz, buharlaşma, elektrokoagülasyon, ultrases, elektroflotasyon (Rajeshwar et al., 1994; Mollah, et al., 2001) ve elektrosüzme (Mollah, et al., 2001) verilebilir.

Atıksu arıtım yöntemlerinden biri olan elektrokimyasal yöntem, gaz, sıvı ve katıların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabilmekte ve endüstriyel proseslerde kirlilik problemlerinin giderilmesi için yeni ufuklar açmaktadır. Elektrokimyasal teknolojiye dayanan sistemler sürekli geliştirilmekte ve proseste kimyasal ilavesine gerek olmaması bu gelişimi hızlandırmaya yardımcı olmaktadır. Bu proses, klasik arıtma tekniklerinin dezavantajlarını büyük ölçüde yok etmede potansiyeline sahiptir. Üstelik, EC prosesinin mekanizması henüz tamamen anlaşılmamış ve atıksudan iyonik türlerin, özellikle metal iyonların etkili bir şekilde giderilmesinde rol oynayan faktörlerin önemi daha tam anlamıyla tespit edilmemiştir (Mollah, et al., 2001). 20. yy.'da EC prosesi ile atıksu arıtımı çok fazla bilinmemekteydi ve kısıtlı koşullar altında denemeleri yapılmıştı. Son on yılda, bu teknoloji, metal içeren endüstriyel atıksu arıtımında Güney Amerika ve Avrupa'da giderek artan miktarlarda kullanılmaya başlanmıştır (Mollah, et al., 2001).

Elektrokimyasal proseslerden olan EC, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle temizlenecek atıksu içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasından ibaret olan bir prosestir. EC nispeten daha az çamur üretme, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırabilme veya biyolojik arıtıma hazır hale getirme,

koagülant dozajının kolayca kontrol edilebilmesi, hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme, sürekli pH kontrolü gerektirmeme, iyi dizayn edilmiş sistemlerde %90 civarında yüksek verim elde edilebilme, yaklaşık 10 dk gibi kısa temas süresi gerektirme ve nispeten düşük yatırım maliyeti gerektiren (Do and Chen, 1994; Vik et al., 1984), alışılmış koagülasyon-flokülasyon uygulamalarına kıyasla, elektriksel alanın varlığından dolayı en küçük kolloidal parçacıkları uzaklaştırabilme gibi avantajlara sahiptir. Ancak bu proses, katotta üretilen H_2 gazının çökmeyi engellemesi, arıtılan sudaki demir ve alüminyum iyonlarının konsantrasyonlarının nispeten yüksek olması, üretilmiş çözünmeyen hidroksitlerin elektrotlar arasında birikmesi gibi dezavantajlara da sahiptir (Do and Chen, 1994; Vik et al., 1984). Bu dezavantajların çeşitli şekillerde giderilebileceği ve konvansiyonel atıksu arıtım proseslerine alternatif olarak sunulabileceği düşünülmektedir (Koby et al, 2009, Koby et al, 2006, Koby et al, 2003,).

3.2.2. Koagülasyon/Flokülasyon

Koagülasyon renk giderme uygulamalarında ekonomik olmasının yanı sıra etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Çöktürücü ve yumaklaştırıcı olarak alüminyum ve demir tuzları kullanılmaktadır. Boyarmaddeler çöktürme esnasında flokların içine tutunarak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökmekte ve oluşan çökelti flotasyon, çökeltme, filtrasyon veya çamur oluşturan herhangi bir teknik ile bulundukları ortamdan uzaklaştırılmaktadır (Cooper, 1995). Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç olmamaktadır. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyarmaddelerin de koagülasyon-flokülasyon işlemi ile uzaklaştırılmasında etkin bir giderim sağlanamamaktadır. Ayrıca koagülasyon-flokülasyon işleminde kimyasal kullanımına bağlı olarak büyük miktarlarda çamur oluşumu söz konusu olduğundan hem oluşan bu çamurun uzaklaştırılması problem yaratabilmekte hem de kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini artırmaktadır (Başbüyük et al., 1998).

3.2.3. Membran Prosesler

Tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan ileri arıtma uygulama tekniklerinden biridir. Arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajlar sağlamaktadır. Başlıca membran ayırma prosesleri diyaliz, elektrodializ, ters osmoz ve ultrafiltrasyondur. Bu teknolojiler 1980 lerde vat, indigo boyarmaddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmaya başlanmıştır. Geri kazanma için iyi bir ayırma prosesi olan membran proseslerin gelişimi ve kullanımının gelecekte artması beklenmektedir. Bu sistemlerin en önemli problemi membranlarda yoğunlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Ters osmoz prosesinde, çapraz akışlı filtrasyon tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemin kullanılması ile gözenek çapı 0.001 μm 'den küçük olan maddelerin ayrımı mümkün olabilmektedir. Basıncılı ortamda çalışan membranların içinde filtrasyon gerçekleşmektedir. Uygun bir membran ile atıksu ve temiz su birbirinden ayrıldığında, temiz su tarafından safsızlık olan yöne doğru akış olmaktadır. Osmatik basınç dengeye ulaşınca kadar akış devam etmektedir. Ters yönde basınç uygulandığında akış yönü aksine çevrildiğinde, su molekülleri geri dönmeye başlamakta ve bir süre sonra, basınç uygulanan yönde sadece safsızlıklar kalmaktadır. Böylece, basınç altında polimerik bir membran tarafından sıvının bileşenlerine ayrılması gerçekleşmektedir. Bu yöntemin maliyetinin yüksek olması, toplam çıkış suyunun yaklaşık % 20'sinin arıtılamaması ve tek başına yeterli olmaması gibi dezavantajları vardır. En önemli problem yüksek sıcaklıklara ve oksidanlara karşı dayanıklılığının sınırlı oluşudur.

3.2.4. Adsorpsiyon

Biyolojik olarak parçalanması zor veya imkansız olan bazı organik maddelerin atıksudan giderilmesinde uygun adsorbentler ile adsorpsiyon yönteminde kullanılabilir. Bilinen en iyi adsorbent olan aktif karbon, pozitif yüklü ve polar olmayan maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda boyarmaddelerin gideriminde aktif karbonun, inorganik adsorbentlerin, iyon değişimi reçinelerin, biyoadsorbentlerin ve sentetik selüloz ve diğer elyaf bazlı biyoadsorbentlerinde kullanımı söz konusudur. Aktif karbonun pahalı ve

rejenerasyonunun zor olması yeni adsorbentlerin denenmesini gündeme getirmiş ve bu amaç doğrultusunda silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım ucuz adsorbentlerin kullanılabilirliği araştırma konusu olmuştur (Başbüyük et al., 1998).

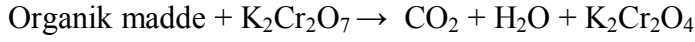
Bazı reaktif ve asit boyarmaddeler yüksek çözünürlüğe sahip olduklarından, adsorpsiyon mekanizması ile renklerinin giderimi zordur. Asit, reaktif, direkt, metalkompleks ve bazik boyarmaddelerin atıksudan giderilmesinde iki aşamalı proses uygulanmaktadır. Prosesin ilk aşamasında adsorbent olarak geniş yüzey alanına sahip noniyonik polimerler kullanılmaktadır. İkinci aşamada ise atıksu zayıf bazik iyon değiştiriciden geçirilmektedir. Ancak dispers boyalar gibi suda çözünmeyen boyarmaddeler için bu yöntem uygun değildir. Reaktif, direkt, sülfür ve asit boyarmaddeleri içeren atıksuların giderilmesinde modifiye edilmiş selüloz kullanılabilir.

3.2.5. Biyolojik Giderim

Havalandırma havuzları ve klasik aktif çamur sistemleri, tekstil atıksularındaki askıda kalan katı maddelerin ve KOİ değerinin düşürülmesinde etkili olabilmektedir. Ancak klasik biyolojik giderim sistemleri, boyarmaddelerin dirençli organik bileşenlerden oluştuğu durumlarda renk gidermede etkili olamamaktadır. Biyolojik arıtmada aynı zamanda biyosorpsiyon (aktif çamur yüzeyinde tutunma ile renk giderimi) da gerçekleşebilmektedir. Son zamanlarda tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır (Takımcı et al., 1996). Bu tip uygulamalarda anaerobik sistem ile birinci aşamada azo boyarmaddelerinin sahip olduğu çift azo bağının parçalanması ve ortaya çıkan parçalanma ürünlerinin ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmesi hedeflenmektedir (Başbüyük et al., 1998).

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) sudaki yükseltgenbilir maddelerin kimyasal yolla oksitlenmeleri için gerekli olan oksijen miktarıdır. Atıksu numunesi H_2SO_4 ve standardize edilmiş $K_2Cr_2O_7$ 'in fazlası ile geri döngülü olarak 2-3 saat kaynatılır.

Atıksuda bulunan organik maddelerin çoğu ile $K_2Cr_2O_7$ arasında aşağıdaki reaksiyona meydana gelir.



Bu esnada stokiyometrik olarak numune içinde yükseltgenebilir maddeye eşdeğer miktarda $K_2Cr_2O_7$ kullanılır ve geriye kalan $K_2Cr_2O_7$ miktarı standart demir-2-amonyum sülfat ile titre edilerek bulunur. Kullanılan $K_2Cr_2O_7$ oksitlenen organik madde miktarını gösterir.

