İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİ İLE
SULU ÇÖZELTİDEN BOYARMADDE GİDERİMİ

Özlem KOCA

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2005

İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİDEN BOYARMADDE GİDERİMİ

Özlem Koca

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Neşe Öztürk

Temmuz 2005

ÖZLEM KOCA'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "İyon Değişimi Yöntemi ile Sulu Çözeltiden Boyarmadde Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye :

Üye :

Üye :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden Remazol Black B azo-reaktif boyarmaddesinin giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla iyon değiştirici reçine olarak anyonik formdaki Dowex 2x8 kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, başlangıç derişimi, sıcaklık, pH ve reçine dozu parametrelerinin Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kinetik çalışma sonuçlarından yararlanılarak iyon değişimi işlergesinin sözde ikinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. İzoterm çalışmalarında ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiş ve Langmuir izoterminin Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B azo-reaktif boyarmaddesinin giderimi için uygun olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER

İyon değişimi, Dowex 2x8, Boyarmadde, Remazol Black B

SUMMARY

In this study, removal of azo-reactive dyestuff Remazol Black B from aqueous solution by ion exchange was investigated. For this purpose, Dowex 2x8 was used as anion exchange resin. During the experimental part of this study, the effect of initial concentration, temperature, pH and resin dosage parameters on removal of Remazol Black B were observed. As a result of the kinetic studies, ion exchange data conforms to the second degree kinetic model. In isotherm studies, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied and it was determined that the experimental data conformed to the Langmuir isotherm for removal of Remazol Black B azo-reactive dyestuff by Dowex 2x8.

KEY WORDS

Ion Exchange, Dowex 2x8, Dyestuff, Remazol Black B

TEŞEKKÜR

Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada danışmanlığımı üstlenerek beni yönlendiren, yakın ilgi, anlayış ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr.Neşe Öztürk'e,

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımını gördüğüm Araştırma Görevlileri T.Ennil BEKTAŞ ve Dilek ANGIN'a,

Araştırmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sönmez ASF çalışanlarından Aydan ULUN, Caner ÇAKIROĞLU ve Gökşin ENKİ'ye,

Tezimin yazım aşamasında yardımını esirgemeyen sevgili kardeşim Gizem KOCA'ya,

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımını esirgemeyen, her an yanımda olan sevgili eşime,

Ayrıca, eğitim hayatım boyunca her türlü fedakarlığı gösteren, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **iv**

SUMMARY ..... **v**

TEŞEKKÜR ..... **vi**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xii**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiv**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. TEKSTİL ELYAFI VE BOYARMADDELERİN GENEL ÖZELLİKLERİ **3**

2.1. Tekstil Elyafının Sınıflandırılması 3

2.1.1. Doğal elyaf 3

2.1.1.1. Bitkisel elyaf 3

2.1.1.2. Hayvansal elyaf 3

2.1.1.3. Doğal anorganik elyaf 4

2.1.2. Kimyasal (insan yapısı) elyaf 4

2.1.2.1. Rejenere elyaf 4

2.1.2.2. Sentetik elyaf 4

2.1.2.3. Anorganik elyaf 5

2.2. Tekstil Elyafının Renklendirilmesi 5

2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması 6

2.3.1. Boyarmaddelerin elde edilişlerine göre sınıflandırılması 6

2.3.1.1. Doğal boyarmaddeler 6

2.3.1.2. Sentetik boyarmaddeler 8

2.3.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması 9

2.3.2.1. Azo boyarmaddeler 10

2.3.2.2. Aminoketon ve hidroksiketon boyarmaddeler 11

2.3.2.3. Antrakinon boyarmaddeler 11

2.3.2.4. Metin boyarmaddeler 12

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.3.2.5. Nitro boyarmaddeler 12
2.3.2.6. Oksazin boyarmaddeler 12
2.3.2.7. Onyum boyarmaddeler 12
2.3.2.8. Anilin boyarmaddeleri 13
2.3.2.9. Ftalosiyanin boyarmaddeler 13
2.3.2.10. Kinolin boyarmaddeler 13
2.3.2.11. Ksanten boyarmaddeler 13
2.3.3. Boyarmaddelerin boyama (uygulama)özelliklerine göre sınıflandırılması 13
2.3.3.1. Reaktif boyarmaddeler 14
2.3.3.2. Direkt boyarmaddeler 17
2.3.3.3 Küp boyarmaddeler 17
2.3.3.4. Küp löyko boyarmaddeler 18
2.3.3.5. Kükürt boyarmaddeler 18
2.3.3.6. İndigo boyarmaddeleri 18
2.3.3.7. Pigment boyarmaddeler 18
2.3.3.8. Flouresan boyarmaddeler 19
2.3.3.9. İnkişaf boyarmaddeleri 19
2.3.3.10. Asit boyarmaddeler 19
2.3.3.11. Metal kompleks boyarmaddeler 19
2.3.3.12. Kromlama boyarmaddeleri 20
2.3.3.13. Mordan boyarmaddeleri 20
2.3.3.14. Dispersiyon boyarmaddeleri 20
2.3.3.15. Bazik boyarmaddeler 21
2.3.3.16. Oksidasyon boyarmaddeler 21

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE SU TÜKETİMİ VE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARI 22

3.1. Tekstil Terbiye İşletmelerinde Su tüketimi 22
3.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Genel Özellikleri 23

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Arıtım Yöntemleri 25
3.3.1. Süzme..... 25
3.3.2. Çökelme 25
3.3.3. Kimyasal Çöktürme 27
3.3.4.Biyolojik arıtım..... 27
3.3.4. Adsorpsiyon ve iyon değişimi 28

4. İYON DEĞİŞİMİ..... 29
4.1. İyon Değişiminin Tarihçesi 29
4.2. İyon Değişimi Süreci 30
4.3. İyon Değişim İşlemleri 31
4.3.1. Kesikli iyon değişimi 31
4.3.2. Kolonda iyon değişimi..... 31
4.4. İyon Değiştirici Reçinelerin Kimyasal Yapısı Ve Özellikleri 31
4.5. İyon Değişimine Etki Eden Faktörler 34
4.6. İyon Değişimi Süreçlerinin Sağlık Yönünden İncelenmesi..... 34
4.7. İyon Değiştirici Reçinelerin Rejenerasyonu 35
4.8. İyon Değişimi Dengesi 35
4.9. İyon Değişimi Dinamikleri 38

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 40
5.1. Kullanılan Malzemeler 40
5.1.1. Kullanılan boyarmaddenin genel özellikleri..... 40
5.1.2. Kullanılan reçinenin genel özellikleri..... 41
5.2. Deneylerin Yapılışı..... 42
5.3. Maksimum Absorbansın Belirlenmesi..... 42
5.4. Remazol Black B Boyarmaddesi İçin Çalışma Doğrusunun Hazırlanması..... 43
5.5. Kinetik Çalışmalar ve Başlangıç Derişiminin Boyarmadde Giderimine Etkisinin Belirlenmesi..... 43

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.6. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi 43
5.7. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine pH Değerinin Etkisinin Belirlenmesi 44
5.8. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Reçine Dozunun Etkisinin Belirlenmesi..... 44

6. DENEYSEL BULGULAR 45
6.1. Maksimum Absorbansın Belirlenmesi İle İlgili Bulgular..... 45
6.2. Çalışma Doğrusunun Hazırlanması 47
6.3. Kinetik Çalışma Bulguları 48
6.4. İyon Değişimi Dinamikleri ile İlgili bulgular 53
6.5. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi İle İlgili Bulgular..... 55
6.6. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi 57
6.7. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine pH Değerinin Etkisinin Belirlenmesi 58
6.8. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Reçine Dozunun Etkisinin Belirlenmesi İle İlgili Bulgular 60
6.9. Adsorpsiyon İzotemleri Ve Elde Edilen Bulgular 61

7. BULGULARIN TARTIŞILMASI..... 64

8. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 66

EK AÇIKLAMALAR-A 68

EK AÇIKLAMALAR-B..... 69

EK AÇIKLAMALAR-C 72

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

KAYNAKLAR DİZİNİ 79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

4.1. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı 15

5.1. Remazol Black B boyarmaddesinin kimyasal yapısı 41

5.2. Dowex 2x8 reçinesinin kimyasal yapısı 42

6.1. Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu 47

6.2. 10 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde çözeltide kalan boyarmadde derişiminin zamana bağlı değişimi 50

6.3. 10 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde boyarmadde gideriminin (%) zamana bağlı değişimi 51

6.4. 25 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde çözeltide kalan boyarmadde derişiminin zamana bağlı değişimi 51

6.5. 25 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde boyarmadde gideriminin (%) zamana bağlıdeğişimi 52

6.6. 50 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde çözeltide kalan boyarmadde derişiminin zamana bağlı değişimi 52

6.7. 50 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde boyarmadde gideriminin (%) zamana bağlı değişimi 53

6.8 Dowex 2x8 için sözde birinci mertebe kinetik model 54

6.9. Dowex 2x8 için sözde ikinci mertebe kinetik model 55

6.10. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında çözeltide kalan boyarmadde derişimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi 56

6.11. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında boyarmadde giderimi (%) üzerine başlangıç derişiminin etkisi 56

6.12. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında çözeltide kalan boyarmadde derişimi üzerine sıcaklığın etkisi 57

6.13. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında boyarmadde giderimi (%) üzerine sıcaklığın etkisi 58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.14. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında çözeltide kalan boyarmadde derişimi üzerine pH değerinin etkisi.....59

6.15. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında boyarmadde giderimi (%) üzerine pH değerinin etkisi.....59

6.16. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında çözeltide kalan boyarmadde derişimi üzerine reçine dozunun etkisi 60

6.17. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında boyarmadde giderimi (%) üzerine reçine dozunun etkisi.....61

6.18. Langmuir izotermi.....62

6.19. Freundlich izotermi 63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1 Pamuklu tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi 22

3.2 Yünlü tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi 23

3.3. Diğer tekstil işletmelerinde su tüketimi 23

5.1. Remazol Black B boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 40

5.2. Dowex 2x8 reçinesinin genel özellikleri 41

6.1. Remazol Black B boyarmaddesi için 575-605 nm aralığında 5'er nm aralıklarla spektrofotometre tarama bulguları.....46

6.2. Remazol Black B boyarmaddesi için 596-605 nm aralığında 1'er nm aralıklarla spektrofotometre tarama bulguları.....46

6.3. Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu bulguları 47

6.4. 10 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile giderimi için kinetik çalışma bulguları 48

6.5. 25 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile giderimi için kinetik çalışma bulguları 49

6.6. 50 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile giderimi için kinetik çalışma bulguları 50

6.7. Dowex 2x8 için kinetik model verileri 54

6.8. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi.....55

6.9. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi 57

6.10. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine pH değerinin etkisi 58

6.11. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine reçine dozunun etkisi 60

6.12. Langmuir izotermi verileri.....61

6.13. Freundlich izotermi verileri 62

6.14. Dowex 2x8 için Langmuir sabitleri, Freundlich sabitleri ve ayırma faktörleri 63

B.1. Kullanımı yasaklanan boyarmadde listesi.....69

C.1. Kullanımı yasaklanan aminler.....73

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

C.2. İthali yasaklanan boyarmaddeler.....74
C.3. İç piyasaya arzı genelge hükümlerine tabi olan deri, tekstil ve konfeksiyon ürünleri.....77

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çağımızda insanlığı tehdit eden en önemli unsurlardan biri çevre kirlenmesidir. Çevre kirlenmesi, daha çok sanayileşmekte olan ülkelerin problemidir. Çünkü, sanayisi olmayan ülkelerde sadece tabiatın kendi kendine arıtabildiği evsel atıklar mevcut iken teknolojik olarak gelişmiş ülkelerde ise atıklar en uygun teknolojiler kullanılarak kaynağında yani tesis içinde en aza indirilmekte ya da arıtıldıktan sonra yetkili birimler tarafından dikkatli bir şekilde kontrol edilerek koruma altına alınmakta ya da bertaraf edilmektedir. Sanayileşmekte olan ülkeler ise, daha çok kazanç ve daha çok tüketim isteğiyle hem eski teknolojileri kullanmakta hem de sanayileşmiş ülkelerin pahalı iş gücü gerektiriyor diye kapattığı fabrikaları kendi toprakları içine taşımaktadır. Ülkemizde bir övünç kaynağı olarak andığımız tekstil endüstrisinin çevresel etkileri göz önüne alınmadan plansız ve kontrolsüz olarak belirli merkezlerde toplanması buna bir örnektir.

Gelişen sanayinin, çevre kirlenmesi kapsamında oluşturduğu en önemli sorunlardan birisi de su kirliliğidir. Sanayi ürünlerinin atıkları ve bazı sanayi kuruluşlarının bıraktıkları sıvı atıklar doğrudan suyun kirlenmesine neden olmaktadır.

Su ekosistemlerini kirleten endüstriyel kimyasal maddeler arasında boyarmaddelerin payı büyüktür. Bu miktarın yüksek kısmı tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi ve boyarmadde kullanan diğer endüstrilerin atıksularının alıcı ortamlara boşaltılması sucul yaşam için büyük tehlike oluşturur. Atıksulardaki boyarmaddeler suyun estetik görüntüsünü bozarlar. Boyarmadde içeren atıksular, uygun ve yeterli miktarda arıtılmadıkları sürece, ışık geçişini engelleyerek fotosentez aktivitesini etkilerler ve içerdikleri metal ve klor iyonları sebebiyle sudaki yaşam için öldürücü etkiye sahiptirler. Özellikle reaktif-azo boyarmaddeler, yüksek kanserojenik etkiye sahip aromatik aminler içerdiklerinden ekosistemlere çok zarar verirler.

Boyarmaddeler suya sadece kirlilik katmakla katmazlar, çok karmaşık kimyasal yapıda olmaları sebebiyle, biyolojik olarak indirgenemedikleri için giderimleri de oldukça zordur.