3.2.6. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da isimlendirilmektedir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız ara veya son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmadde ya biyolojik olarak parçalanabilir bir forma dönüştürülmekte yada tamamen oksitlenmektedir. Bu amaçla klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidasyon vasıtaları oksidant olarak kullanılmaktadır. Ozon, organik maddeleri yüksek verimler ile oksitleyebilme özelliğine sahip bir oksidanttır. Bu özelliğinden dolayı ozon, içme sularında tat ve koku gideriminde, atıksularda ise organik maddeler, renk ve toksik bileşiklerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

Dispers tekstil boyaları dışındaki diğer boyarmaddelerin ozonlama ile giderilmesinde yüksek arıtım verimleri elde edilmektedir.

Tekstil endüstrisinde çok fazla atıksu olduğundan ozon ile yapılan arıtımın maliyetinin yüksek olması bu uygulamanın en önemli dezavantajıdır. Bir diğer dezavantaj ise, bazı boyarmaddelerin ozonlanması ile oluşan bazı parçalanma ürünlerinin su ekosistemindeki flora ve fauna üzerine toksik etkisinin gözlenmesidir. Bazı boyarmaddeler ozon ile hemen reaksiyona girebilmektedir. Metal içeren ve antrakinon boyarmaddeler ise ozonla parçalanmaya direnç göstermektedir. Kükürt,

klorür ve klor içeren boyarmaddelerin oksidasyonu sonucu bazı toksik parçalanma ürünleri açığa çıkabilmektedir.

Deneylerde kullanılan RB 21 boyarmaddesinin toksisite değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. RB21 Boyarmaddesinin Toksisite Özellikleri

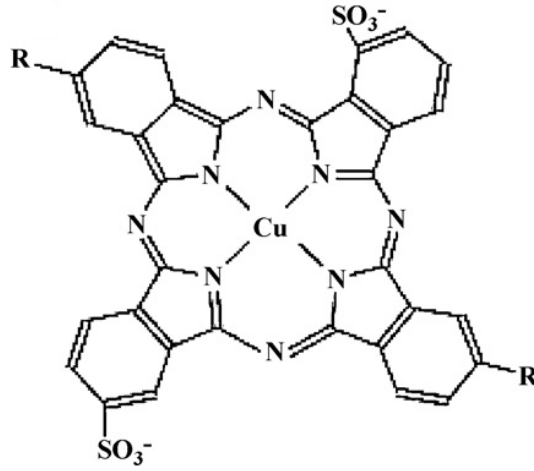
Organizma	Test Türü	Rota	Bildirilen Doz (Normalize Doz)	Kaynak
Fare	LD50	Oral	5800mg/kg (5800mg/kg)	Su Toksikoloji. Vol. 1, Sf. 243, 1993.
Sıçan	LD50	Intraperitoneal	620mg/kg (620mg/kg)	Su Toksikoloji. Vol. 1, Sf. 243, 1993.
Sıçan	LD50	Oral	> 10gm/kg (10000mg/kg)	Su Toksikoloji. Vol. 1, Sf. 243, 1993.

Klor, hem dezenfeksiyon hem de oksidasyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Klor oksidasyonu sonucu daha toksik klorlu organik bileşikler meydana gelebilmektedir. Tekstil endüstrisinde renk gideriminde Cl_2 ve NaOCl yaygın olarak kullanılmaktadır. Klor oksidasyonu ile birçok boyarmaddenin renginin giderilebilmesine rağmen rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca bu uygulama sonucu ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin alıcı ortamlarda olumsuz etkileride söz konusudur. Klordioksit, klordan daha az etkili olup, tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyarmaddelerin oksidasyonunda etkili olmakla birlikte bazı boyarmadde gruplarını oksitleyememektedir. Hidrojen peroksit normal şartlar altında boyarmaddelerin oksidasyonunda oldukça etkisizdir.

4. MATERİYAL VE METOT

4.1. Materyal

Remazol Turkuaz Mavisi G133 (RB21, %99.5 saflıkta, Dystar) boyarmaddesinin molekül yapısı ve karakteristik özellikleri Şekil 4.1 ve Tablo 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. RB21 Boyarmaddesinin Kimyasal Yapısı

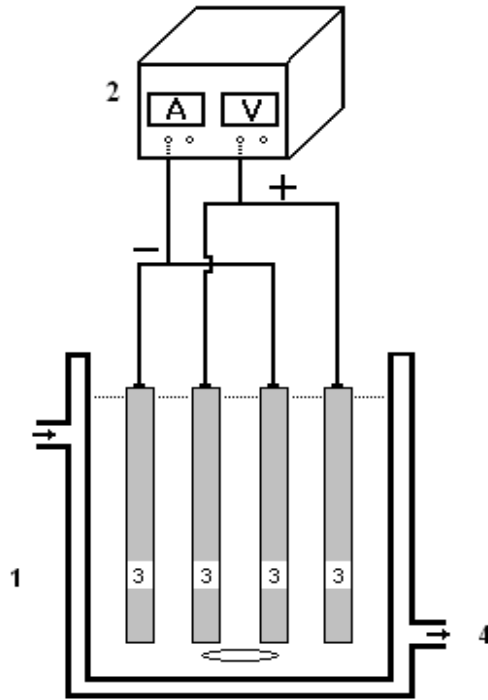
RB21 bir vinil sülfon boyasıdır ve bakır ftalosiyenin kimyasal sınıfındadır. ($C_{32}H_{16}CuN_8$ ve molekül ağırlığı 576.10 g/mol)

Çizelge 4.1. RB21 Boyarmaddesinin Karakteristik Özellikleri

Parametre	RB21
Sınıf	Bakır Ftalosiyenin
Renk İndeks Adı	Reaktif Mavisi 21
Reaktif Grup	Sülfatoetil sülfonil
pH	5.12
KOI (mg/L)	46.93
λ_{max} (nm)	626

4.2. Deney Düzenegi

EC deneyleri Şekil 4.2’ de gösterilen deney düzeneginde gerçekleştirildi. Akım ve voltaj kontrollü dijital bir güç kaynağı (Agilent 6675A model; 120V, 18A) kullanıldı. Çalışma düzenegi olarak kullanılan elektrokoagülasyon reaktörü 90 mm × 90 mm × 120 mm boyutlarında pleksiglasdan yapılmış olup, iki anot ve iki katot olmak üzere toplam dört adet monopolar paralel bağlı (etkin yüzey alanı 219 cm²) elektrottan meydana gelmiştir. Elektrotlar birbirinden 13 mm aralıklarla yerleştirildi. Elektrot materyali olarak (50 mm × 73 mm × 3 mm) boyutlarında alüminyum plakalar kullanıldı. Elektrotlar reaktöre yerleştirildikten sonra 720 mL boyarmadde çözeltisi reaktöre ilave edildi ve karıştırıcı hızı 300 rpm’de sabit tutularak deneyler galvanostatik modda yapıldı.



1. EC Reaktörü
2. Güç Kaynağı
3. Elektrotlar
4. Termostat

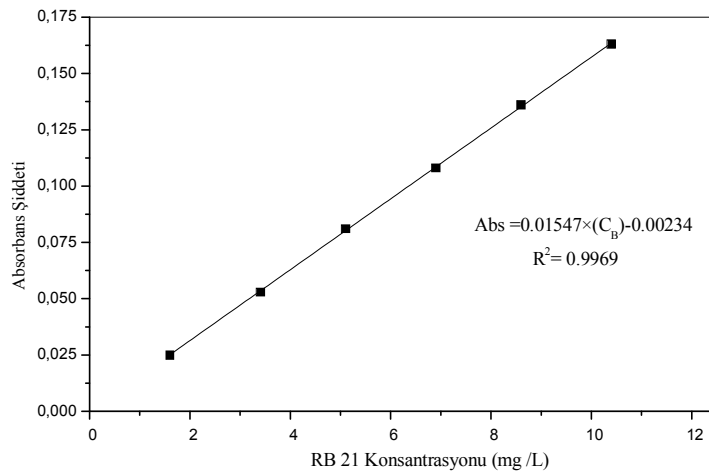
Şekil 4.2. Elektrokoagülasyon Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi

4.3. Analitik İşlem

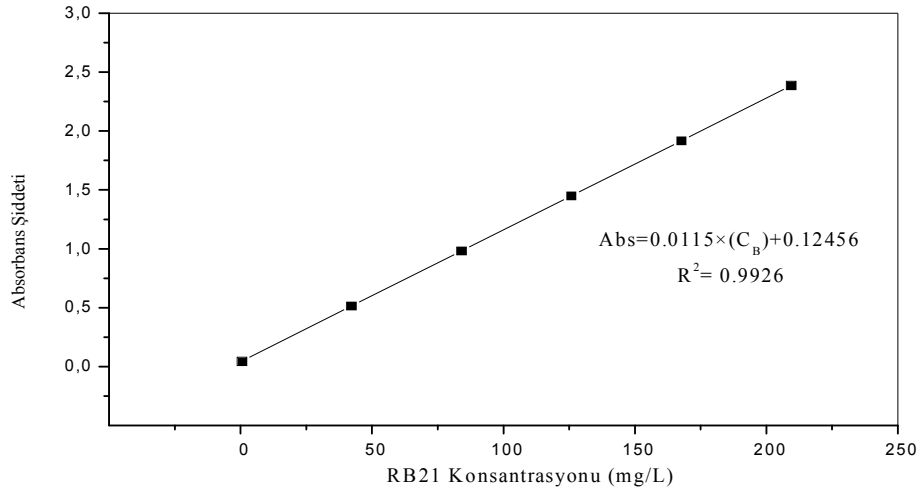
RB21 boyarmadde çözeltileri saf su kullanılarak hazırlandı. Deney öncesi ve sonrası RB21 absorbans değerleri UV/görünür (PG instruments T80) spektrofotometrede okundu. pH ölçümleri için AZ 8601 model pH metre ve iletkenlik ölçümleri için Lutron CD-4303 kondüktivitemetre kullanıldı. Bu çalışmada renk giderim verimi üzerine pH 4-9, iletkenlik 0.5-2.0 mS/cm, akım yoğunluğu 1.0-5.0 A/m² arasında, başlangıç konsantrasyonu C₀ 50-200 mg/L ve elektroliz süresi 1-30 dakika arasında tutuldu. İletkenlik ayarlamada NaCl tuzu, pH ayarlamada ise 0.1 N H₂SO₄ ve 0.1 N NaOH kullanıldı. İşlem sonrasında deneyde kullanılan elektrotlar, önce deterjanla yıkanıp ardından 100 mL HCl çözeltisi (35%) ve 200 mL heksametilentetraamin (Merck) sulu çözeltisinin (2.80%) karıştırılmasıyla elde edilen elektrot yıkama çözeltisi içerisinde bir dakika bekletildikten sonra saf suyla yıkanıp kurutulup desikatöre alındı.

4.3.1. RB21 Boyarmadde Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Boyarmadde konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için, bilinen boyarmaddenin farklı konsantrasyonlarındaki çözeltileri hazırlanıp, UV/görünür spektrofotometre ile elde edilen absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon eğrileri hazırlandı (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).



Şekil 4.3. RB21 Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği (a)



Şekil 4.4. RB21 Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği (b)

Deneylerden önce ve sonra UV/görünür spektrofotometre ile kaydedilen absorbans değerlerinden boyarmadde çıkış konsantrasyonu (C_B) bulunmuştur. Hesaplanan boyarmadde çıkış konsantrasyonu ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu değeri arasındaki fark esas alınarak boyarmadde giderme verimi (R_B) hesaplanmıştır (eşitlik 4.1).

$$R_B = \frac{C_0 - C_B}{C_0} \quad (4.1)$$

C_0 : Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L), C_B : Çıkış boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

4.3.2. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler

$$C_{elektrot} = (I \times t \times M_A) / (z \times F_s \times v) \quad (4.2)$$

$C_{elektrot}$: EC reaktöründeki çözünen elektrot miktarı, I : Akım şiddeti (Amper), t_{EC} : İşletme süresi (s), M_A : Anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{Al} = 27$ g/mol), z : Anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($z_{Al} = 3$), v : EC reaktör hacmi (m^3), F_s : Faraday sabiti (96485 C/mol)

$$C_{enerji} = (U \times I \times t) / v \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte C_{enerji} : EC prosesindeki enerji tüketimi, U : Voltaj (Volt)

$$\text{İşletme Maliyeti (İM)} = aC_{enerji} + bC_{elektrot} \quad (4.4)$$

(a) elektrik enerjisi maliyeti: 0.072 €/kWh

(b) elektrot materyal maliyeti: 1.65 €/kg alüminyum

Akım Yoğunluğu (J):

$$J = \frac{I}{A} \quad (4.5)$$

J : Akım Yoğunluğu (A/m²), A : Aktif anot yüzey alanı (cm²)

Akım Verimliliği (E_e) :

$$E_e = \frac{M_A}{M_{ATe}} \quad (4.6)$$

M_{ATe} : Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (g)

Toplam çözünen elektrot miktarı (M_T) :

$$M_T = M_K + M_A \quad (4.7)$$

M_K : Katot elektrottaki çözünme miktarı (g); M_A : Anot elektrottaki çözünme miktarı (g)

Enerji Tüketimi (E):

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (4.8)$$

E : Harcanan elektrik enerjisi (Wh)

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday kanunu ve akım verimliliği eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişkisi (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990);

$$q = \int (I dt) \quad (4.9)$$

reaksiyonu ile tanımlanır.

4.9 eşitliğinde çözünen metalin mol miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990);

$$m = \frac{q}{z.F} \quad m = \frac{I.t}{z.F} \quad (4.10)$$

şeklinde yazılır. Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir. Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı olarak tanımlanır (Scott , 1995; Pletcher and Wals, 1990):

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte; q_p : oluşan ürünün harcadığı yük ve q_T : toplam harcanan yük değerini ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan reaktantın miktarı esas alınarak ölçülen (m_{act}) ve teorik (m) akım verimi arasındaki ilişki;

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (4.12)$$

şeklinde ifade edilir. (4.10) eşitliği (4.12) eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$CE = \frac{m_{act} z F}{q} \quad (4.13)$$

Faraday (F) kanunu:

$$F = \frac{I.t}{F_s.v} \quad (4.14)$$

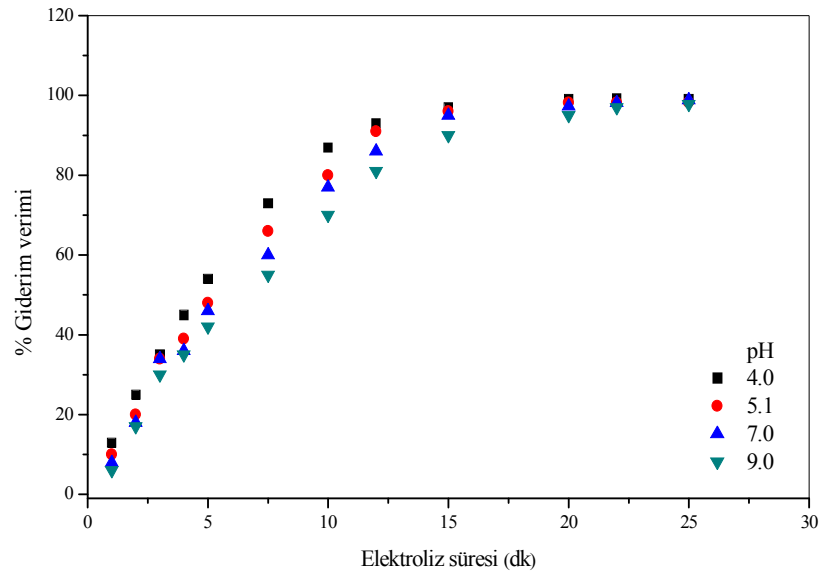
F : Faraday/m³

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Alüminyum elektrotların kullanıldığı EC prosesinde sentetik RB21 çözeltisinden boyarmadde giderim verimini etkileyen pH, başlangıç konsantrasyonu, akım yoğunluğu, iletkenlik ve elektroliz süresi gibi parametrelerin etkileri incelenerek işletim maliyetleri hesaplanmıştır.

5.1. RB21 Renk Giderimi Üzerine pH Etkisi

100 mg/L RB21 çözeltilerinde renk giderimi akım yoğunluğu 1.0 A/m^2 ve iletkenlik değerleri 1.0 mS/cm 'ye getirildikten sonra pH etkisi deneyleri pH 4-9 arasında yapılmıştır. RB21 boyarmadde giderimi üzerine pH etkisinin sonuçları Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.1'de görüleceği üzere, çözeltinin pH değeri arttıkça renk giderim verimi değerlerinde fazla bir değişme gözlenmemiştir. pH 4-9 arasında boyarmadde giderim verimi %95.0-99.1 arasında değişmiştir.

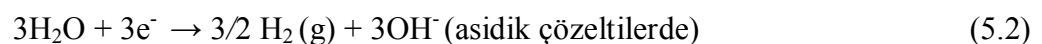


Şekil 5.1. RB21 Giderimi Üzerine pH Etkisi

Farklı pH değerleri için UV/görünür spektrumları incelenmesine rağmen (spektrumlar şekil olarak gösterilmemiştir) farklı pH değerlerinde çok az bir değişme gerçekleşti. Diğer bir deyişle boyarmaddenin kimyasal yapısının pH değişiminden fazla etkilenmediği gözlenmiştir. pH değerlerine bağlı olarak renk giderim verimi fazla değişmediğinden, diğer parametreler için yapılacak çalışmalarda boyarmadde çözeltisinin doğal pH değeri olan 5.1 alınmıştır.

Başlangıç pH değeri 4.0-7.0 olduğunda son pH değerleri 6.4-7.3 arasında değişmiştir. Bu durum, asidik ortamda katotta suyun indirgenmesi sonucu H₂ gazının açığa çıkması, hidroksil iyonları konsantrasyonunun kısmen artmasının bir sonucudur (reaksiyon 5.2). Hidroksil iyonları ile kompleks oluşturacak yeterli miktarda Al³⁺ iyonları ortamda olmadığından dolayı çözeltinin pH değeri arttı.