Reaktif boyarmaddeler, tekstil endüstrisinde en çok kullanılan aynı zamanda giderimi en zor olan boyarmaddelerdir.

Bu çalışmanın amacı, azo-reaktif boyarmaddeler arasında en fazla tüketilenlerden biri olan Reaktif Black B boyarmaddesinin, iyon değişimi süreci ile gideriminin etkinliğinin araştırılmasıdır. Çalışmalarda, laboratuvar ortamında hazırlanan çeşitli derişimlerdeki Remazol Black B çözeltileri kullanılmıştır. Kesikli olarak yürütülen deneylerde iyon değiştirici reçine olarak Dowex 2x8 kullanılarak, iyon değişimi yöntemiyle boyarmadde giderimine başlangıç derişimi, pH, sıcaklık ve reçine miktarının etkileri incelenmiş, iyon değişimi izotermleri çizilmiş ve iyon değişimi işlergesi belirlenmiştir. Bu metod ile boyarmaddenin başarılı bir şekilde giderilebileceği gözlenmiştir.

2. TEKSTİL ELYAFI VE BOYARMADDELERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Tekstil sözcüğü, çevreye uyum sağlamak için kullandığımız her türlü kumaş ve malzemenin hammaddesi olan elyafın, elde edilmesinden, tüketicinin istediği özelliklere sahip bir mamul madde halini alıncaya kadar geçirdiği aşamalarla ilgili bir terimdir. Lif sözcüğünün çoğulu olan elyaf kelimesi ise tüm tekstil hammaddeleri için kullanılır.

Uzama ve kopma dayanımı ile bükülme ve birbiri üzerine yapışma yeteneği olan uzun ince iplik ya da lifçiklere ise lif ya da elyaf denir. Bunların boyu enine göre çok uzundur. Renkli ya da renksiz olabilirler. Bir tekstil elyafının ticari bakımdan değerli olabilmesi için, esneklik, sağlamlık, yumuşaklık, nem çekme, kolay boyanabilme gibi özelliklere sahip olması gerekir.

Bir tekstil malzemesinin elde edilmesi için yapılan tüm işlemlerde ana madde elyaftır. Bu nedenle öncelikle tekstilde kullanılan elyafları tanımak gerekmektedir.

2.1. Tekstil Elyafının Sınıflandırılması

Tekstil elyafı, özellikleri temel alınarak, elde edildiği kaynağa göre izleyen alt bölümlerde verildiği şekilde sınıflandırılır.

2.1.1. Doğal elyaf

Doğada lif olarak oluşabilen ve tekstilde kullanılan her türlü elyaf bu sınıfa girer.

2.1.1.1. Bitkisel elyaf

Bu tür lifler yapılarında %60-90 selüloz içerirler. Bu sebeple "selülozik elyaf" olarak da adlandırılırlar. Pamuk, keten, kenevir, jüt, rami bu gruba ait elyaflara örnek olarak verilebilir.

2.1.1.2. Hayvansal elyaf

Kimyasal olarak protein yapısında olduğundan protein elyafı olarak da isimlendirilirler. Hayvanlardan elde edilen yün, moher, kaşmir, alpaka, angora, deve tüyü, keçi kılı, ipek elyaf türleri bu sınıfa aittir.

2.1.1.3. Doğal anorganik elyaf

Doğada anorganik yapıda lifler halinde bulunan asbest bu sınıftandır. Asbest bir magnezyum silikat filizidir.

2.1.2. Kimyasal (insan yapısı) elyaf

Kimyasal ve fiziksel işlemler sonucunda doğal ya da sentetik polimer maddelerin elyaf haline getirilmesi ile elde edilirler. Kimyasal elyaflar üç sınıfta incelenirler.

2.1.2.1. Rejenere elyaf

Yapısal olarak lif olmaya uygun olan doğal yüksek molekül ağırlıklı polimerlerden kimyasal ve fiziksel işlemler sonucunda elde edilen elyaf türleridir.

Bu grubun ilk üyesi rejenere selülozik elyaf, "suni ipek" ya da "rayon" olarak da adlandırılır ve selülozun uygun çözücülerde çözülüp yeniden lif halinde çöktürülmesi ile elde edilir. Kullanılan çözücüye göre, rayonlar, viskoz ipeği, bakır ipeği gibi değişik isimler alabilir.

Bu grubun ikinci üyesi selüloz esterleri, selüloz asetat esterlerinin elyaf haline getirilmesi ile elde edilen elyaf türleridir. Selüloz asetat ve selüloz triasetat gibi çeşitleri vardır.

Rejenere protein elyafı grubun üçüncü üyesidir ve doğal kaynaklardan elde edilen proteinlerin, uygun çözücülerde çözülüp, tekrar lif şeklinde çöktürülmesi ile elde edilirler.

Grubun son üyesi elastomer elyaf, doğal kauçuktan elde edilen lastiktir.

2.1.2.2. Sentetik elyaf

Basit kimyasal maddelerin sentetik olarak polimerleştirilmesi ve bunların lif haline getirilmesi ile elde edilen liflerdir. Kimyasal yapılarına göre üç gruba ayrılırlar. Bunlardan ilki olan poliolefin elyaf, olefin sınıfı hidrokarbonlar ve türevlerinin polimerlerinden elde edilen elyaf türüdür. İkinci grup olan polivinil elyaf, bileşiminde

vinil grubu ve türevlerini içeren polimerlerden oluşan lif türüdür ve üçüncü grup olan poliüretan elyaf, elastomerlerdir.

2.1.2.3. Anorganik elyaf

Her türlü metalden çekilmiş lif ile cam elyafı, kuvars elyafı anorganik yapıda ve yapay olarak elde edilen liflerdir (Başer, 1998)

2.2. Tekstil Elyafının Renklendirilmesi

Tekstiller çoğu zaman, kumaşa daha çekici bir görünüm ya da efekt vermek için renklendirilirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a).

Renklendirme işlemi genel olarak boyama ya da baskı ile gerçekleştirilir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a)

Tekstil materyallerini boyama ve baskı yoluyla renklendirme işleminde kullanılan organik moleküllere boyarmadde denir (Başer, 1998).

Tekstil boyacılığı çok eski yıllardan beri bilinmektedir ve gelişimi sırasında pek çok değişikliğe uğramıştır. Boyama sürecinin açıklanması için ilk hipotez, 1740-1741 yıllarında ortaya atılmıştır.

Bu hipotez, lifler üzerinde gözenekler olduğu ve boyarmadde parçacıklarının, yüksek sıcaklıklarda bu gözenekler içine yayındığı şeklinde idi. Boyama banyosu soğuduğunda bu gözeneklerin sıkışıp, boyarmaddenin geri yayınmasını önlediği düşünülmüştür. Ancak bu düşünce, farklı boyarmaddelerin, farklı liflere karşı, farklı davranışlarının nedenini çözümleyememiştir. Daha sonraki yıllarda, boyarmaddeler ve tekstil malzemelerinin yapıları hakkında edinilen bilgilerin ışığında, çeşitli teoriler ortaya atılmıştır (Başer, 1998).

Tüm tekstil lifleri, elyaf ekseni boyunca az ya da çok yönlenmiş ve lineer yapıda olan polimerlerden yapılmıştır. Bu polimer moleküllerde atomlar birbirlerine kovalent bağlarla bağlıdır ve moleküller; hidroksil, karboksil, nitril gibi fonksiyonel grupları taşırlar. Lif içindeki polimer zincirler, bazı kısımlarda çok düzgün düzenlenmiş ve maksimum yoğunluktadır. Bu bölgelere kristalin bölge denir. Daha az düzenli ve gevşek bölgeler de amorf bölge adını alır. Elyafın amorf bölgeleri, boyarmadde

moleküllerinin yayındığı bölgelerdir. Boyama işleminde önemli olan, boyarmadde moleküllerinin amorf bölgelerde bulunan boşluklara yayınması ve polimer zincire bağlanmasıdır. Bu bağlanma çeşitli şekillerde olabilir. Ancak değişik etkenler söz konusu olsa bile, boyarmadde molekülleri buradan koparılmaya karşı direnç göstermelidir (Başer, 1998).

Tekstil malzemesi, boyarmadde molekülleri lifin amorf bölgelerine yerleştiği zaman renklenir. Boyarmadde moleküllerinin lifin kristalin bölgeleri içine yayınması imkansızdır. Çünkü kristalin bölgelerdeki polimer moleküller arası boşluklar, boyarmadde moleküllerinin boyutlarına göre çok küçüktür (Başer, 1998).

Boyama işleminde boyarmaddenin elyafın amorf bölgelerine yayınması ve bu bölgelerde polimer moleküller ile bağlanması, boyarmadde molekülü ile polimerin yapısal özelliklerine sıkı sıkıya bağlıdır (Başer, 1998).

2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler, elde edilişlerine, kimyasal yapılarına ve boyama (uygulama) özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma şekilleri arasında çok az ilişki vardır. Kimyasal yapısı bakımından büyük bir grubu oluşturan azo boyarmaddeleri, boyama özelliklerine göre yapılan sınıflamada her grupta yer alır (Özcan, 1978).

2.3.1. Boyarmaddelerin elde edilişlerine göre sınıflandırılması

Pratikte, bugün kullanılan bütün boyarmaddeler sentez ürünleridir. Bununla birlikte bitkilerden ve hayvansal kaynaklardan türeyen boyarmaddeler de vardır. Buna göre, boyarmaddeler elde ediliş şekillerine göre ikiye ayrılırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.1.1. Doğal boyarmaddeler

1860 yılından sonra başlayan sentetik boyarmadde üretimine kadar, tekstilde tüm renklendirmeler doğal boyarmaddeler ile gerçekleştiriliyordu (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Doğal boyarmadde uygulamalarının ve araştırmalarının başlangıcı Çin ve Orta Asya'ya dayanmaktadır. Doğal boyarmaddeler, doğada mevcut bitkilerin, kök-gövde, yaprak, meyve ve meyve kabuklarının yapısında ya da hayvanların genelde kabuklu deniz böcekleri, salyangoz ve koşnil yapısında mevcut boyarmaddeler olarak tanımlanabilir. Bu tip boyarmaddeler artık çok miktarda kullanılmamakla birlikte, doğu ülkelerinde belirli bir oranda, halı boyacılığında ve dünyanın bir çok yerinde ulusal zanaatlarda kullanılmaktadır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Diğer taraftan, son yıllarda artan çevre bilinciyle doğal boyarmaddelere doğru bir yönelim de söz konusudur. Kimyasal maddelere karşı güvensizlik sonucu doğal boyarmaddelerle boyanmış, kısmen daha düşük renk haslıklarına sahip ve yüksek fiyatlı giysileri kabul eden alıcı kesimi de mevcuttur (Anonim, 2005).

Doğal boyarmaddeler hayvansal, bitkisel ve mineral kökenli olmak üzere kendi içerisinde üç ana grupta incelenir (Anonim, 2005).

Bu grubun ilk üyesi bitkisel boyarmaddelerdir. Başlıca bitkisel boyarmaddeler; fustik (sarı renk veren ağaç), sumak, cathechu ya da cutch (hint helvası otu), madder, henna, safran, logwool, indigo ve alizarin'dir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Bitkisel boyarmaddeler uygulama güçlükleri nedeniyle endüstriyel anlamda önem taşımamaktadırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Grubun ikinci üyesi olan hayvansal boyarmaddeler; kırmızı böceği, mürekkep balığı, laka, iskelet moru gibi balık ve küçük böcek türlerinden elde edilir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Üçüncü grup olan mineral boyarmaddeler çözünürlüğü olmayan anorganik pigmentlerin, doğal şekilde oluşumu ile elde edilen renklerdir. Madenler; Prusya mavisi, krom sarısı ve demir kahverengi gibi boyarmaddelerin kaynağını oluşturur. Bu boyarmaddeler birinci dünya savaşı sonuna kadar kullanılmış ve sonra yerini azo ve küp boyarmaddelere bırakmışlardır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.1.2. Sentetik boyarmaddeler

Sentetik boyarmaddeler, organik kimyasal hammaddelerden üretilmiş boyarmaddelerdir. İlk defa 1856 yılında kömür katranından üretilmiştir. Kömür katranından yapılmış sayısız boyarmadde bileşiği mevcuttur (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Sentetik boyarmaddelerin artarda geliştirilmesi sonucunda doğal boyarmaddeler anlamlarını yitirmişlerdir. Doğal boyarmaddelere karşın sentetik boyarmaddeler hazır petrokimyasal hammaddelere dayanarak uygun maliyetlerde üretilebilmiştir. Yüksek haslıklarda boyamalar, doğal boyarmaddelerle yapılan pahalı ve ayrıntılı boyama yöntemlerinin sadeleştirilmesini sağlamıştır (Anonim, 2005).

Sentetik boyarmaddeleri, boyarmaddenin kimyasal bileşenlerinin tipine ve uygulama metoduna göre dört gruba ayırmak mümkündür (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Bunlardan ilki anyonik fonksiyonel grup içeren boyarmaddelerdir. Bu grup boyarmaddeler sulu çözeltilerinde ayrışarak negatif yüklü renkli iyonlar verirler. Bu gruba ait boyarmaddeler;

- Asit boyarmaddeler
- Direkt boyarmaddeler
- Metal kompleks boyarmaddeleri
- Kromlama boyarmaddeleri
- Reaktif boyarmaddeler,
- Oksidasyon boyarmaddeleri'dir.

Selülozik ve yün elyafı anyonik boyarmaddeler ile boyanır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

İkinci grup, katyonik grup içeren boyarmaddelerdir. Bu grup boyarmaddeler sulu çözeltilerinde ayrışarak pozitif yüklü renkli iyon verirler. Bu tipteki tek yaygın boyarmadde çeşidi bazik boyarmaddelerdir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b). Poliakrilnitril elyafı katyonik boyarmaddeler ile boyanır.