Katot reaksiyonları



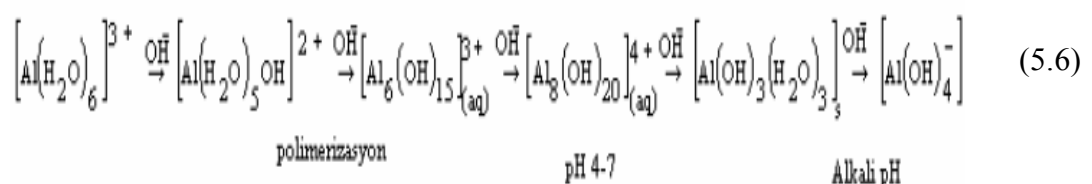
Anot reaksiyonu



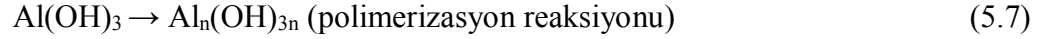
Anotta çözünen $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ iyonları ile çözelti içerisindeki OH^- iyonları birleşerek $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{k})}$ şeklinde çökeltme reaksiyonu verir.



Asidik ortam koşullarında katot çevresinde çözelti biraz bazik özellik göstermektedir. Katot reaksiyonları sonucu oluşan hidroksil iyonları anotta çözünen Al^{3+} iyonları ile pH değerlerine bağlı olarak polimerleşmeye başlar.



$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ile organik kirleticiler sedimantasyona ya da $\text{H}_2(\text{g})$ ile flotasyona uğrar.



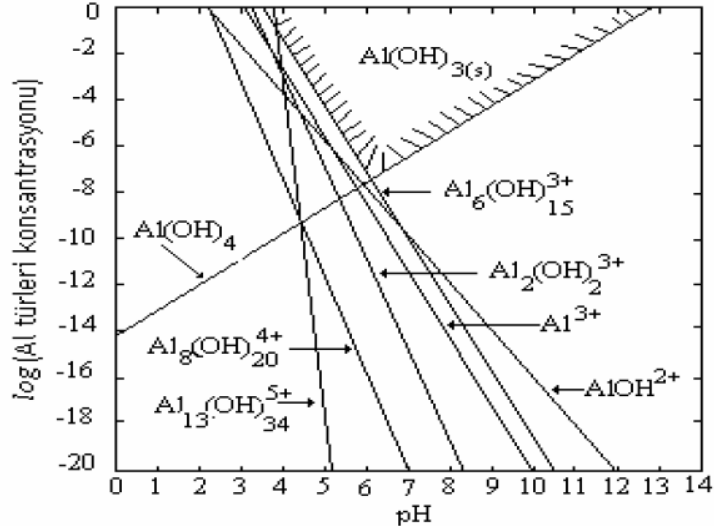
Çizelge 5.1. Renk Giderim Verimi Üzerine pH Etkisi Deney Verileri

Parametre	Başlangıç pH değeri			
	4.0	5.1	7.0	9.0
Zaman (dk)	20	20	20	20
Karıştırma Hızı (rpm)	300	300	300	300
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	1	1	1	1
Akım (A)	0.02	0.02	0.02	0.02
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	101.7	101.7	101.7	101.7
Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	0.9153	1.8509	2.7070	5.0884
Başlangıç Absorbans	1.295	1.295	1.295	1.295
Çıkış Absorbans	0.0117	0.0236	0.0344	0.0648
Başlangıç İletkenlik (mS/cm)	1.0	1.0	1.0	1.0
Çıkış İletkenlik (mS/cm)	1.08	1.06	1.03	1.12
Voltaj (V)	1.0	1.1	1.0	1.0
Toplam Çözünme (g)	0.3743	0.3628	0.3603	0.3537
Enerji Tüketimi (kWh/m ³)	9.259x10 ⁻³	1.018x10 ⁻²	9.259x10 ⁻³	9.259x10 ⁻³
Faraday (F/m ³)	0.3455	0.3455	0.3455	0.3455

pH 9.0 değerinde gerçekleştirilen deneyde çıkış pH değeri 7.60 olmuştur. Bunun nedeni, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in çok yüksek pH'larda amfoterik metal hidroksit özelliğinden dolayı mevcut OH^- iyonlarıyla reaksiyona girerek ortamın pH değerini düşürmesidir. EC deneylerinde düşük pH değerlerine sahip çözeltilerin pH değerleri bir süre sonra pH 9.0 değerine yükselmekte ve daha sonra bu değer üzerine çıkamamaktadır (reaksiyon 5.8).



Sulu çözelti içerisindeki anot ve katot reaksiyonları sonucu çözelti pH değerinde meydana gelen değişimler (Şekil 5.2.) sonucunda elektrolitik olarak çözünen alüminyum iyonlarının farklı hidroksit türleri oluşur (Chen et al., 2004; Mollah et al., 2001).



Şekil 5.2. Sulu Ortamda Oluşan Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi

pH 4-7 aralığında oluşan bazı monomerik ve polimerik alüminyum türleri: $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ve en çok bilinen polimerik türler; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ dır (Rebhun et al., 1993 Mollah et al.,2001).

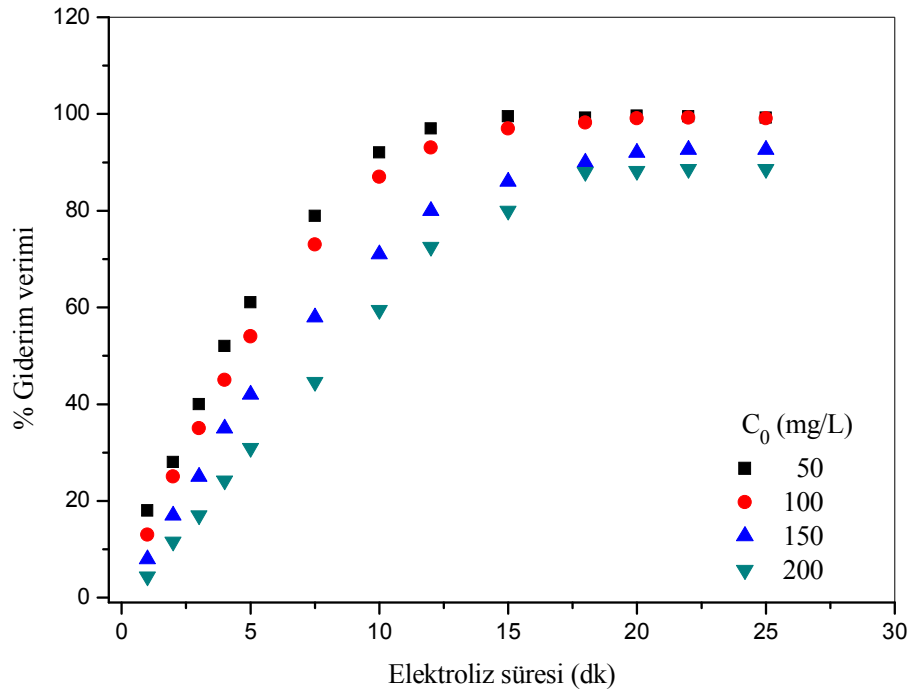
Çizelge 5.2. Renk Giderim Verimi ve İşletme Maliyeti Üzerine Başlangıç pH Etkisi

Başlangıç pH	Çıkış pH	Renk Giderim Verimi (%)	Enerji Maliyeti (€/m ³)	Elektrot Maliyeti (€/m ³)	İşletme Maliyeti (€/m ³)
4.00	6.38	99.10	6.67×10^{-4}	0.8578	0.8585
5.10	6.77	98.18	7.33×10^{-4}	0.8314	0.8321
7.00	7.28	97.34	6.67×10^{-4}	0.8257	0.8264
9.00	7.60	95.00	6.67×10^{-4}	0.8106	0.8113

Elektrot tüketim maliyetleri 0.8578-0.8106 €/m³ ve işletme maliyeti 0.8585-0.8113 €/m³ değerleri arasında değişmiştir (Çizelge 5.2).

5.2. RB21 Renk Giderimi Üzerine Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

EC'da renk giderimi üzerine etki eden parametrelerden bir diğeri de başlangıç boyarmadde konsantrasyonudur. Renk giderimi üzerine boyarmadde konsantrasyonu etkisi için yapılan deneylerde, pH 5.1, akım yoğunluğu 1.0 A/m^2 ve iletkenlik 1.0 mS/cm sabit değerlerine getirildikten sonra, 50-200 mg/L RB21 arasında gerçekleştirilmiştir. RB21 giderimi üzerine başlangıç konsantrasyonu sonuçları Şekil 5.3 ve Çizelge 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3. RB21 Giderimi Üzerine Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Şekil 5.3'den de görüleceği üzere, başlangıç konsantrasyonu arttıkça renk giderim verimi azalmaktadır. 50-200 mg/L RB21 çözeltilerinde boyarmadde giderim verimi sırasıyla % 99.6-88.2 arasındadır. Artan boyarmadde konsantrasyonunda rengi gidermek için ortamda yeteri miktarda alüminyum kompleksleri bulunmadığından dolayı boyarmadde konsantrasyonunun yüksek olması renk giderim veriminde bir azalmaya neden olmaktadır.

Çizelge 5.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonları ile Yapılan Deney Sonuçları

Parametre	Başlangıç Konsantrasyon Değeri (mg/L)			
	50	100	150	200
Zaman (dk)	20	20	20	20
Karıştırma Hızı (rpm)	300	300	300	300
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	1	1	1	1
Akım (A)	0.02	0.02	0.02	0.02
Başlangıç Absorbans	0.694	1.295	1.865	2.225
Çıkış Absorbans	0.0028	0.0236	0.142	0.263
Başlangıç İletkenlik (mS/cm)	1.00	1.00	1.00	1.00
Çıkış İletkenlik (mS/cm)	1.12	1.06	1.05	1.35
Başlangıç pH	5.10	5.10	5.10	5.10
Son pH	6.46	6.77	6.45	6.56
Voltaj (V)	1.1	1.1	1.0	1.0
Toplam Çözünme (g)	0.3738	0.3628	0.3508	0.3416
Enerji Tüketimi (kWh/m ³)	0.0102	0.0102	9.259x10 ⁻³	9.259x10 ⁻³
Faraday (F/m ³)	0.3455	0.3455	0.3455	0.3455

50-200 mg/L RB21 çözeltilerinde boyarmadde giderim verimi 10 dakika elektroliz sonrasında %92.0-59.5 arasında değişmiştir. 15 dakika elektroliz sonunda bu iki çözeltinin boyarmadde giderim verimleri %99.5-80.0 değerindedir. Düşük boyarmadde konsantrasyonunda ortamda renk giderimi sağlayacak yeteri miktarda alüminyum hidroksit türleri hızla oluşabildiğinden yüzde renk giderim verimi değeri daha yüksek olmaktadır (Daneshvar et al., 2003,2007; Koby et al., 2006).

Elektroliz süresi arttıkça giderim verimleri arasındaki fark azalmaktadır (Çizelge 5.3). Bu ise artan elektroliz süresi ile ortamda yeteri miktarda alüminyum hidroksit türleri ve komplekslerinin varlığına işaret eder.

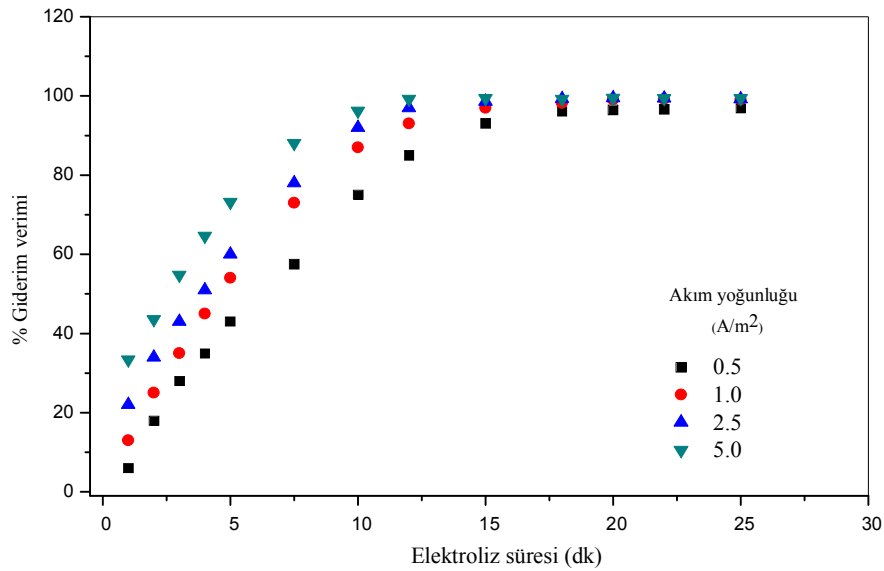
Çizelge 5.4. Renk Giderim Verimi ve İşletme Maliyeti Üzerine C_0 Etkisi

Başlangıç C_0 (mg / L)	Çıkış C_B (mg / L)	Renk Giderim Verimi (%)	Elektrot Maliyeti (€/m³)	Enerji Maliyeti (€/m³)	İşletme Maliyeti (€/m³)
50	0.20	99.60	0.8566	7.34×10^{-4}	0.8573
100	1.85	98.18	0.8314	7.34×10^{-4}	0.8321
150	12.00	92.00	0.8039	6.67×10^{-4}	0.8046
200	23.60	88.20	0.7828	6.67×10^{-4}	0.7835

Elektrot tüketim maliyetleri başlangıç boyarmadde konsantrasyonu 50-200 mg/L arasında değiştiğinde, 0.8566-0.7828 €/m³ arasında, enerji maliyetleri ise 7.34×10^{-4} - 6.67×10^{-4} arasında değişmiştir. Toplam işletim maliyeti ise 0.8573-0.7835 €/m³ arasında değişmiştir. Diğer parametrelerin etkisi deneylerinde boyarmadde çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olarak alınmıştır.

5.3. RB21 Renk Giderimi Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

EC prosesinde elektrolit çözelti içerisinde iyon hareketleri söz konusu olduğundan dolayı akım, dolayısıyla da akım yoğunluğu önem taşımaktadır. Akım yoğunluğu, akımın artmasıyla artar. RB21 giderimi üzerine akım yoğunluğu etkisi pH 5.1, 100 mg/L RB21, iletkenlik 1.0 mS/cm sabit değerlerine getirildikten sonra, 0.5-5.0 A/m² akım yoğunluğunda deneyler gerçekleştirilmiştir. RB21 giderimi üzerine akım yoğunluğu etkisi sonuçları Şekil 5.4 ve Çizelge 5.5.'de verilmiştir.



Şekil 5.4. RB21 Giderimi Üzerine Akım Yoğunluğu Etkisi

Şekil 5.4'de görüleceği üzere, akım yoğunluğu 0.5-5.0 A/m² değerlerinde renk giderim veriminin %96.8-99.4 arasında arttığı gözlenmiştir. 5 ve 10 dakika elektroliz süresi sonunda renk giderim verimi % 43.0-73.2 ve % 85.0-96.2 değerleri arasında değişme göstermiştir.

Çizelge 5.5. Farklı Akım Yoğunluklarıyla Yapılan Deney Sonuçları

Parametre	0.5 (A/m²)	1.0 (A/m²)	2.5 (A/m²)	5.0 (A/m²)
Zaman (dk)	20	20	20	20
Karıştırma Hızı (rpm)	300	300	300	300
Akım (A)	0.01	0.02	0.06	0.11
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	101.7	101.7	101.7	101.7
Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	3.562	1.8509	0.5597	0.5088
Başlangıç Absorbans Değeri	1.295	1.295	1.295	1.295
Çıkış Absorbans Değeri	0.0453	0.0236	7.43x10 ⁻³	6.56x10 ⁻³
Başlangıç İletkenlik (mS/cm)	1.0	1.0	1.0	1.0
Çıkış İletkenlik (mS/cm)	1.14	1.06	1.24	1.24
Voltaj (V)	1.0	1.1	1.4	2.4
Başlangıç pH	5.10	5.10	5.10	5.10
Son pH	6.07	6.77	6.81	7.20
Toplam Çözünme (g)	0.1543	0.3628	0.4660	0.5792
Enerji Tüketimi (kWh/m ³)	4.629x10 ⁻³	0.0102	0.0389	0.122

EC proses mekanizması oldukça karmaşıktır. Genellikle proseste olası üç mekanizmanın; elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyonun gerçekleştiği düşünülmektedir (Lin SH, 1994). EC’de alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda beklenen giderim mekanizmaları adsorpsiyon ve serbest formda bulunan alüminyum hidroksit türevleriyle birlikte çöktürmedir (Kuan et al., 2009; Maldonado-Reyes et al., 2007). Ayrıca, akımın artması elektrot çözünürlüğünü hızlandırmakta dolayısıyla elektrot tüketim maliyetleri de artmaktadır. Enerji tüketimleri de benzer bir şekilde akım yoğunluğu arttıkça artmaktadır.

Faraday kanununa göre, akım yoğunluğu elektroliz süresiyle bağlantılı olan alüminyum hidroksit türevlerinin miktarı ile direkt orantılıdır. Bu sebeple, akım yoğunluğu artışıyla çöktürücü alüminyum hidroksit floklarının miktarı artar.

Çizelge 5.6. Renk Giderim Verimi ve İşletme Maliyeti Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

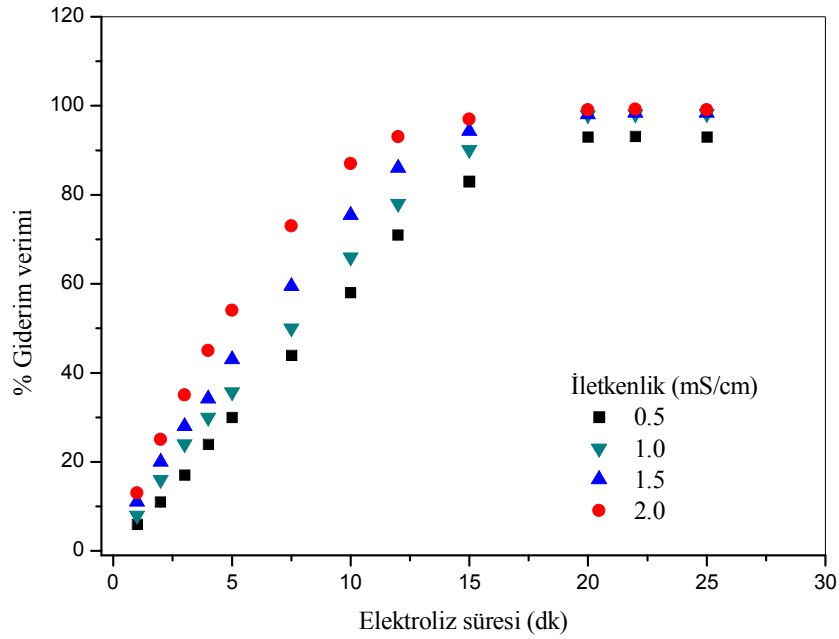
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Faraday (F/m ³)	Renk Giderim Verimi (%)	C_{enerji} (€/m ³)	C_{elektrot} (€/m ³)	İşletme Maliyeti (€/m ³)
0.5	0.1728	96.50	3.3x10 ⁻⁴	0.3536	0.3539
1.0	0.3455	98.18	7.33x10 ⁻⁴	0.8314	0.8321
2.5	0.8638	99.45	2.33x10 ⁻³	1.0679	1.0702
5.0	1.7275	99.50	8.88x10 ⁻³	1.3273	1.3361

Eşit süre ve farklı akım yoğunluğunda yapılan deneylerde akım yoğunluğundaki artışla elektrotlar arası potansiyel farkı arttığından dolayı her bir deneydeki enerji tüketimi birbirinden farklı gerçekleşmiştir (Çizelge 5.5).