Üçüncü grup ise aplikasyon öncesi kimyasal tepkime gerektiren boyarmaddelerdir. Küp, İnkişaf (Naftol) ve kükürt boyarmaddeleri gibi suda çözünmeyen ve elyafa afiniteli hale getirilmek ve elyafa fiksajı için özel kimyasal işlem gerektiren boyarmaddeler bu gruba aittir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Dördüncü grup ise özel renklendirici boyarmaddeler olarak adlandırılır. Dispersiyon, pigment, solvent boyarmaddeleri gibi kendilerine özgü boyama mekanizmaları olan boyarmaddelerdir. Örneğin dispersiyon boyarmaddeleri lif yapısı içinde çözünerek, pigment boyarmaddeler binder adı verilen bir bağlayıcı ile yapıştırılarak boyama sağlarlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Bir organik molekülün renkliliği ile kimyasal yapısı arasındaki ilişki hakkında, ilk sentetik boyarmaddenin elde edildiği 1856 yılından beri çalışılmaktadır. Günümüze kadar birçok kuram ortaya atılmış olup; bunlardan kromofor-oksokrom gruplar kuramı renklilik için halen geçerli sayılmaktadır (Başer, 1998).

Bugün kullanılan sentetik boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışıkları absorbe ederek aktifleşmeleri nedeniyle, bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. İnsan gözünün bunların rengini fark edebilmesi kromofor denilen ve aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonunu görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların moleküle bağlanması ile mümkündür (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu ya da elektronlardır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b). Kromofor gruplar, doymamış karakterde çift ya da üç bağlı organik radikallerdir (Başer, 1998).

Oksokrom, boyarmadde içinde rengi ve boyama özelliklerini etkileyen ve kromofor grubun çevresinde bulunan ikincil gruplardır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Boyarmaddeler renk verici gruplarına göre de belirli bir sınıflamaya tabi tutulurlar. Bu şekilde sınıflandırma aşağıdaki gibidir.

- Azo boyarmaddeler
- Aminoketon ve hidroksiketon boyarmaddeler
- Antrakinon boyarmaddeler
- Metin boyarmaddeler
- Nitro boyarmaddeler
- Oksazin boyarmaddeleri
- Onyum boyarmaddeleri
- Anilin boyarmaddeleri
- Ftalosiyanin boyarmaddeler
- Kinolin boyarmaddeler
- Ksanten boyarmaddeler

2.3.2.1. Azo boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler, moleküllerinde kromofor grup olarak azo [– N = N –] grubunun varlığı ile bilinen boyarmaddelerdir. Oksokrom grup olarak da genelde hidroksil ya da amino grupları bulunur (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

İçerdikleri azo grubu sayısına göre adlandırılırlar. Moleküllerinde bulunan bir, iki, üç, dört ve daha fazla azo grubuna göre monoazo, bisazo, triazo, tetrakisazo ve poliazo boyarmaddeleri adını alırlar (Özcan, 1978).

Sıralamada, Azo Boyarmaddeleri, yapısı en geniş sentetik boyarmadde sınıfını oluşturur ve en geniş uygulama yöntemlerine sahiptir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b). Azo Boyarmaddeler endüstriyel olarak en çok kullanılan boyarmaddelerdir. Dünya piyasasında % 60-70'lik bir pazar payına sahiptir (Ünyayar vd., 2002)

Azo Boyarmaddelerinin özellikleri, değişik maddelere uygulanmaları ile değiştiği için özelliklerini "genel özellikleri" şeklinde özetlemeye imkan yoktur. Azo Boyarmaddeleri birçok boyarmaddenin temelini teşkil eder (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b). Şu an kullanılmakta olan boyarmaddelerin %70'i azo boyarmaddeler sınıfına

aittir. Azo Boyarmaddeler nispeten kolay ve bütün boyarmadde nüanslarında ve farklı kullanım amaçları için farklı haslıklarda üretilebilmektedir.

Azo Boyarmaddeler enzimlerin etkisiyle organizmada aromatik aminlere indirgenebilmektedirler. Bunlardan bazıları kanserojen özelliğe sahiptir. Piyasada bulunan yaklaşık 3200 adet azo boyarmaddesinden 130 tanesinin, belirli koşullar altında indirgenerek parçalanması sonucunda kanserojen arilamin bileşiklerinin oluştuğu saptanmıştır (Anonim, 2005). İndirgendiğinde kanserojen aromatik amin grubu açığa çıkaran boyarmaddelerin kullanımı, ekolojik standartlara uygun olmaması nedeniyle birçok ülkede ve Türkiye'de yasaklanmıştır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b). İnsan sağlığına zararlı etkilerinin olması sebebiyle, Sağlık Bakanlığı'nın 29.12.1994 tarihli ve 15488 sayılı genelgesi ile, Ek Açıklamalar A'da yer alan arilaminlerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imali için kullanılması ve yine Ek Açıklamalar B'de belirtilen boyarmaddelerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanılması 1.3.1995 tarihinden itibaren yasaklanmıştır. Söz konusu olan boyarmaddelerin ithali de 1996/16 sayılı ve 31.12.1995 tarihli İthalat Tebliği ile yasaklanmıştır. Söz konusu tebliğin en son şekli olan 2004/15 sayılı ve 31.12.2003 tarihli İthalat Tebliği Ek Açıklamalar C'de verilmektedir.

2.3.2.2. Aminoketon ve hidroksiketon boyarmaddeler

Birbirine benzeyen bu iki grup boyarmadde de, kromofor grup olarak karbonil [< C = O], oksokrom grup olarak da amino ya da değişebilen amino grubu ya da hidroksil grubu içerirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Aminoketon boyarmaddeler, esasen, az sayıda sülfone asit içeren küp boyarmaddeleri, dispers ve mordan tiplerdir. Hidroksiketonlar bakkam ağacı gibi doğal birtakım boyarmaddeler içeren, mordan boyarmaddeleridir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2.3. Antrakinon boyarmaddeler

Antrakinon ve buna bağlı boyarmaddelerin karakteristik kromofor grubu karbonil grubudur ve aynı molekülde bir ya da birkaç kez bulunabilir. Bu gruptaki

boyarmaddeler, molekül yapıları açısından çok büyük çeşitlilik gösterirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Antrakinon boyarmaddeler sınıf olarak "has boyarmaddeler" diye anılan küp, suda çözünmeyen mordan ve asit boyarmaddeleri içerirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2.4. Metin boyarmaddeler

Metin ve polimetin boyarmaddeleri, bir amonyum grubu ile biten, konjüge karbon atomları zinciri içeren bir kromofor grupla karakterize edilir. Buna ilave olarak; bir azot, kükürt ya da oksijen atomu ya da bir eşdeğer doymamış grup da içerirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Bunlar esas olarak bazik boyarmaddelerdir, bazı dispers ve solvent tipleri de bulunur (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2.5. Nitro boyarmaddeler

Kromofor olarak NO_2, oksokrom olarak da hidroksil ya da amino grupları içeren boyarmaddelerdir. İkincil kromofora sahip boyarmaddeler, genellikle Nitro boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaz (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2.6. Oksazin boyarmaddeler

Bu gruba ait kromofor, oksazin halkasıdır. Üç kondense olmuş halkanın ortasını oluşturur. Diğer iki halka benzen ya da naftalin olabilir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2.7. Onyum boyarmaddeler

Çabuk değişen, amonyum, sülfonyum, fosfonyum ya da oksonyum yerine geçen bir kimyasal madde ile çözünen ve fiksaj sırasında ayrışarak, elyafta çözünmez bir renklendirici bırakan katyonik boyarmaddedir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2.8. Anilin boyarmaddeleri

En dar anlamda, anilinden türemiş renk ya da boyarmaddeyi ifade eder (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2.9. Ftalosiyanin boyarmaddeler

Ftalosiyanin türevli boyarmaddeler metal içermeyebilirler ya da dört merkezi azot atomu ile koordine olmuş metal içerebilirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Bu grubun en önemli üyeleri suda çözünmeyen pigmentlerdir. Ancak bunlardan başka küp, mordan, kükürt, direkt ve solvent boyarmaddeler de elde edilebilmektedir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2.10. Kinolin boyarmaddeler

2-4 metilkinolin, türevleri ve benzerlerinin ftalik anhidrit ve benzeri maddelerle kondense edilmesiyle elde edilir. Bunlar solvent ve bazik tip boyarmaddelerde sarı ve kırmızı renkleri verirler. Sülfone edildiklerinde önemli asit boyarmaddeleri oluştururlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.2.11. Ksanten boyarmaddeler

Bunlar; ksantenin amino, aminohidroksi ve hidroksi türevleridir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Genelde ksanten boyarmaddeler bazik boyarmaddelerdir. Sülfonik grup içerenler asit boyarmaddeleri, bazı hidroksi türevleri ise önemli mordan boyarmaddeleri verirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3. Boyarmaddelerin boyama (uygulama) özelliklerine göre sınıflandırılması

Boyama işleminde boyarmaddenin elyafın amorf bölgelerine yayınması ve bu bölgelerde polimer moleküller ile bağlanmasının, boyarmadde molekülü ile polimerin yapısal özelliklerine sıkı sıkıya bağlı olduğuna daha önce değinilmişti. Bu nedenle boyarmaddeler boyama özelliklerine göre de sınıflandırılırlar. Bu sınıflama hangi boyarmaddelerin hangi lifleri boyayabildiği ile ilgilidir (Başer, 1998).

Çeşitli boyarmaddeler, farklı lif türleri üzerine farklı şekilde çekilirler. Boyarmaddenin çekimi, elyafın yapısına, türüne ve işlenme durumuna göre değişir (Başer, 1998).

Boyarmaddeler, boyama özelliklerine göre şu şekilde sınıflandırılırlar:

- Reaktif boyarmaddeler
- Direkt boyarmaddeler
- Küp boyarmaddeler
- Küp löyko boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler
- İndigo boyarmaddeler
- Pigment boyarmaddeler
- Flouresan boyarmaddeler
- İnkişaf boyarmaddeler
- Asit boyarmaddeler
- Metal kompleks boyarmaddeler
- Kromlama boyarmaddeler
- Mordan boyarmaddeler
- Dispersiyon boyarmaddeler
- Bazik boyarmaddeler
- Oksidasyon boyarmaddeler

2.3.3.1. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler ilk defa 1956 yılında ICI (Zeneca) firması tarafından üretilmiştir (http1, 2005). Bu sınıfın ilk üyesi olan Precionlar yine aynı yılda pamuk boyası olarak piyasaya sürülmüştür (Özcan, 1978).

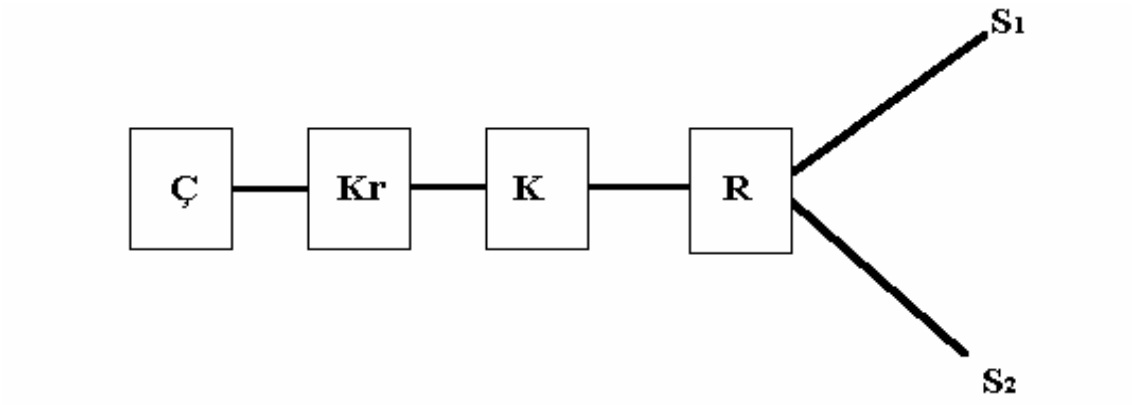
Reaktif boyarmaddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal tepkimeye girerek, kovalent bağ kurma özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Karakteristikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 gr/mol'dür. Küçük tanecik özelliği, life hızlı bir şekilde yayınmalarını sağlar. Çok parlak renklere sahip reaktif boyarmaddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, turuncu ve sarı renklerin elde edilmesi için kullanılırlar (http1, 2005).

Reaktif boyarmaddeler suda kolay çözünürler. Selülozun -OH, poliamidin -NH_2,protein esaslı liflerin –NH_2, SH (merkaptan) grupları ile kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar (http1, 2005).

Reaktif boyarmaddeler önce selüloz esaslı lifler için geliştirilmişlerdir. Ancak şimdi yaygın olmasa da yün, ipek, orlon, akrilik ve karışımları için de kullanılmaktadır. Daha az olarak reaktif boyarmaddeler naylon ipek ve asetatlarda kullanılabilir. Naylon ve yün için asit reaktif gruplar kullanılır (http1, 2005).

Reaktif boyarmaddenin kimyasal yapısı şekildeki gibidir.



Şekil 4.1. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı.

Burada;

Ç : Çözünürlük sağlayan grup,

Kr : Kromofor grup,

K : Köprü grup,

R : Reaktif grup ,

S_1 : Yer değiştirme tepkimesi sırasında yer değiştiren grup

S_2 : Diğer gruplar'dır.

Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında, bir reaktif ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Kromoforu taşıyan moleküller genellikle azo, antrakinon ve ftalosiyanin türevleridir. Boyarmaddenin tepkime yeteneğini ve tepkime hızını ise reaktif grup tayin eder (Özcan, 1978).

Reaktif boyarmaddeler, genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre ya da bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar (Özcan, 1978).

En yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmadde grupları azalan aktiviteye göre şu şekilde sıralanır ;

- Diklortriazin
- Diflorkloroprimidin
- Vinilsülfon
- Monoklortriazin
- Kloroprimidin
- Akrilolamino
- Monoflortriazin (Özcan, 1978).

Bir boyarmadde yukarıdaki gruplardan yalnızca birine sahip olabileceği gibi birden fazla reaktif gruba da sahip olabilir. Bu tip boyarmaddeleri bifonksiyonel reaktif boyalar denir. Bu tip boyarmaddelerin boyama verimleri monofonksiyonel yapılara nazaran daha iyidir (http1, 2005).