Enerji tüketim maliyeti 0.5-5.0 A/m² arasında 3.3x10⁻⁴-8.88x10⁻³ €/m³, elektrot tüketim maliyeti 0.3536-1.3273 €/m³, işletme maliyeti ise 0.3539-1.3361 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Renk giderim verimliliği ve işletme maliyeti dikkate alındığında akım yoğunluğu diğer deneyler için 1.0 A/m² alınmıştır (Çizelge 5.6).

5.4. RB21 Renk Giderimi Üzerine İletkenlik Etkisi

RB21 giderimi üzerine etki eden parametrelerden bir diğeri de iletkenliktir. RB21 giderimi üzerine iletkenlik etkisi deneyleri pH 5.1, 100 mg/L RB21 ve akım yoğunluğu 1.0 A/m^2 değerlerinde sabitlendikten sonra, 0.5-2.0 mS/cm iletkenlik değerleri arasında gerçekleştirilmiştir. RB21 giderimi üzerine iletkenlik etkisi sonuçları Şekil 5.5 ve Çizelge 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.5. RB21 Giderimi Üzerine İletkenlik Etkisi

Renk giderim verimi iletkenliğin artmasıyla artmıştır (Koby et al.,2006; Daneshvar et al., 2007). 0.5-2.0 mS/cm iletkenlik değerlerinde boyarmadde giderim verimi %93.0-99.1 arasında değişmiştir.

Eşit akım şiddeti, pH 5.1, eşit süre ve farklı çözelti iletkenliklerinde yapılan iletkenlik deneylerinde iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyel farkın azalması sebebiyle her deney için enerji tüketimi de farklı gerçekleşmiştir. İletkenliğin artmasıyla enerji tüketimi $1.20 \times 10^{-2} \text{ kWh/m}^3$ ’ den $7.87 \times 10^{-3} \text{ kWh/m}^3$ ’e gerilemiştir.

Çizelge 5.7. Farklı İletkenliklerde Yapılan Deney Sonuçları Tablosu

Parametre	Başlangıç İletkenlik Değeri (mS/cm)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
Zaman (dk)	20	20	20	20
Karıştırma Hızı (rpm)	300	300	300	300
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	1	1	1	1
Akım (A)	0.02	0.02	0.02	0.02
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	101.7	101.7	101.7	101.7
Çıkış Konsantrasyonu (mg/L)	7.124	1.8509	1.963	0.916
Başlangıç Absorbans	1.295	1.295	1.295	1.295
Çıkış Absorbans	0.0907	0.0236	0.0250	0.0117
Çıkış İletkenlik (mS/cm)	0.58	1.06	1.75	2.04
Voltaj (V)	1.30	1.10	0.90	0.85
Başlangıç pH	5.10	5.10	5.10	5.10
Son pH	6.71	6.77	7.11	6.56
Toplam Çözünme (g)	0.3519	0.3628	0.3534	0.3539
Enerji Tüketimi (kWh/m ³)	1.20x10 ⁻²	1.08x10 ⁻²	8.33x10 ⁻³	7.87x10 ⁻³
Faraday (F/m ³)	0.3455	0.3455	0.3455	0.3455
Renk Giderim Verimi (%)	93.00	98.18	98.07	99.10
Toplam Maliyet (€/m ³)	0.8073	0.8321	0.8105	0.8116

Elektrokimyasal prosesler için çözeltinin iletkenliği önemli bir faktördür. Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerin iletkenliği elektrolit çözeltisinin tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Oldukça yüksek iletkenlik, yüksek çözünürlük, düşük klorür maliyeti ve aktif klorun güçlü oksitleme özellikleri nedeniyle destekleyici elektrolit ve elektrokimyasal prosesler için klorür reaktantının bir kaynağı olarak genellikle NaCl ilave edilmektedir (Kim et al., 2002). Klorür iyonlarının ortamda bulunan HCO_3^- , SO_4^{2-} gibi anyonların olumsuz etkilerini önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Karbonat ve sülfat iyonları elektrot yüzeyinde izole bir tabaka oluşturacak şekilde Ca^{2+} veya Mg^{2+} iyonlarının çökmesine neden olmaktadır. Oluşan bu tabaka elektrotlar arası potansiyeli oldukça artırmakta ve akım veriminde düşüş gözlenmektedir. Sulu çözeltilerin gideriminde elektrokoagülasyon prosesinin normal bir şekilde yürütülebilmesi için ortamda bulunan anyonların %20'sinin klorür iyonunun olması önerilmektedir. Ayrıca NaCl ilavesi iletkenliği artırdığı için güç tüketimini azaltmaktadır (Chen, 2004). Vlyssides ve arkadaşlarına göre çözelti içinde klorür iyonları bulunduğunda bu iyonların anodik deşarjından meydana gelen ürünler Cl_2 ve OCl^- dir. OCl^- kendi başına atıksudaki organik molekülleri oksitleme kabiliyetine sahip olan, güçlü bir oksidandır. Bu nedenle eklenen NaCl sadece iletkenliği artırmamakta aynı zamanda güçlü oksitleyicilerin oluşumuna da katkı sağlamaktadır.

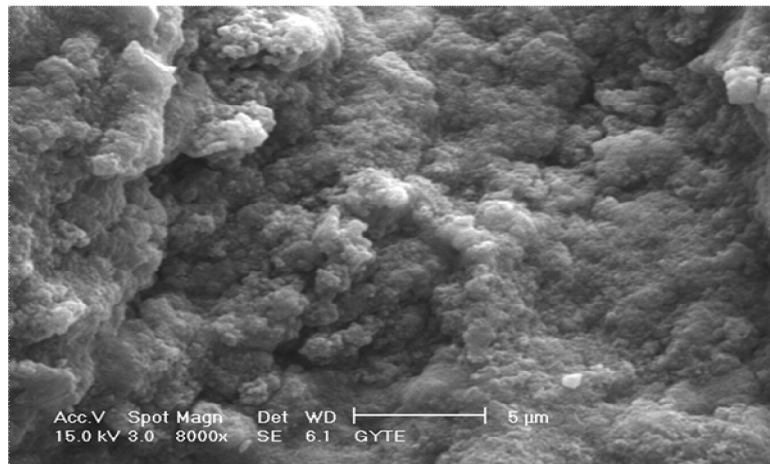
İletkenliğin artışıyla, renk giderim verimindeki artışın anottaki oksidasyonu kısmen arttırdığı/veya Cl^- iyonunun flok oluşturma yapısını güçlendirdiğinden adsorplama verimini arttırdığı düşünülmektedir. NaCl'ün fazlası alüminyum elektrotları korozyona maruz bırakıp fazlaca tüketilmesine sebep olduğundan dolayı NaCl miktarının sınırlı kullanılmasını gerektirmektedir (Merzouk et al., 2009). Bu nedenle optimum renk giderim verimi için iletkenlik değeri 1.0 mS/cm olarak belirlenmiştir (Bayramoğlu et al., 2004).

5.5. Anot Çamuru Karakterizasyonu

Elektrokoagülasyon prosesinde deney esnasında ilave kimyasal madde kullanılmadığından dolayı ikincil kirlilik problemleri görülmemiştir ve düşük maliyetli bir proses olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu proses sonucunda oluşan anot çamurunun adsorbent, dolgu, vb. olarak değerlendirilebilmesi EC prosesinin ekonomik açıdan sağladığı avantajlardan biri olarak son zamanlarda endüstride önem kazanmaktadır.