Reaktif boyarmaddelerin büyük çoğunluğu zararsızdır. Ancak, özellikle siyah boyarmaddelerde indirgeme tepkimesi sonucu arilamin grubuna rastlanmaktadır. Bazı vinilsülfon tiplerinde de yan ürün olarak arilamin grubuna rastlanmıştır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.2. Direkt boyarmaddeler

En önemli özellikleri, suda çözünmeleri ve herhangi bir özel işlem yapılmadan elyaf tarafından alınabilmeleridir. Bu yüzden direkt boyarmaddeler adını almıştır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Molekül yapıları bakımından büyük bir kısmı, disazo ve poliazo boyarmaddeleridir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Suda çözünmelerini, yapılarındaki sülfo grupları, nadiren de karboksil grupları sağlar. Buna göre direkt boyarmaddeler anyonik boyarmaddelerdir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Direkt boyarmaddelerle pamuk ve rejenere selüloz elyaflarının boyanması ucuz ve basit bir şekilde yapılabilir. Direkt boyarmaddelerinin selüloz, asetat, sentetik elyaf, yün ve rejenere protein elyafına affinitesi yok ya da çok az vardır. Bu nedenle özel markalar hariç bu tip elyafta uygulanmazlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Genellikle doğal ve rejenere selüloz elyaf boyarmaddesi olan bu sınıfın bazı üyeleri deri, yün, ipek, naylon elyafın boyanmasını da sağlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.3 Küp boyarmaddeler

Küp boyarmaddeleri suda çözünmeyen pigmentlerdir. Ancak kuvvetli bir indirgen madde kullanılarak suda çözünür hale getirilir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Küp boyarmaddeleri yapay ve selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar (Başer, 1998).

2.3.3.4. Küp löyko boyarmaddeler

Küp Löyko ester boyarmaddeleri, küp boyarmaddelerin indirgenmiş haline klorsülfonik asit etki ettirilerek ve sudkostik ile sodyum tuzuna dönüştürülerek kullanılır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Selüloz esaslı materyallere, direkt boyarmaddelerle hemen hemen aynı şekilde uygulanırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.5. Kükürt boyarmaddeler

Yapılarında kükürt atomları bulunan ve sodyum sülfürlü çözeltide boyama yapılan boyarmadde sınıfıdır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Kükürt boyarmaddeleri suda çözünmez. Bu nedenle boyama işleminden önce özel çözündürme işlemi yapılmalıdır (Başer, 1998).

Bu boyarmadde sınıfı, pamuk ve sınırlı olarak da rejenere selülozun boyanmasında kullanılır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.6. İndigo boyarmaddeleri

İlk bilinen küp boyarmaddesidir. Mavi renkli indigorfera bitkisinden elde edilen doğal kaynaklı ve geleneksel bir boyadır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Bu boyarmadde başlıca selüloz esaslı ve kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Günümüzde artık doğal değil, sentetik olarak üretilen indigo kullanılmaktadır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.7. Pigment boyarmaddeler

Pigment; karıştırıldığı kimyasal içinde çözünmeyen, ancak bu ortamda mekanik olarak dağıtılarak, çözeltinin rengini ve ışık dağıtma özelliklerini değiştiren, özel biçimdeki beyaz ya da renkli maddedir. Elyafa afiniteleri olmadığından, kumaşa aktarılması ve kumaş tarafından tutulması binder adı verilen reçineler yardımıyla olur (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Genellikle pamuklu ve sentetik liflerden yapılmış kumaşlar için kullanılırlar ise de, tüm elyaf çeşitlerine uygulamaları mümkündür (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.8. Flouresan boyarmaddeler

Flouresan etkisi yapan boyarmadde pigmentleridir.

2.3.3.9. İnkişaf boyarmaddeleri

Yapısında azo grubu olduğu için bu boyarmaddelere azoik boyarmaddeler de denir (Başer, 1998). Azo esaslı boyarmaddeler için zaten sınırlı olan kullanımları son zamanlarda iyice azalmıştır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Bu boyarmaddeler, selülozik yapıdaki tüm lifleri boyamada kullanılır. Ayrıca ipek, poliamid, asetat ipeği ve poliester boyamasında da kullanılırlar (Başer, 1998).

2.3.3.10. Asit boyarmaddeler

Asidik ortamda boyama yapan boyarmaddeler "asit boyarmaddeler" olarak isimlendirilir (Başer, 1998).

Asit boyarmaddeleri çoğunlukla azo boyarmaddeleridir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Bu boyarmadde sınıfı yünlü mamülde çok kullanılır. Aynı zamanda asetat, naylon, akrilik, modakrilikler ve spandeks liflerinin boyanmasında kullanılırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.11. Metal kompleks boyarmaddeler

Metal kompleks boyarmaddeler, metallerle kompleks oluşturabilecek molekül yapısına sahiptir (Başer, 1998).

Asıl renk veren maddenin yanı sıra, yapısında krom, nikel ya da kobalt metallerinin bir ya da daha fazla atomunu içeren, oldukça büyük moleküllerden oluşurlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

En fazla yün, ipek ve poliamidde kullanılır. Poliüretan için de uygundur ve doğrudan (direkt) boyamaya imkan sağlarlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.12. Kromlama boyarmaddeleri

Tekstil lifi üzerinde, boyarmadde krom kompleksi oluşturacak şekilde, krom atomu ile bir bileşim oluşturabilen mordan boyarmaddeleridir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Bunlar asit boyarmaddelere benzerler, birçoğu orta kuvvetteki asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeleridir. Ancak biraz daha karmaşık yapıdadırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Bunlar, özellikle yün ve naylon elyafının boyamasında kullanılırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.13. Mordan boyarmaddeleri

Suda çözünmeyen mordan boyarmaddeler, tekstil materyaline bir metal mordan ile birlikte, bir boyarmadde metal kompleksi oluşturmak üzere uygulanır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Diğer boyarmaddelerin geliştirilmediği dönemde, zahmetli uygulamalarına rağmen, pamuk boyacılığında büyük rol oynamıştır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.14. Dispersiyon boyarmaddeleri

Dispersiyon boyarmaddeleri, hidrofob karakterli, suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddelerin %60'ı azo, %25'i antrakinon esaslıdır. Ancak benzen, eter, aseton gibi bazı organik çözücülerde çözünürler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

Dispersiyon boyarmaddeleri asetat liflerinin boyanması için geliştirilmiş ve günümüzde poliesterin hemen hemen tamamının (%90'ı) boyanması için kullanılan boyarmaddelerdir. Poliamidlerde %30 civarında, akrilik liflerde %15 civarında kullanılırlar. Selüloz asetat ve triasetat boyamada da kullanılırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.15. Bazik boyarmaddeler

Sulu çözeltilerde artı yüklü renkli iyonlarına ayrışan katyonik boyarmadde grubudur. En yaygın olarak akrilik liflerde kullanılırlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

2.3.3.16. Oksidasyon boyarmaddeler

Bunlar en eski sentetik boyarmaddelerden biridir. Esasen pamuğa uygulanırlar. Bunun yanında çok dikkatli bir işlemle yün, ipek ve asetatı da boyarlar (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 b).

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE SU TÜKETİMİ VE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARI

Su, tekstilde; kasar, boyama ve baskıcılığın temel sıvı maddesidir. Tekstil fabrikalarında ve özellikle terbiye dairelerinde suyun önemi büyüktür. Çok iyi bir çözücü olması nedeniyle tekstil terbiyesinde boyarmaddelerin, apre maddelerinin ve tekstil yardımcı maddelerinin çözülmesinde en etkili çözücüdür. 1 kg pamuklu kumaş için terbiye dairelerinde tüketilen su miktarının 200-250 litre olduğu gözönüne alındığında suyun önemi daha açıkça ortaya çıkacaktır (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a).

3.1. Tekstil Terbiye İşletmelerinde Su tüketimi

Terbiye dairelerinde en fazla su, boyama sonrası yıkama ve durulama işlemlerinde tüketilmektedir. Yıkama işlemlerinde tüketilen su miktarı, toplam su tüketiminin %66-96'sı kadarını oluşturur.

Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3'te farklı tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimleri verilmiştir. Rakamlar bir fikir vermek üzere verilmiş olup, teknoloji, süreç ve ürün cinsine göre değişiklik göstermektedir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a).

Çizelge 3.1. Pamuklu tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi

İşlem Çeşidi	Su Tüketimi (m^3 / ton)
Haşıllama	0,5 – 8
Haşıl Sökme	2,5 – 20
Yıkama	2,5 – 42
Merserize	17 – 300
Ağartma	2,5 – 125
Boyama	40 – 250
Baskı	12,5 – 30
Apre	12,5

Çizelge 3.2. Yünlü tekstil işletmelerinde işlem çeşidine göre su tüketimi

İşlem Çeşidi	Su Tüketimi (m^3 / ton)
Yıkama	17 – 100
Dinkleme	330 – 830
Karbonize ve Yıkama	100 – 130
Ağartma	2,5 – 22
Boyama	16 – 22

Çizelge 3.3. Diğer tekstil işletmelerinde su tüketimi

İşletme Çeşidi	Su Tüketimi (m^3 / ton)
Örme Kumaş Terbiyesi	15 – 165
Halı Terbiyesi	60 – 70
Açık elyaf ve iplik terbiyesi	150 – 180

3.2. Tekstil Endüstrisi Atık sularının Genel Özellikleri

Tekstil endüstrisi, ıslak süreçlerde en çok su tüketen endüstri olması yanında, en çok atık su oluşturan endüstriler arasında ilk sıralarda yer alır (Ramakrishna and Viraraghavan, 1996).

Tekstil atık sularının bileşimi uygulanan terbiye işlemlerine göre farklılık gösterir. Asit, baz ve tuzların yanında indirgen maddeler, oksidasyon maddeleri, boyarmaddeler ve yağ esaslı maddeler atık su içerisinde bulunmaktadır. Bu atık suların, alıcı ortamlara bırakılmadan önce mutlaka temizlenmesi gerekir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a). Tekstil atık sularında kirletici parametrelerin çok çeşitli olmasından dolayı bu sektöre ait atık suların arıtılmasında farklı arıtma yöntemleri uygulamak gerekir ve bu durum da farklı ön yatırım ve işletme maliyetlerine neden olur (Yılmaz vd., 2005)

Tekstil endüstrisi atık sularında görünür ilk kirlilik parametresi renkliliktir. Renk fizyolojik olarak su kirliliğinde çok önemli bir parametredir. Tekstil atık

sularında renkliliğe sebep olan üretim aşamalarında kullanılan boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler renk kirliliği yaratmanın yanında toksik etkiye de sahiptir.

Yılda ortalama $7x10^5$ ton üzerinde yaklaşık 10.000 farklı boya üretilmekte ve bu boyarmaddeler boya, baskı ve tekstil endüstrilerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Spanza vd., 2000). Tekstil endüstrisi toplam boyarmadde tüketiminde yaklaşık %67'lik paya sahiptir. Üretim prosesleri sırasında kullanılan boyarmaddelerin yaklaşık %50'si boyama ve boyama sonrası yıkama prosesleri ile atık suya geçer (Rajamohan and Karhikeyan, 2004). Tekstil atık sularındaki bu boyarmaddelerin birçoğu oldukça karışık polimer yapılara sahip ve biyolojik arıtmaya dirençli, toksik maddelerdir (Bali vd., 2004) Atık sudaki boyarmaddeler, sadece suyun estetik görüntüsünü bozmakla kalmayıp suya ışık geçişini engelleyerek sudaki fotosentez aktivitesini etkiler. Ayrıca boyarmaddeler, içerdiği metal ve klor iyonları sebebiyle suda yaşayan canlılar için zehirli etkiye sahiptir. Biyolojik olarak indirgenemedikleri için giderimleri de oldukça zordur (Figueirodo vd., 2000).

Azo boyarmaddeleri tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta olup renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde toksisite oluşturmaları nedeniyle atık su arıtımında sorun yaratmaktadır. 10-50 mg/l gibi çok düşük derişimlerde bile azo boyarmaddeleri atık suya renk vermesi, alıcı ortamlarda, estetik görünümü bozması ve suyun ışık geçirgenliğini azaltması gibi sorunlara neden olmaktadır. Azo grubundaki boyarmaddelerin bir kısmı havasız ortamda kendini oluşturan benzidin gibi insanlar üzerinde toksik etkisi bilinen aromatik aminlere dönüşmektedir. Oluşan bu aromatik aminlerin arıtma tesislerindeki mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkileri de bilinmektedir (Işık ve Sponza).

Reaktif boyarmaddeler en yaygın boyarmadde sınıfı olmakla birlikte, atık suda birçok problem yaratmaktadır. Çünkü biyolojik olarak parçalanabilirlikleri düşüktür ve aynı zamanda hidroliz olmuş boyarmaddeyi uzaklaştırmak için su tüketimi yüksektir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a).

3.3. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil atık sularının, birçok organik ve kimyasal madde içermeleri nedeniyle, akarsulara, göl ya da denizlere bir ön temizleme yapılarak bırakılması gerekir. Aksi takdirde; sudaki oksijeni azalttıklarından canlıların, özellikle balıkların yaşaması güçleşmektedir.

Tekstil atık sularının arıtılması, suyun içerdiği kimyasal maddelerin çeşidine, miktarına ve ayrıca döküldükleri akarsulardaki seyrelme durumuna bağlıdır.

Tekstil atık sularının bileşimi uygulanan terbiye işlemine göre farklılık gösterir. Asit, baz ve tuzların yanında indirgen maddeler, yükseltgen maddeler, boyarmaddeler ve yağ esaslı maddeler atık su içinde bulunabilmektedir.