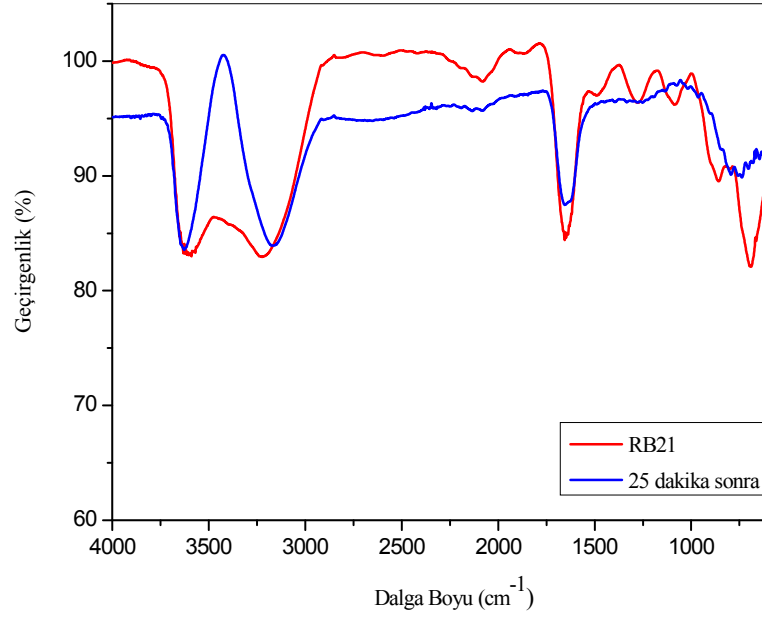
Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Elektroliz sonrasında reaktörde biriken çözelti ve çamur karışımı süzgeç kağıdı ile süzildikten sonra, 24 saat süreyle 105 °C derecede etüvde kurutulmuştur. Kurutulan maddenin (anot çamuru) yüzey karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yüzey morfolojisi incelenmiştir. Alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyon prosesiyle elde edilen anot çamurunun SEM sonuçları Şekil 5.6' da gösterilmektedir.

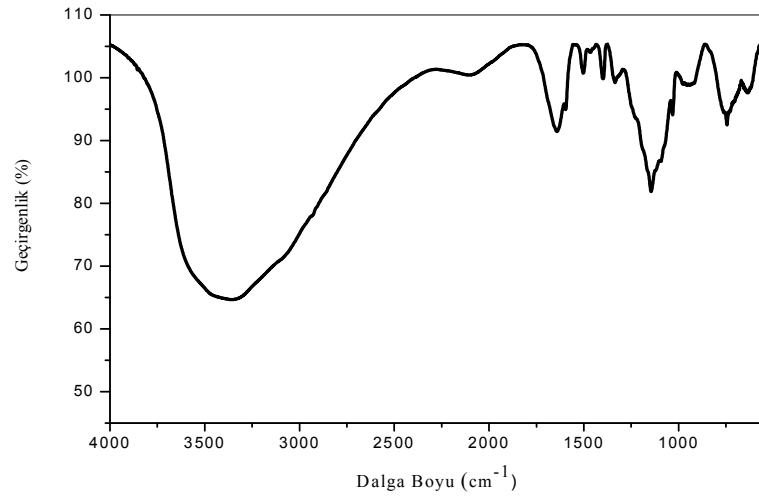


Şekil 5.6. EC Sonrası Kurutulan Anot Çamurunun SEM Görüntüsü

Anot çamurunun kısmen poroz bir yapıya sahip olduğu Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.7. RB21 Boyarmaddesinin Doğal ve Deney Sonrası IR Spektrumu



Şekil 5.8. Anot Çamuru IR Spektrumu

Kasyonik bir boyarmadde olan RB21'in EC öncesi ve sonrası IR spektrumları Şekil 5.7. ve Şekil 5.8. de görülmektedir. Spektrum incelendiğinde 1605 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} ve 1445 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon bantları aromatik halka C-C gerilme titreşimlerinden gelmektedir. $1350\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ C-H eğilme, 1600 cm^{-1} fenil grubu, 2850 cm^{-1} C-H gerilme, 2900 cm^{-1} C-H eğilme, 3200 cm^{-1} 'dekiler N-H gerilim pikleridir. Anot çamurunda yaklaşık 3480 cm^{-1} 'de -O-H bandı görülmektedir. 1485 cm^{-1} 'de -C=C bandı, 1180 cm^{-1} ile 1120 cm^{-1} de C-O bandı ve -O-H eğilme bandı görülmektedir.

5.6. Elektrokoagülasyon Kinetiği

EC ile RB21 boyarmaddesinin gideriminden elde edilen deneysel veriler birinci derece ve yalancı birinci derece kinetik modellere uygulanmıştır (Çizelge 5.8).

Birinci Dereceden Reaksiyon Hız Eşitliği

$$\ln(C_B) = k.t \quad (5.9)$$

C_B herhangi bir t anındaki boyarmadde konsantrasyonunu, I (kayma değeri) ve k_1 ise reaksiyon hız sabitini gösterir.

Yalancı Birinci Dereceden Reaksiyon Hız Eşitliği

$$\ln (C_0/C_G) = k_1 t \quad (5.10)$$

C_G herhangi bir t anındaki giderilen boyarmadde konsantrasyonunu gösterir.

Çizelge 5.8. RB21 Boyarmaddesinin EC ile Gideriminden Çıkarılan Kinetik Modeller

Parametre	1. Dereceden Kinetik Model			1. Dereceden Yalancı Kinetik Model		
	k_1	r^2	I	k_1	r^2	I
pH						
4.0	0.219	0.976	4.774	0.091	0.662	1.373
5.1	0.189	0.956	4.764	0.102	0.672	1.560
7.0	0.159	0.973	4.714	0.109	0.659	1.675
9.0	0.133	0.978	4.680	0.115	0.644	1.818
İletkenlik (mS/cm)						
0.5	0.099	0.967	4.687	0.133	0.791	2.197
1.0	0.120	0.967	4.685	0.117	0.773	1.880
1.5	0.156	0.964	4.721	0.104	0.752	1.633
2.0	0.219	0.976	4.774	0.091	0.662	1.372
AY (A/m²)						
0.5	0.153	0.969	4.687	0.117	0.646	1.811
1.0	0.189	0.956	4.685	0.091	0.662	1.373
2.5	0.277	0.951	4.721	0.072	0.695	1.070
5.0	0.360	0.961	4.774	0.052	0.646	0.758
C₀ (mg/L)						
50	0.282	0.961	4.155	0.139	0.803	1.444
100	0.189	0.956	4.764	0.156	0.799	1.671
150	0.162	0.991	5.009	0.181	0.798	2.096
200	0.134	0.983	5.359	0.217	0.819	2.620

Çizelge 5.8’ de verilen korelasyon sabiti (r^2) değerlerinden de görüleceği üzere 1 değerine en yakın değer birinci dereceden kinetik modeline uygun düşmüştür.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Alüminyum elektrotların kullanıldığı bu çalışmada RB21 boyarmaddesinin sulu ortamdan EC yöntemi kullanılarak giderimi incelendi. Renk giderim verimini hesaplamak için, deney esnasında belli aralıklarla alınan numunelerin absorbans değerleri ölçüldü. Bu absorbans değerleri, başlangıç ve bitiş konsantrasyonu bilinen çözeltilerin konsantrasyon-kalibrasyon grafiğinde yerine konularak konsantrasyonları bulundu. Buradan başlangıç konsantrasyonu ve işlem sonrası konsantrasyonu bilinen numunelerin renk giderim yüzdeleri hesaplandı.

EC prosesinde RB21 renk giderimi üzerine etki eden pH, başlangıç konsantrasyonu, iletkenlik, akım yoğunluğu ve zaman gibi parametreler için optimum değerler belirlendi. Renk giderim veriminin zamanla arttığı gözlemlendi. Bütün pH değerlerinde 20 dakika sonunda RB21 renk giderim verimi yaklaşık %95 bulundu. Boyarmadde gideriminde pH' ın fazla etkili olmaması nedeniyle optimum pH 5.10 olarak belirlendi. 50-200 mg/L konsantrasyon aralığında RB21 çözeltilerinde renk giderim verimi % 99.6-88.2 arasında değişti. Genel bir ifadeyle sabit EC şartlarında renk giderim verimi boyarmadde konsantrasyonu arttıkça düşmektedir. Boyarmadde konsantrasyonu arttırıldığı zaman boyarmaddenin koagülasyonu için gerekli koagülant türlerinin miktarı da arttırılmalıdır. İletkenlik 0.5-2.0 mS/cm değerlerinde çalışıldı ve RB21 renk giderim verimi %93.0-99.1 arasında değişti. Elektrokoagülasyona yardımcı olması amacıyla NaCl ilavesi renk giderim verimini arttırıcı bir etki yapmıştır. Akım yoğunluğu 0.5-5.0 A/m² değerlerinde çalışıldı ve renk giderim verimi %96.8-99.4 arasında değişti. Akım yoğunluğu arttırıldığında elektrotlarda çözünme artmaktadır. Renk giderim verimliliği ve işletim maliyetleri dikkate alındığında akım yoğunluğunda optimum değer 1.0 A/m² alınmıştır.

Deneylerde anot çamur miktarının fazla olmadığı tespit edildi. EC prosesi basit ekipmana sahip olması, kısa bekletme süresi, ilave koagülasyon kimyasallarına gereksinim duyulmaması, oluşan çamur miktarının az olması, uygulama kolaylığı ve ekonomik özellikleri sebebiyle bu konudaki araştırmalar için önem kazanmıştır. Bu

teknik farklı türdeki endüstriyel atıksuların gideriminde başarılı olduğundan dolayı yaygın kullanım alanına sahiptir.

Bu proje kapsamında RB21 boyarmadde formülünde merkezde bulunan bakır iyonunun EC prosesi ile metal konsantrasyonundaki zamanla olan değişmelerin atomik absorpsiyon spektroskopisi ve anot çamurunun X ışınları fotoelektron spektroskopisi ile yapılacak ayrı bir çalışmada incelenmesi anot çamuru kompozisyonu ve bu iyonun kompleks yapı üzerindeki etkileri ve atık maddenin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde yol gösterici olacaktır.