İşletmenin değişik kısımlarından gelip, kanalda birleşen sulardaki atık maddeler birbirinin etkisini ortadan kaldırabilir. Asit ve bazlar birbirini nötrleştirebilir. Yükseltgen ve indirgen maddeler birbirinin etkisini ortadan kaldırabilir. Metal tuzları ve alkaliler arasında oluşan tepkimeler sonucu meydana gelen süspansiyon halindeki maddeler, çöktürme havuzlarında çökelebilirler (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a).

Tekstil atık sularının arıtılması, diğer endüstriyel atık suların arıtılmasında uygulanan yöntemlere göre yapılmaktadır. Bu yöntemler izleyen alt bölümlerde verilmiştir.

3.3.1. Süzme

Süzme atık su işleme tesisine girişte yapılan ilk işlemdir. Atık suda bulunan ve makinalara zarar verebilecek büyük parçacıklar süzme tertibatıyla temizlenir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a).

3.3.2. Çökelme

Genel olarak çökelme ya da çöktürme işlemi, bir katı sıvı karışımından katı parçacıkların yerçekimi etkisiyle karışımın bulunduğu kabın ya da havuzun alt kısmında toplanarak ayrılmasıdır. Atık su arıtımında bu işlem, tesise giren kum, çakıl ve diğer organik ve anorganik katıların birincil çökelme tanklarında ayrılmasında, suyun sertliğini gidermede kullanılan kimyasal maddelerin oluşturduğu yumakların ve

çökeleklerin ayrılmasında, biyolojik süreç sonucunda oluşan biyokütlenin ikincil çökelme tanklarında ayrılmasında uygulanır. (Mutlu, 1998).

Katı maddelerin çökelme karakteristikleri; parçacıkların ve sıvıların özelliklerine, katıların derişimlerine ve çökelme ortamındaki şartlara bağlı olarak dört ayrı durum gösterebilirler.

Birinci grupta, seyreltik sıvı katı karışımlarında parçacıklar birbirinden etkilenmeden ve birleşmeden sabit bir hızla çökerler. Bu tip çökelmeye birinci sınıf çökelme denir.

Bazı seyreltik karışımlarda, katı parçacıkları birleşip yumaklaşma özelliği gösterir. Yumaklar büyüdükçe çökelme hızları artacağından bu tip çökelmede çökme hızı zamana karşı değişir. Bu tip çökelmeye de ikinci sınıf çökelme denir.

Daha derişik katı sıvı karışımlarında, katı parçacıklar arasında kuvvetler bu parçacıkları birbirine göre sabit pozisyonda tutar ve katı faz bir kütle halinde çökerek sıvı fazdan belirgin bir çizgiyle ayrılıp dipte toplanır. Bu çeşit çökelmeye üçüncü sınıf çökelme ya da bölge çökmesi (zone settling) adı verilir.

Çökelme sırasında çamur tabakasının derinliği ve katıların bu çökelme bölgesinde kalış zamanı arttıkça katı parçacıkları birleşerek sıkı bir yapı oluştururlar ve üst tabakalardaki parçacıkların ağırlığı nedeniyle sıkıştırılmış çökelme bölgesi adı verilen bir bölge oluşur. Bu tip çökelmeye dördüncü sınıf çökelme adı verilir (Özbelge, 1992).

Tekstil atık sularının arıtımında, çöktürme havuzuna gelen atık suyun hızı 1-2 cm/s'ye kadar düşürülür. Gerekirse arka arkaya birkaç çöktürme havuzu konabilir. Bu esnada çöken çamur, çürüme ve mayalanma özelliğine sahip birçok organik madde içerebilir.

Birinci ve ikinci sınıf çöktürme ya da sadece birinci sınıf çöktürme tekstil atık suyunun arıtımı için bazı durumlarda yeterli olabilir. Bu şekilde ön arıtma yapılan atık su sahilden uygun bir uzaklıkta doğrudan su akıntısına bırakıldığında hızla 1:30 ya da 1:60 oranında seyrelerek çevreyi kirletme etkisi iyice ortadan kalkmış olur. (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a)

3.3.3. Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme işlemi, atık suda çözünür bileşikler halinde bulunan maddelerin en az çözünür hale dönüştürülmesi ya da atık suda bulunan kimyasal dengelerin kimyasal maddeler ilave edilerek bozulup yeni bir kimyasal dengeye dönüştürülmesi için uygulanır. (Atımtay ve Yetiş, 1992).

Tekstil atık sularının arıtılmasında, çöktürme havuzlarına, uygun kimyasal maddeler ilave edilerek atık suda yüzen süspansiyonlar ve boyarmaddelerin dibe çökmesi sağlanır. Bu amaçla, en çok kalsiyum hidroksit ve ucuz olan demir (II) sülfat kullanılır. Asit içeren atık sulara da $Ca(OH)_2$ ve demir tuzu ilavesi gereklidir. Ancak, kireç ilavesini iyi yapmak, dozunu tam ayarlamak gerekir. Fazla kireç ilavesi özellikle sularda yaşayan balıkların ölümüne sebep olmaktadır.

Demir (II) tuzları ilave edildiğinde, yeteri kadar havalandırma yaparak çöktürmeyi sağlayan demir (III) hidroksit haline dönüşmesi sağlanmalıdır. Bu esnada havadaki ve suda çözünmüş halde bulunan CO_2 nedeniyle demir (II) karbonat da oluşabilir.

Alüminyum klorür ya da alüminyum sülfat da çöktürme işleminde kullanılmaktadır. Oluşan alüminyum hidroksit çamur halinde dibe çökmektedir.

Oluşan çamurlar, gerekirse başka bir arıtma havuzuna alınabilir.

Kimyasal çöktürme, atık suların tamamen temizlenmesini sağlamamaktadır. Bir kısım organik yüzen maddeler ve kolloidal organik maddeler tekrar yüzeye çıkabilmektedir (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a).

3.3.4.Biyolojik arıtım

Biyolojik arıtım, atık su içinde çözünmüş ya da askıda bulunan organik maddelerin mikroorganizmalarla parçalanarak çözünen ya da gaz olarak atmosfere yayılan kararlı anorganik bileşiklere dönüşmesi ve çökebilen mikroorganizmaların oluşmasıdır. Hangi organizmanın arıtım verimine ne oranda katkıda bulunduğu kullanılan arıtım sistemine, işletim yöntemine ve arıtılan atık su içindeki kirleticilere bağlıdır (Tanyolaç, 1992).

Tekstil atık sularının biyolojik olarak arıtılmasında, atık suyun yüzeyi genişletilerek havadaki oksijen ile teması sağlanır; böylece aerob bakterilerin hızla oluşması çoğalması mümkün olur. Protein esaslı lifler, karbonat, nitrat ve su içeren bileşikler gibi organik maddeler bakteriyel olarak yükseltgenir.

Havalandırma işlemi tamamlanan atık su, doğal akışı ile tekrar çöktürme havuzuna alınır. Burada yüzen maddeler çökerek, atık su arıtılmış olarak havuzu terk eder.

Amaca göre, biyolojik arıtma, kimyasal çöktürmeden önce yapılabilir. (Yakartepe ve Yakartepe, 1995 a)

3.3.4. Adsorpsiyon ve iyon değişimi

Adsorpsiyon ileri arıtımda organik madde gideriminde kullanılabilir. Özellikle polar olmayan ve dörtten fazla karbon atomu içeren toksik organik maddelerin, aktif karbonla adsorpsiyon yöntemiyle atık sudan uzaklaştırılması mümkündür.

İyon değişimi, atık suda bulunması istenmeyen anyon ve katyonların uzaklaştırılmasında kullanılır.

Adsorpsiyon ve iyon değişimi işlemleri tekstil atık sularının arıtımında, çoğunlukla organik maddelerin özellikle de boyarmaddelerin gideriminde kullanılır (Yurteri vd., 1992).

4. İYON DEĞİŞİMİ

İzleyen alt bölümlerde iyon değişimi ile ilgili çeşitli bilgiler yer almaktadır.

4.1. İyon Değişiminin Tarihçesi

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden birisi iyon değişimidir. Toprak, kum ve kayalar gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal fonksiyonlarda iyon değişimine ait birçok örnek mevcuttur.

İyon değişimi konusunda, 19. yüzyılın ikinci yarısına kadar araştırmaya rastlanmamıştır. 1850'de Thompson ve Way, işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonları ile yer değiştirebildikleri şeklinde gözlemlerini yayınladılar. Thompson'un çalışmasından yararlanarak, Spence bir cam kolonda, amonyum sülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırladı ve yataktan suyu geçirdi. Yatakta amonyum sülfat yerine alçı bulunduğunu gördü. Laboratuvarda gerçekleşen bu ilk iyon değişimini Henneberg ve Stohmann kimyasal süreç olarak yorumladılar ve bu süreçlerin tersinir olduğunu buldular. Bu olayların killer ve zeolitlerde de meydana geldiğini önce Lenberg, daha sonra Weigner gösterdi. Bu keşifler, suyun sertliğinin giderilmesi ve diğer amaçlara hizmet edebilen malzemelerin kullanımı ve bu özellikleri gösteren ürünlerin sentezlenmesi çabalarına ışık tutmuştur. İlk sentetik iyon değiştiriciler 1903'te, Harm ve Rümpler ile 1905'te Gans tarafından hazırlanmıştır (Orhun, 1997).

İyon değişimi tarihindeki en önemli olaylardan biri, 1935'te Adams ve Holmes'un iyon değişimi özelliklerine sahip sentetik reçineleri keşfedişidir. Bu keşfin patenti I. G. Farbenindüstrie şirketi tarafından 1936'da alınarak istenen özellikte iyon değiştirici reçinelerin sistematik üretimine başlanmıştır. Polikondenzasyon yöntemiyle elde edilen ilk iyon değiştiricilerin yerini, 1945'ten sonra d'Alelio'nun sülfonik asit gruplarını çapraz bağlanmış polistren reçineye bağlamasında izlediği yöntem kullanılarak elde edilen polimerleşme ürünleri almıştır (Orhun, 1997).

1945'lerden günümüze değin iyon değiştiricilerle ilgili araştırmalar, çevresel sorunların önem kazanmasıyla giderek artan ilgiyle sürmektedir.

4.2. İyon Değişimi Süreci

İyon değişimi, katı yüzeye (iyon değiştirici) elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların yerine, sıvı fazda bulunan farklı özellikteki iyonların geçmesi işlemidir.

Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonkiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır (Beker, 1986).

M-A+ yapısındaki bir iyon değiştirici ele alınırsa, buradaki M - kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu ve A+ ise değişebilir katyonu temsil etmektedir. Eğer M-A+ iyon değiştirici, içerisinde B+ katyonları bulunan bir sulu çözeltiye konursa aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime bir katyon değiştirme tepkimesidir.

$$\underset{\text{Katı}}{M\text{-}A^+} + \underset{\text{Çözelti}}{B^+} \Longleftrightarrow \underset{\text{Katı}}{M\text{-}B^+} + \underset{\text{Çözelti}}{A^+} \qquad (4.1)$$

Benzer şekilde, M^+A^- yapısındaki bir iyon değiştirici, içerisinde B^- anyonları bulunan bir sulu çözeltiye konursa aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime ise bir anyon değiştirme tepkimesidir (Beyhan, 2003).

$$\underset{\text{Katı}}{M^+A^-} + \underset{\text{Çözelti}}{B^-} \Longleftrightarrow \underset{\text{Katı}}{M^+B^-} + \underset{\text{Çözelti}}{A^-} \qquad (4.2)$$

Katı faz ile sıvı faz arasındaki sınır yüzeyden iyonların geçişi tersinir bir olaydır (Genç, 1992).

İyon değişimi tepkimesi stokiyometrik oranlarda gerçekleşip, katı fazdan çözeltiye ve çözeltiden de katı faza geçen iyonların toplam yükleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel bakımdan nötrdür. Mesela katı fazındaki üç adet Ca^{++} iyonu çözeltiye geçtiğinde, çözelti eğer Na^+ iyonu içeriyor ise altı adet Na^+ iyonu katı faza geçer. Yani iki değerlikli üç Ca^{++} iyonu tek değerlikli altı Na^+ iyonu ile yer

değiştirerek her bir fazdan diğerine geçen iyonların toplam değerlik sayılarının eşit olması sağlanır (Beyhan, 2003).

4.3. İyon Değişim İşlemleri

İyon değişimi uygulamaları ya kesikli sistem ya da kolon kullanılarak gerçekleştirilebilir.

4.3.1. Kesikli iyon değişimi

$$IE.C_1 + C_2X \Longleftrightarrow IE.C_2 + C_1X \quad (4.3)$$

C_1 karşıt iyonlu formdan, C_2 karşıt iyonlu forma bir iyon değişiminde, iyon değiştiricinin karşıt iyonları ve elektrolitin eşit yüklü iyonları arasındaki değişim dengesi kuruluncaya kadar, iyon değiştirici, istenen türde bir kapta, elektrolit çözeltisiyle temas ettirilir. Denge kurulduktan sonra iyon değiştirici süzme ile ayrılır. Değiştirici tarafından elektrolit çözeltisinden fazla sayıda iyon değiştirilecekse, taze iyon değiştirici ilavesi yapılmalı ve denge oluşumunu izleyen süzme işlemi gerçekleştirilmelidir.

4.3.2. Kolonda iyon değişimi

Kolonda iyon değişimi, sık kullanılan bir tekniktir. İyon değiştirici bir kolona doldurulur ve bütün işlemler bu yatakta meydana gelir.

4.4. İyon Değiştirici Reçinelerin Kimyasal Yapısı Ve Özellikleri

İyon değiştirici olarak sentetik ya da doğal zeolitler ile sentetik reçineler kullanılır (Genç, 1992).

Başlangıçta iyon değiştirici reçine olarak porozitesi yüksek kum kullanılmıştır. Bu malzemelerin genel adı zeolit'tir (Kırışoğlu, 1999). Zeolitlerin adsorplama ve katalizör özelliklerinden sonra en önemli üçüncü özellikleri katyon değiştirmeleridir (Genç, 1992). Bunlar suların yumuşatılmasında kullanılan ilk iyon değiştiricilerdir.

Günümüzde ise yüksek iyon değişimi kapasitesine sahip sentetik iyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır (Kırışoğlu, 1999).

Sentetik iyon değiştirici reçineler, yüksek molekül ağırlıklı polimerik yapıdaki maddelerdir ve yapı olarak iki kısımdan oluşurlar. Bunlardan birincisi üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer), diğer kısmı ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen fonksiyonel gruptur (http2, 2005). Polimer matriks çözünmezliği ve reçinenin sağlamlığını sağlarken, fonksiyonel grubun çeşidi ve sayısı, iyon seçimi ve değişim kapasitesini belirler (Kırışoğlu, 1999).

İyon değiştirici reçineler;

1. Katyon değiştirici reçineler

a. Kuvvetli asidik iyon değiştirici reçineler

b. Zayıf asidik iyon değiştirici reçineler

2. Anyon değiştirici reçineler

a. Kuvvetli bazik iyon değiştirici reçineler

b. Zayıf bazik iyon değiştirici reçineler

olarak sınıflandırılırlar. Asidik ya da bazik karakterin gücü, fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesine bağlıdır (Kırışoğlu, 1999).

En bilinen reçine stiren ve divinil benzenin kopolimerleşmesiyle hazırlanan stirendivinil benzen polimeridir. Kopolimerleşme tepkimesi sırasında polistiren çapraz bağlarla divinil benzene bağlanır. Sonuçta, üç boyutlu, çözünmeyen bir hidrokarbon ağı oluşur. Bu polimer daha sonra anyonik ve katyonik reçine oluşturmak için çeşitli kimyasal maddeler ile tepkimeye sokulur.

Stirendivinil benzen polimerinin sülfürik asit ile tepkimesi sonucunda sülfonik asit grubu ($-SO_3^-H^+$), stiren divinil benzen polimerinin benzen zincir çemberlerine girerek katyon iyon değiştirici reçineyi oluşturur.

Zayıf asidik katyon değiştirici reçinede ise yapıya zayıf bir asit olan ($–COO^-H^+$) grubu bağlıdır.

Reçinenin birim hacmindeki fonksiyonel grupların toplam sayısı onun teorik iyon değiştirme kapasitesini belirler .

Anyonik iyon değiştirici reçine, stirendivinil benzen polimerin yapısına kuvvetli bir baz olan tersiyer amin grupları ($-N(CH_3)_3^+OH^-$) ya da zayıf bir baz olan primer amin gruplarının ($-NH_3^+OH^-$) bağlanması ile oluşur.

Anyon değiştiricilerinin kimyasal kararlılıkları, katyon değiştiricilerden daha azdır. Yüksek sıcaklıkta aminler hemen hidrojenlenerek iyon değiştiricinin kapasitesini azaltır ve çözeltinin çözünebilen organik madde içermesine neden olur.

İyon değiştirici reçineler yüksek oranda polar gruplar içerdiklerinden, kuvvetli hidrofilik olup su çekerler. Şişip büzülürler, hidroskopik jel gibi hareket ederler. Kuru reçinenin bir gramı 0,5-1 g su absorblar. Hafif ve gözenekli katılar olan iyon değiştirici reçineler küre, boncuk ya da levhalar halinde hazırlanır.

İdeal bir iyon değiştiricide aranan özellikler aşağıdaki gibidir;

- Kimyasal kararlılık (aside dayanıklılık)
- Hidrolik tasarımın gerektirdiği sabit bir tane boyutuna sahip olması
- Fiziksel kararlılık
- Hızlı iyon değişimi işlergesi
- Kontrollü ve etkin bir iyon değişimi kapasitesi
- Isıl kararlılık
- Homojen ve hidrofilik yapı ve rejenere edilebilmesi (Beyhan, 2003).

Günümüzde reçinelerin kullanıldığı alanlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır (Beyhan, 2003).

- Sıvı atıklardan hümik asidin uzaklaştırılması,
- Endüstriyel süreç atıklarından fenolün uzaklaştırılması,
- İçme suyu sertliğinin giderilmesi,
- Endüstride ve laboratuvarda kullanılan suyun demineralizasyonu,
- Nükleer santrallerin soğutma sularının arıtılması,

- Yer altı sularından nitratların uzaklaştırılması,
- Yer altı sularından radyumun uzaklaştırılması,
- Toksik özellikteki ağır metal iyonları ve siyanürün atık sulardan uzaklaştırılması.
- Şekerin saflaştırılması
- Metallerin ve anyonların ayrılması
- Renk giderici olarak

4.5. İyon Değişimine Etki Eden Faktörler

Reçinenin iyon tutma gücü birçok parametreye bağlıdır. Bunlar; pH, iyonik yük, iyonik yarıçap, reçinenin gözenekliliği, çözücü ve sıcaklıktır.

Genel olarak iyon değiştirici reçinenin bir iyona olan ilgisi iyonun yükü ile artmaktadır. Aynı değerlikli iyonlar söz konusu ise ilgi, artan atom ağırlığı ile çoğalmaktadır. Çok büyük iyonlar iyon değiştirici ile değiştirilemezler. Çünkü bunlar iyon değiştirici reçineler içine yayınmazlar (Genç, 1992).

4.6. İyon Değişimi Süreçlerinin Sağlık Yönünden İncelenmesi

Reçinelerin kompleks yapıda olması aşağıda açıklanan endişelere sebep olur.

- Su kalitesindeki değişimden dolayı sağlık problemlerinin ortaya çıkması, örneğin sudan anyonlarla birlikte sağlık yönünden önemli bir iyon olan iyodun da giderilmesi,
- HCO_3^- iyonunun Cl^- ile yer değiştirmesi,
- Organik ve inorganik bileşiklerin reçineden salıverilmesi,
- Reçine yüzeyinde bakteriyel çoğalmanın olması,
- Reçinenin kararsızlığı

4.7. İyon Değiştirici Reçinelerin Rejenerasyonu

İyon değiştirici reçinelerin giriş suyundaki iyonları tamamen tutamayıp bir kısmını kaçırmaya başladığı noktaya kırılma noktası (breaktrough) denir. Bundan sonra yatağın rejenerasyona alınması gerekir. Çünkü bu noktadan sonra iyonların derişimi birden artar. Bu anda yatağın işletme kapasitesine ulaşılmış olmakla birlikte, toplam kapasite tamamen kullanılmıştır (Weber, 1972).

Reçine tükendiği zaman taşıdığı orijinal iyonu içeren derişik çözelti kullanılarak rejenere edilir. İyon değiştiricilerin en büyük problemi atık rejenerant olduğu için ve reçineyi rejenere edecek tuzun maliyeti süreç maliyetinin önemli bir bölümünü oluşturduğu için rejenerasyon işleminde deniz suyu kullanımı düşünülmüştür. Deniz suyu kullanımı özellikle sahil kesimde avantajlı olmaktadır (Genç, 1992).

4.8. İyon Değişimi Dengesi

İyon değişimi dengesi iyon değişimi izotermleri ile açıklanır. İyon değişimi, adsorpsiyon sürecinin bir çeşidi olduğundan, genellikle adsorpsiyon ifadelerinden biriyle reçine fazı ile çözelti fazı arasında bir iyonun denge dağılımı tanımlanabilir.

Adsorpsiyon, çözeltide çözünmüş halde bulunan maddelerin uygun bir arayüzey üzerinde toplanmasıdır. Birikim gösteren maddeye adsorplanan, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir.

Çözünmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tipi tanımlanmaktadır.

- Fiziksel
- Kimyasal
- İyonik

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri olarak bilinen ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlarlar. Aktivasyon enerjisi düşük olan bu adsorpsiyonda, bağlar zayıf ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalıdır ve adsorbanın rejenerasyonu kolaydır.

Kimyasal adsorpsiyonda ise yüzeye tutunan parçacıklar adsorplanan yüzeydeki fonksiyonel grup ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve genellikle yüksek sıcaklıklarda meydana gelirler. Aktivasyon enerjisi yüksektir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir, adsorbanın rejenerasyonu zordur.

İyonik adsorpsiyon da yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterdeki adsorplananların çekilmesi ile oluşur. Adsorpsiyon, adsorban ve adsorplananların iyonik güç ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih edilir. Yüzeye tutunan iyonlara eşyüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde bu duruma iyon değişimi denir (Kırışoğlu, 1999).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim, genellikle mol yüzdesi ya da kısmi basınç olarak, çözeltiler için ise derişim, kütle birimleri olarak ifade edilir (mg/l, ppm v.s.). Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermleri ile açıklanmaktadır. İyon değişimi süreci de esasen bir adsorpsiyon süreci olduğundan, iyon değişimi için de adsorpsiyon izotermlerinden bahsedilebilir (Weber, 1972).

Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Su ve atık su arıtımında en çok kullanılan izoterm modelleri Freundlich ve Langmuir izoterm modelleridir (Kuleyin ve Ergun, 2004).

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Sarıkaya, 1993).

Langmuir denklemi çözeltiden adsorpsiyon için uygulandığında aşağıdaki denklem geçerlidir.

$$C_e/q_e = (1/q_o b) + (C_e/q_e) \qquad (4.4)$$

Burada C_e, çözünen maddenin denge derişimi (mg/l); q_e, dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g); q_o, adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir (l/mg). C_e'ye karşı C_e/q_e'nin doğrusal grafiği Langmuir izotermini tanımlar. Çizilen grafikte, eğim ve kesim noktası sırasıyla ($1/q_e$) ve ($1/q_ob$) değerlerini verir. Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu gösterir (Weber, 1972; Satterfield, 1980; Shoemaker et al., 1981).

Langmuir adsorpsiyon izoterminin şeklini ve uygunluğunu belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) terimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

İzoterm,

$$R_L = 1/(1+bC_o) \tag{4.5}$$

$R_L>1$ ise uygun değil, $R_L=1$ ise lineer, $0<R_L<1$ ise uygun, $R_L=0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Burada C_o, çözünenin çözeltideki başlangıç derişimidir (mg/l). R_L'nin 0 ile 1 değeri arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir (Öztürk and Kavak, 2003; Daneshvar et al., 2002).

Freundlich bağıntısı, adsorplanan madde miktarının çözeltideki madde derişimi ile ilişkisini vermektedir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanıldığı gibi, gazların adsorpsiyonu için de kullanılır.

Freundlich, çözeltiden çözünmüş maddelerin bir adsorplayıcı tarafından bir molekül kalınlığında bir tabaka halinde adsorpsiyonu için aşağıdaki ifadeyi elde etmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \tag{4.6}$$

Burada K_f ve n Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayılarıdır. $\log C_e$'ye karşı $\log q_e$ grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla (1/n) ve $\log K_f$ değerleri bulunur (Sivaraj et al., 2001). Yüzey ne kadar heterojense, (1/n) değeri o

kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen sistemlerde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich ve Langmuir izotermleri genel kullanım gören izotermlerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermlere örnek olarak aşağıdaki izotermler verilebilir (Ünyayar vd., 2002):

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda.

4.9. İyon Değişimi Dinamikleri

Adsorpsiyon işlergesini belirlemek için çeşitli kinetik modeller türetilmiştir (Gündoğan et al., 2004). İyon değişimi süreci de esasen bir adsorpsiyon süreci olduğundan aynı kinetik modeller iyon değişimi süreçlerine de uygulanabilir. Bu modellere örnek olarak sözde birinci mertebe kinetik model ve sözde ikinci mertebe kinetik model verilebilir. Birçok durumda sözde birinci mertebe kinetik model (Lagergren eşitliği), temas süresinin tüm aralığında geçerli olmayıp genelde adsorpsiyon sürecinin başlangıcındaki bir süre için uygundur. Sözde birinci mertebe kinetik model şöyle ifade edilir:

$$dq/dt = k_1(q_e - q) \tag{4.7}$$

t = 0'da q = 0 ve t = t'de q = q sınır koşulları kullanılarak eşitlik integre edilirse;

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \tag{4.8}$$

elde edilir. Burada,

k_1 (1/dk) : birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti,

t (dk) : zaman'dır.

t'ye karşı $\ln(q_e - q)$ grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla k_1 ve q_e elde edilir.

Sözde ikinci mertebe kinetik model ise adsorpsiyonun bütün aralığında geçerli olur ve hızı kontrol eden işlerge kimyasal adsorpsiyondur. İkinci mertebe kinetik model adsorpsiyon denge kapasitesine dayalıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$dq/dt = k_2 (q_e - q)^2 \quad (4.9)$$

t = 0'da q = 0 ve t = t'de q = q sınır koşulları kullanılarak eşitlik integre edilirse;

$$1/(q_e - q) = (1/q_e) + k_2 t \quad (4.10)$$

elde edilir ve düzenlenirse;

$$q = t/[(1/k_2 q_e^2)+(t/q_e)] \quad (4.11)$$

bulunur. Bu eşitliğin doğrusal şekli şöyledir:

$$t/q = (1/k_2 q_e^2)+(t/q_e) \quad (4.12)$$

Burada, k_2 (g/mg dk): ikinci mertebe adsorpsiyonun hız sabitidir. t'ye karşı t/q grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla q_e ve k_2 elde edilir (Aksu, 2001; Wu et al., 2001: Kavak, 2004).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sulu çözeltiden iyon değişimi yöntemi ile boyarmadde giderimi ile ilgili kesikli deneylerde kullanılan malzemeler ve yöntemler izleyen alt bölümlerde verilmiştir.

5.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmanın amacı endüstriyel tekstil atık sularında bulunan Remazol Black B boyarmaddesinin iyon değişimi yöntemi ile giderilmesidir. Bu amaçla iyon değiştirici reçine olarak Dowex 2x8 kullanılmıştır.