Alüminyum elektrotların kullanıldığı EC düzeneği ile RB21 boyarmaddesi içeren sentetik atıksulardan renk gideriminde iyi sonuçlar elde edildi. EC yöntemi ile hızlı ve başarılı bir renk giderimi gerçekleştirildi.

Farklı türdeki boyalar ve farklı özellikteki tekstil atıksuları için elektrokoagülasyon araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Arıcı, Y., 2000, Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yük. Lis. Tezi, İTÜ Çevre Müh., İstanbul.
- [2] Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Vardar, B., Tünay, O., 2009, *Electrocoagulation of simulated reactive dyebath effluent with aluminum and stainless steel electrodes.*, J. Hazard. Mater., 164, 1586–1594.
- [3] Ayhan Şengil, İ., Özacar, M., 2009, *The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes.*, J. Hazard. Mater., 161, 1369–1376.
- [4] Başer ve İnanıcı, 1990, Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- [5] Başbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., 1998, Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, 1. Atıksu Sempozyumu, S. 82-86, Kayseri.
- [6] Bayramoğlu, M., Kobyay, M., Can, O.T., Sözbir, M., 2004, *Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater*, Sep. Purif. Technol., 37, 117–125.
- [7] Bayramoğlu, M., Eyvaz, M., Kobyay, M., 2007, *Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation economical evaluation.*, Chem. Eng. Journal, 128, 155–161.
- [8] Can, O.T., 2002, Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Atıksu ve Boyaların Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Yük. Lis. Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Müh. Anabilimdalı, Gebze Kocaeli.

- [9] Can, O.T., Kobya, M., Demirbaş, E., Bayramoglu, M., 2006, *Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation.*, Chemosphere, 62, 181–187.
- [10] Chen, G., 2004, *Electrochemical technologies in wastewater treatment.*, Sep. Purif. Technol., 38, 11–41.
- [11] Chen, X., Chen, G. and Yue, P.L., 2000, *Seperation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation*, Sep. Purif. Technol., 19, 65–76.
- [12] Cooper, P., 1995, *Colour in Dyehouse Effluent*, Technical Executive, Courtaulds Textiles., Nottingham.
- [13] Çiftçi, Ç., 2007, *Metal Kesme Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon ile Arıtımı*, Yük. Lis. Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.
- [14] Daneshvar, N., Oledegaragoze, A., Djafarzadeh, N., 2006, *Decolorazation of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters*, J. Hazard. Mater., 129, 116-122.
- [15] Daneshvar N., Ashassi-Sorkhabi, H., Tizpar. A., 2003, *Decolorization of orange II by electrocoagulation method.*, Sep. Purif. Technol., 31, 153-162.
- [16] Daneshvar N., Khataee, A.R., Amani Ghadim, A.R., Rasoulifard, M.H., 2007, *Decolarization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evauation of specific electrical energy consumption (SEEC).* J. Hazard. Mater., 148, 566-572.
- [17] Demirbaş, E., Nas M.S., 2009, *Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite.*, Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Desalination, 243, 8–21

- [18] Do, J. -S., Chen, M.-L., 1994, *Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation.*, Journal of Applied Electrochemistry., 24, 785-790.
- [19] Eyvaz, M., 2006, Farklı Demir ve Alüminyum Elektrot Bağlantıları ile Tekstil Atıksularının Elektrokoagülasyonu, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yük. Lis. Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.
- [20] Göknıl, H., Toröz, İ., ve Çimsit, Y., 1984, Tekstil endüstrisi atıksularında kontrol ve kısıtlama esasları projesi, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü.
- [21] Gürses A., Doğar, Y. M., 2002, *Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables.*, Waste Management, 22: 491-499.
- [22] Khemis, M. Leclerc, J.P., Tanguy, G., Valentin, G., Lapique, F., 2006, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: *Experimental investigations and an overall interpretation model.*, Chem. Eng. Sci., 61, 3602-3609.
- [23] Kobya, M., Romanov, A., Dimoglo, A., Aydınar, C., 2001, Atıksulardaki Kolloidal Partiküllerin Elektroflotokoagülasyonla Giderimi, Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, 11, 25-31.
- [24] Kobya, M., Demirbaş, E., Can, O.T., Bayramoğlu, M., 2006, *Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation.*, J. Hazard. Mater., 132, 183-188.
- [25] Kobya, M., Çiftçi, C., Bayramoğlu, M., Şensoy M.T., 2008, *Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation.*, Sep. Purif. Technol., 60, 285-291.
- [26] Kobya, M., Şentürk, E., Bayramoğlu, M., *Treatment of poultry slaughterhouse waste waters by electrocoagulation.*, 2006, J. Hazard. Mater., 133, 172-176.

- [27] Kobyas, M., Can, O.T., Bayramoğlu, M., 2003, *Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes.*, J. Hazard. Mater., 100, 163-178.
- [28] Kobyas, M., Demirbaş, E., Akyol, A., 2009, *Electrochemical treatment and operating cost analysis of textile wastewater using sacrificial iron electrodes.*, Water Sci. Techno., 60, 2261-2270.
- [29] Kobyas, M., Demirbaş, E., Dedelia, A., Sensoya, M.T., 2010, *Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes.*, J. Hazard. Mater., 173, 326–334.
- [30] Kobyas, M., Delipinar, S., 2008, *Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation.*, J. Hazard. Mater., 154, 1133-1140.
- [31] Kobyas, M., Hiz, H., Şentürk, E., Aydiner, C., Demirbaş, E., 2006, *Treatment of Potato Chips Manufacturing Wastewater by Electrocoagulation.*, Desalination, 190, 201–211.
- [32] Kuan W.H., Hu C.Y., Chiang M.C., 2009, *Treatment of As(V) and As(III) by electrocoagulation using Al and Fe electrode.*, Wat. Sci. Technol., 60, 1341-1346.
- [33] Liakou, S., Pavlou, S. and Lyberatos, G., 1997, *Ozonation of azo dyes.*, Water Sci. Techno., 35, 279-286.
- [34] Lin, S.H., Peng, C.F., 1994, *Treatment of textile wastewater by electrochemical method.*, Water Res., 28, 277-282
- [35] Lin, S.H., Chen, M.L., 1997, *Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse.*, Water Res., 31, 868-876.

- [36] Maldonado-Reyes A, Montero-Ocampo C., Solorza-Feria O., 2007, *Remediation of drinking water contaminated with arsenic by the electro-removal process using different metal electrodes.*, J. Environ. Monitor., 9, 1241-1247.
- [37] Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Pagga, J.R., Cocke, D.L., 2001, Electrocoagulation (EC)- Science and Applications, J. Hazard. Mater., 84, 29-41.
- [38] Mollah, M.Y.A., 2004, *Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes.*, J. Hazard. Mater., 109, 165–171.
- [39] Merzouk, B., 2009, *Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process.*, Chem. Eng. Journal., 149, 207–214.
- [40] Romanov, A., Kobya, M., Dimoğlu, A., 2000, Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp. İstanbul, 67-74.
- [41] Orkun, M., Kuleyin, A., 2007, Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Kristal Viyole Boyarmaddesinin Gideriminin İncelenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi.
- [42] Ölmez, T., 1999, Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] Özcan, Y., Ulusoy, E., 1984, Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayın Evi Matbaası, İstanbul.
- [44] Özgürses T., 2003, Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Reaktif Boya Çözeltilerinin Arıtımı, Yük. Lis. Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.

- [45] Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B., Nuyut, T., 2010, *Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent.*, J. Environmental Management., 91, 918–926.
- [46] Pletcher, D., Walsh, FC., 1990, Industrial Electrochemistry, The University Press, Cambridge.
- [47] Rajeshwar, K., Ibanez, JG., Swai, GM., 1994, Electrochemistry and the environment. J. App. Electrochemistry, 24, 1077-91.
- [48] Salim Zodi, Jean-Pierre Leclerc., 2009, Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: *Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics.*, Sep. Purif. Technol., 69, 29–36.
- [49] Scott K., 1995, Electrochemical Processes of Clean Technology, The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge.
- [50] Seventekin, 1988, Boyar Madde Kimyasına Giriş, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, Bornova-İzmir.
- [51] Takımcı, F., 1996, Azo Boyası İçeren Tekstil Atıksuyunun Anaerobik Olarak Arıtılması ve Renk Giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul.
- [52] Tünay, O., 1996, Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul.
- [53] Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. and Eremektar, G., 1996, *Color removal from textile wastewater.*, Wat. Sci. Techno., 34, 9-16.
- [54] Türkoğlu, G., 2007, Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yük. Lis. Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, İstanbul.

[55] Uygun R., 2003, Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Yük. Lis. Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.

[56] Vik et al., 1984, *Electrocoagulation of potable water.*, Water Res., 18, 1355-1360.

[57] Yakartepe, 1993, T.K.A.M. Tekstil Ansiklopedisi, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Düzce’de doğdu. İlköğrenimini Soğukpınar İlkokulunda, ortaöğrenimini Atatürk Ortaokulunda ve lise öğrenimini Düzce Lisesinde yaptı. 1998 yılında Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 2002 yılında tamamladı. Halen özel bir firmada ürün sorumlusu olarak çalışmaktadır.