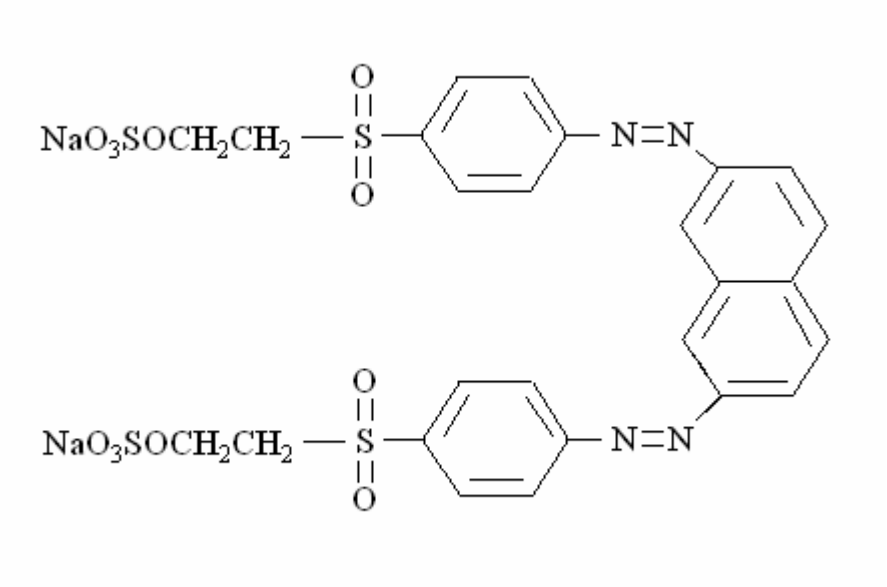
Araştırmada, Remazol Black B ile suni olarak hazırlanmış, belirli bir derişime sahip çözelti ve bu çözeltinin seyreltilmesiyle elde edilen çözeltiler kullanılmıştır.

5.1.1. Kullanılan boyarmaddenin genel özellikleri

Deneylerde kullanılan Remazol Black B boyarmaddesi azo reaktif boyarmadde sınıfına ait, selülozik elyafın renklendirilmesinde yoğun olarak kullanılan bir boyarmaddedir. Boyarmaddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.1'de, kimyasal yapısı ise Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Remazol Black B boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapı	Tanecikli
Renk	Siyah
Koku	Kokusuz
Suda çözünürlüğü	25ºC'de > 100 g/l
pH	10 g/l suda yaklaşık 4,5
Tutuşma sıcaklığı	240ºC'nin üzerinde
Parti yoğunluğu	Yaklaşık 600 kg/m^3
Molekül ağırlığı	991,82 g/mol
Molekül formülü	$C_{26}H_{25}N_5O_{19}S_6Na_4$
Colour Index No	20505



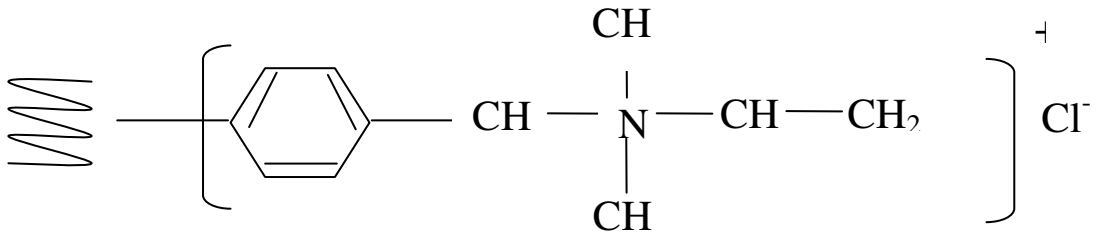
Şekil 5.1. Remazol Black B boyarmaddesinin kimyasal yapısı.

5.1.2. Kullanılan reçinenin genel özellikleri

Deneylerde kullanılan iyon değiştirici reçine Dowex 2x8'in genel özellikleri Çizelge 5.2'de, kimyasal formülü ise Şekil 5.2'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 5.2. Dowex 2x8 reçinesinin genel özellikleri

Özellikler	Değerler
Yapısı	Mikrogözenekli
İyonik Yapısı	Cl^-
Tanecik Boyutu	100-200 mesh (0,149-0,075 mm)
Nem %	37
Fonksiyonel Grup	Benzil-dimetiletanolamin
Yoğunluk (g/ml)	0,7
Değişim Kapasitesi (meq/ml reçine) (meq/g reçine)	 1,33 3,5
En yüksek Çalışma Sıcaklığı (ºC)	66
pH Aralığı	0-14



Şekil 5.2. Dowex 2x8 reçinesinin kimyasal yapısı.

5.2. Deneylerin Yapılışı

Deneylerin tamamı kesikli olarak yürütülmüştür. Deneylerde kullanılmak üzere 1 g Remazol Black B boyarmaddesi 1 l saf suda çözülerek 1g/l'lik stok çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden seyreltilerek deneylerde kullanılmak üzere farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışmaların tamamı ağzı kapalı kapta sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Sıcaklığı sabit tutmak amacıyla inkübator (FTCE 90 E Refrigerated Incubator) ve çalkalayıcılı su banyosu (Memmert) kullanılmıştır. Inkübatörde karıştırma için magnetik karıştırıcı (Heildolph MR 3001 K) kullanılmıştır. Belirli zaman aralıklarında çözeltiden alınan örneklerin ölçümleri Shimadzu UV-120-01 Spektrofotometresi ile maksimum absorbansın elde edildiği dalga boyunda yapılmıştır.

5.3. Maksimum Absorbansın Belirlenmesi

Remazol Black B boyarmaddesinin maksimum absorbans değerinin elde edildiği dalga boyunun belirlenmesi amacıyla 1 l'lik balon jojeye 1 g/l'lik stok çözeltiden 30 ml örnek alınıp saf su ile 1 l'ye tamamlanarak 30 mg/l'lik çözelti hazırlanmıştır. Şahit numune olarak saf su kullanılmış ve 30 mg/l'lik boyarmadde çözeltisinin farklı dalga boylarında absorbansları ölçülerek maksimum absorbansı verdiği dalga boyu belirlenmiştir. İlk ölçümler 575-605 nm aralığında 5 nm aralıklarla yapılmış ve bu tarama sonuçlarından yola çıkılarak 595-605 nm aralığında 1 nm aralıklarla yeni bir tarama daha yapılmıştır.

5.4. Remazol Black B Boyarmaddesi İçin Çalışma Doğrusunun Hazırlanması

Çalışma doğrusunun hazırlanması için 1 g/l'lik stok çözeltiden 1 l'lik balon jojelere 2 ml, 5 ml, 15 ml, 30 ml ve 40 ml alınıp saf su ile 1 l'ye tamamlanarak 2 mg/l, 5 mg/l, 15 mg/l, 30 mg/l ve 40 mg/l'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin spektrofotometrede saf suya karşı absorbans değerleri belirlenmiştir.

5.5. Kinetik Çalışmalar ve Başlangıç Derişiminin Boyarmadde Giderimine Etkisinin Belirlenmesi

Kinetik çalışma, 1 g/l'lik stok çözeltiden 50 ml, 25 ml ve 10 ml alınıp saf su ile 1 l'ye tamamlanarak hazırlanan 50 mg/l, 25 mg/l ve 10 mg/l'lik çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. 1 l çözeltiye 1 g reçine ilavesi ile ağzı kapalı kapta yapılan çalışmalarda, sıcaklık 25ºC'de ve karıştırma hızı 700 rpm'de sabit tutulmuştur. 24 saat süre ile belirli zaman aralıklarında alınan örnekler mavi süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüdeki boyarmadde derişimleri spektrofotometrede 601 nm dalga boyunda absorbans okunarak yapılmıştır.

İyon değişimi işlergesinin belirlenmesi için, sözde birinci mertebe kinetik model ve sözde ikinci mertebe kinetik model, 10 mg/l başlangıç derişimine sahip Remazol Black B çözeltisi için elde edilen kinetik verilere uygulanmıştır.

5.6. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

Sıcaklığın boyarmadde giderimine etkisini incelemek için 25, 35 ve 45ºC'de denemeler yapılmıştır. Denemelerde, 1 g/l'lik stok çözeltiden alınan 50 ml çözelti saf su ile 1 l'ye tamamlanarak hazırlanan 50 mg/l'lik çözelti kullanılmıştır. 50 mg/l'lik çözeltiden alınan 50 ml'lik örneklere 0,05 g reçine ilavesi yapılmış ve çalkalayıcıda 140 rpm'de 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda, örnekler mavi süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüdeki boyarmadde derişimi spektrofotometrede saf suya karşı 601 nm dalga boyunda absorbans ölçülerek belirlenmiştir.

5.7. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine pH Değerinin Etkisinin Belirlenmesi

pH'ın boyarmadde giderimine etkisini incelemek için 2,5, 3,2, 4,0 ,5,1, 6,1, 7,2, 8,2 pH değerlerinde denemeler yapılmıştır. Denemelerde, 1 g/l'lik stok çözeltiden alınan 50 ml çözelti saf su ile 1 l'ye tamamlanarak hazırlanan 50 mg/l'lik çözelti kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değeri HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak istenen değere ayarlanmıştır. Bu çözeltilerden alınan 50 ml'lik örneklere 0,05 g reçine ilavesi yapılmış 25ºC'de ağzı kapalı kapta çalkalayıcıda 140 rpm'de 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda, örnekler mavi süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüdeki boyarmadde derişimi spektrofotometrede saf suya karşı 601 nm dalga boyunda absorbans ölçülerek belirlenmiştir.

5.8. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Reçine Dozunun Etkisinin Belirlenmesi

Reçine miktarının boyarmadde giderimine etkisini incelemek için 1 g/l'lik stok çözeltiden alınan 50 ml çözelti saf su ile 1 l'ye tamamlanarak hazırlanan 50 mg/l'lik çözelti kullanılmıştır. 50 mg/l'lik çözeltiden alınan 50 ml'lik örneklere 0,02, 0,03, 0,04, 0,1, 0,25, 0,5 g reçine ilavesi yapılmış, çalkalayıcıda 25ºC'de 140 rpm'de 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda, örnekler mavi süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüdeki boyarmadde derişimi spektrofotometrede saf suya karşı 601 nm dalga boyunda absorbans ölçülerek belirlenmiştir. Elde edilen verilerden yararlanılarak Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilmiştir.

6. DENEYSEL BULGULAR

Kesikli iyon değişimi yöntemi ile Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile giderimi için farklı derişimlerde Remazol Black B çözeltileri kullanılarak kinetik çalışma yapılmıştır. Ayrıca başlangıç derişimi, pH, sıcaklık ve reçine dozu parametrelerinin boyarmadde giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Freundlich ve Langmuir izotermleri çizilerek uygun izoterm belirlenmiştir. Sözde birinci mertebe kinetik model ve sözde ikinci mertebe kinetik model kinetik çalışma bulgularına uygulanarak iyon değişimi işlergesi belirlenmiştir. Bunun için öncelikle Remazol Black B boyarmaddesinin maksimum absorbansı belirlenmiş ve çalışma doğrusu hazırlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular izleyen alt bölümlerde verilmiştir.

6.1. Maksimum Absorbansın Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

Remazol Black B boyarmaddesinin maksimum absorbans değerinin belirlenmesi için 575-605 nm aralığında 5'er nm aralıklarla spektrofotometrede alınan ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1'de ve bu tarama sonuçlarından yola çıkılarak 595-605 nm aralığında 1'er nm aralıklarla yapılan tarama sonuçları Çizelge 6.2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Remazol Black B boyarmaddesi için maksimum absorbansın elde edildiği dalga boyu 601 nm olarak belirlenmiş ve deneyler sırasında spektrofotometrede yapılan tüm ölçümler 601 nm'de yapılmıştır. Literatürde Bali ve arkadaşlarının yaptığı çalışma incelenmiş (Bali et al., 2004) ve Remazol Black B boyarmaddesi için belirlenen maksimum absorbans değerinin 597 nm olduğu görülmüştür. Bu çalışma baz alınarak Remazol Black B için yapılan tarama 575 nm'den başlatılmıştır.

Çizelge 6.1. Remazol Black B boyarmaddesi için 575-605 nm aralığında 5'er nm aralıklarla elde edilen spektrofotometre tarama bulguları

Dalga boyu (nm)	**Absorbans**
575	1,070
580	1,137
585	1,193
590	1,237
595	1,266
600	1,278
605	1,274

Çizelge 6.2. Remazol Black B boyarmaddesi için 596-605 nm aralığında 1'er nm aralıklarla elde edilen spektrofotometre tarama bulguları

Dalga boyu (nm)	Absorbans
596	1,269
597	1,273
598	1,274
599	1,276
600	1,278
601	1,279
602	1,278
603	1,276
604	1,274
605	1,273

6.2. Çalışma Doğrusunun Hazırlanması

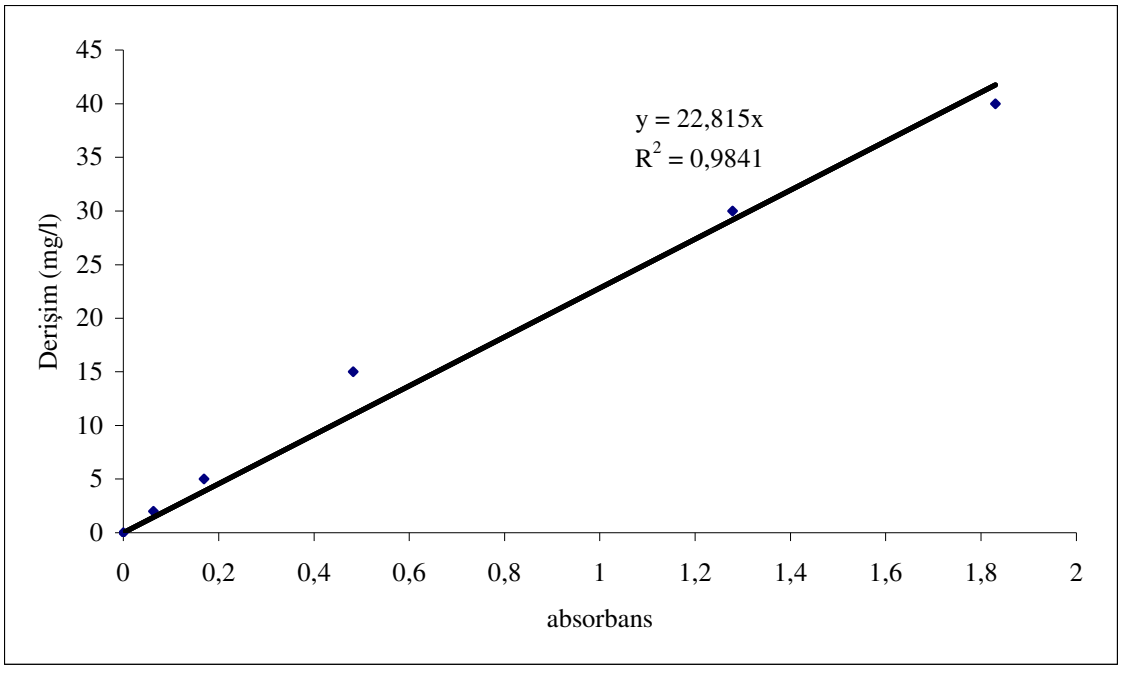
2 mg/l, 5 mg/l, 15 mg/l, 30 mg/l ve 40 mg/l'lik Remazol Black B çözeltilerinin 601 nm'de saf suya karşı spektrofotometrede okunan absorbans değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir. Bu veriler kullanılarak çizilen çalışma doğrusu Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Şekil 6.1'de, elde edilen deneysel noktaların regresyon analizi yapılarak denklemi

$$C = 22{,}815 \text{ abs} \qquad (6.1)$$

olarak bulunan doğru (Regresyon katsayısı=0,9841) çizilmiştir.

Çizelge 6.3. Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu bulguları

Derişim (mg/l)	0	2	5	15	30	40
Absorbans	0	0,063	0,169	0,482	1,279	1,830



Şekil 6.1. Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu.

6.3. Kinetik Çalışma Bulguları

10 mg/l, 25 mg/l ve 50 mg/l'lik Remazol Black B çözeltilerinden Dowex 2x8 reçinesi kullanılarak 25ºC'de iyon değişimi ile boyarmadde giderimi için kinetik çalışma bulguları sırasıyla Çizelge 6.4, Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da verilmiştir. Elde edilen verilerden yararlanılarak çizilen grafikler Şekil 6.2-6.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. 10 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile giderimi için kinetik çalışma bulguları

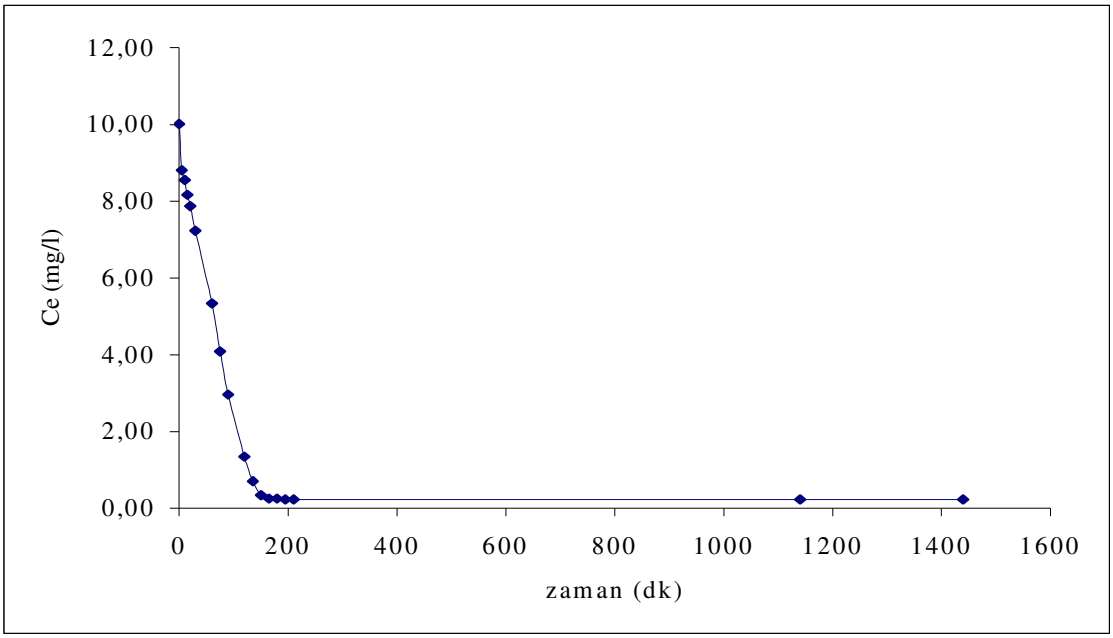
t(dk)	Absorbans	C_e (mg/l)	Boyarmadde giderimi (%)
0	0,439	10,02	0,00
5	0,386	8,81	12,11
10	0,375	8,56	14,61
15	0,358	8,17	18,49
20	0,345	7,87	21,45
30	0,317	7,23	27,82
60	0,234	5,34	46,72
75	0,179	4,08	59,24
90	0,130	2,97	70,40
120	0,059	1,35	86,57
135	0,031	0,71	92,94
150	0,015	0,34	96,58
165	0,011	0,25	97,50
180	0,011	0,25	97,50
195	0,010	0,23	97,72
210	0,010	0,23	97,72
1140	0,010	0,23	97,72
1440	0,010	0,23	97,72

Çizelge 6.5. 25 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile giderimi için kinetik çalışma bulguları

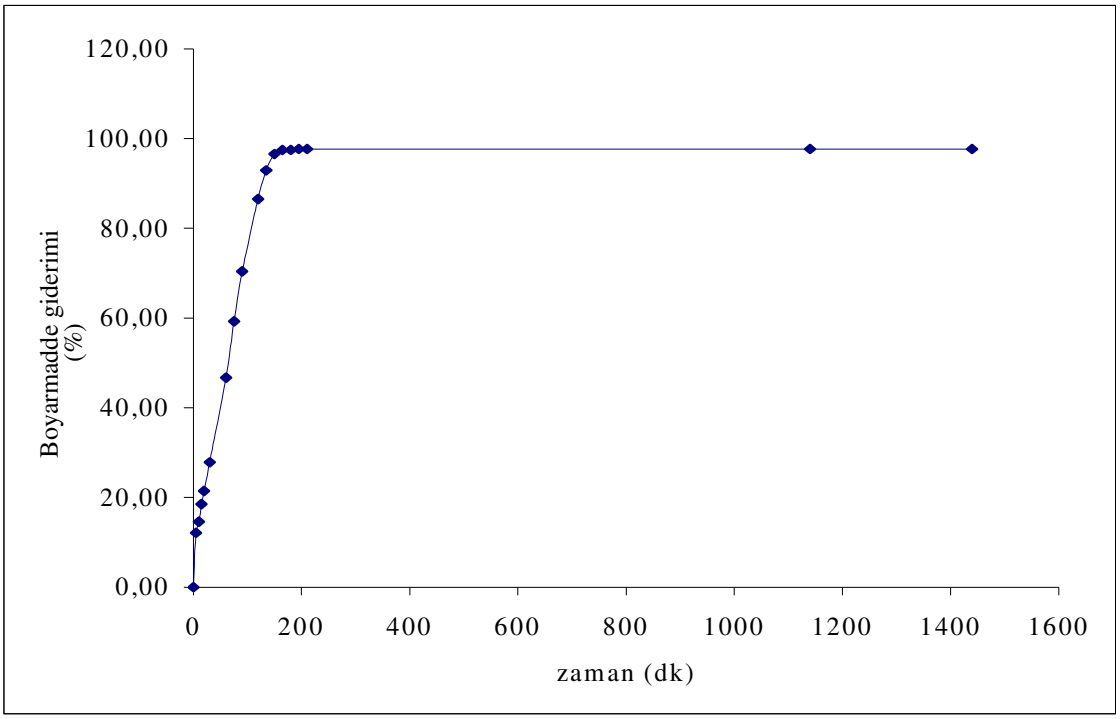
t (dk)	Absorbans	C_e (mg/l)	Boyarmadde giderimi (%)
0	1,097	25,03	0,00
5	0,959	21,88	12,59
10	0,933	21,29	14,96
15	0,892	20,35	18,69
20	0,882	20,12	19,60
30	0,865	19,74	21,15
45	0,826	18,85	24,71
60	0,8	18,25	27,08
75	0,74	16,88	32,55
90	0,708	16,15	35,47
120	0,656	14,97	40,20
150	0,6	13,69	45,31
180	0,546	12,46	50,23
210	0,486	11,09	55,70
240	0,452	10,31	58,80
270	0,416	9,49	62,08
300	0,371	8,46	66,18
330	0,339	7,73	69,10
360	0,301	6,87	72,56
390	0,273	6,23	75,12
420	0,23	5,25	79,04
450	0,218	4,97	80,13
1410	0,012	0,27	98,91
1440	0,012	0,27	98,91

Çizelge 6.6. 50 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile giderimi için kinetik çalışma bulguları

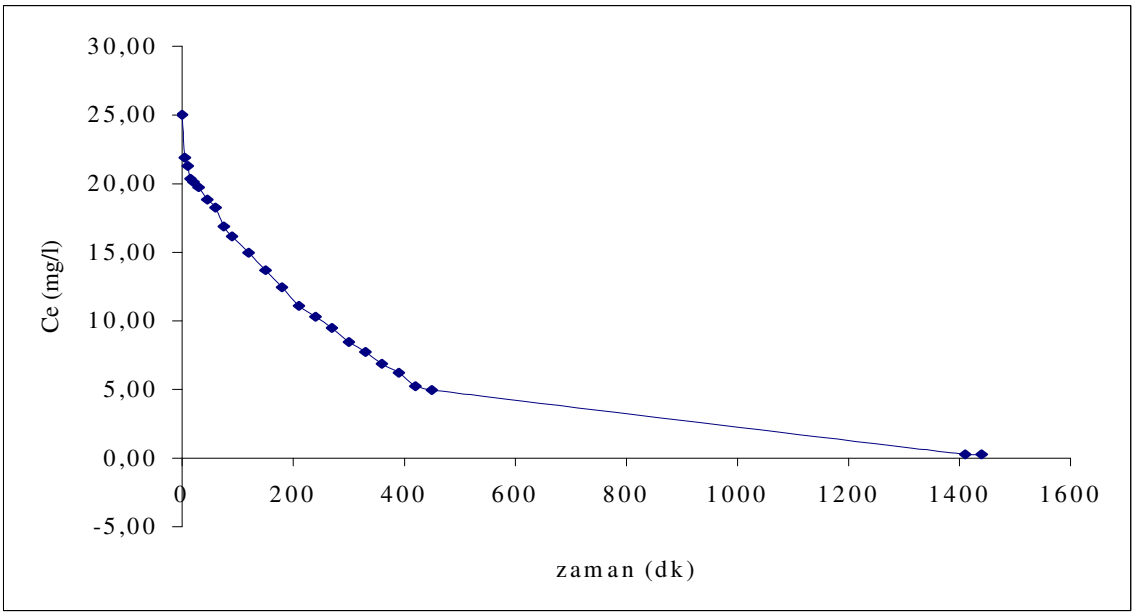
t(dk)	Absorbans	C_e (mg/l)	Boyarmadde giderimi (%)
0	2,194	50,06	0,00
120	1,811	41,32	17,46
150	1,689	38,53	23,02
180	1,511	34,47	31,14
210	1,416	32,31	35,47
240	1,377	31,42	37,24
270	1,281	29,23	41,62
1170	0,018	0,41	99,18
1200	0,018	0,41	99,18
1410	0,018	0,41	99,18
1440	0,018	0,41	99,18



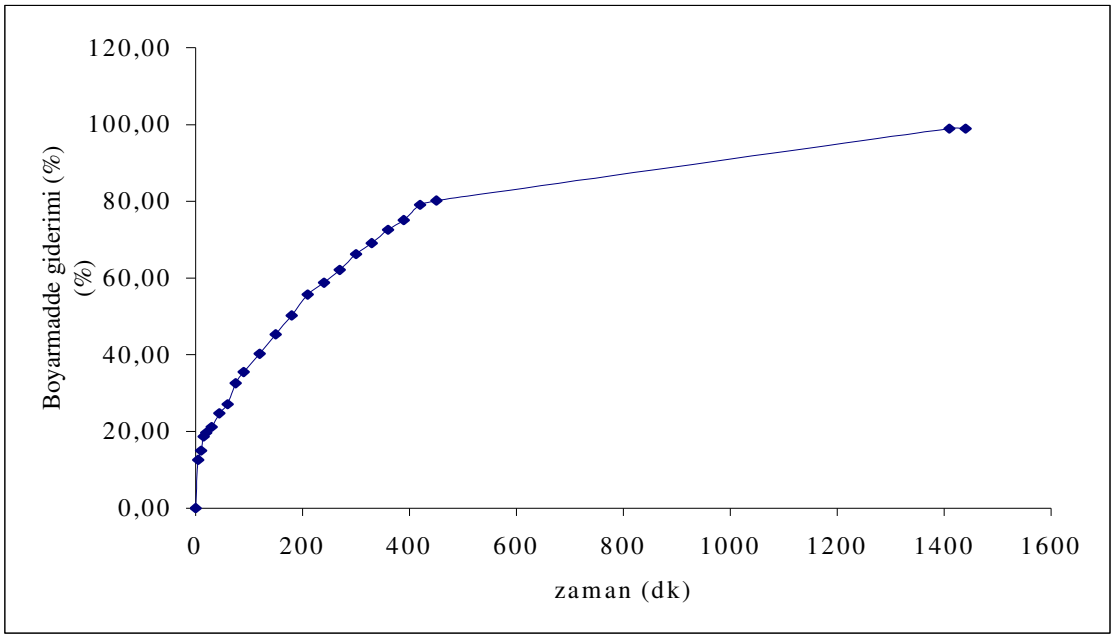
Şekil 6.2. 10 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde çözeltide kalan boyarmadde derişiminin zamana bağlı değişimi.



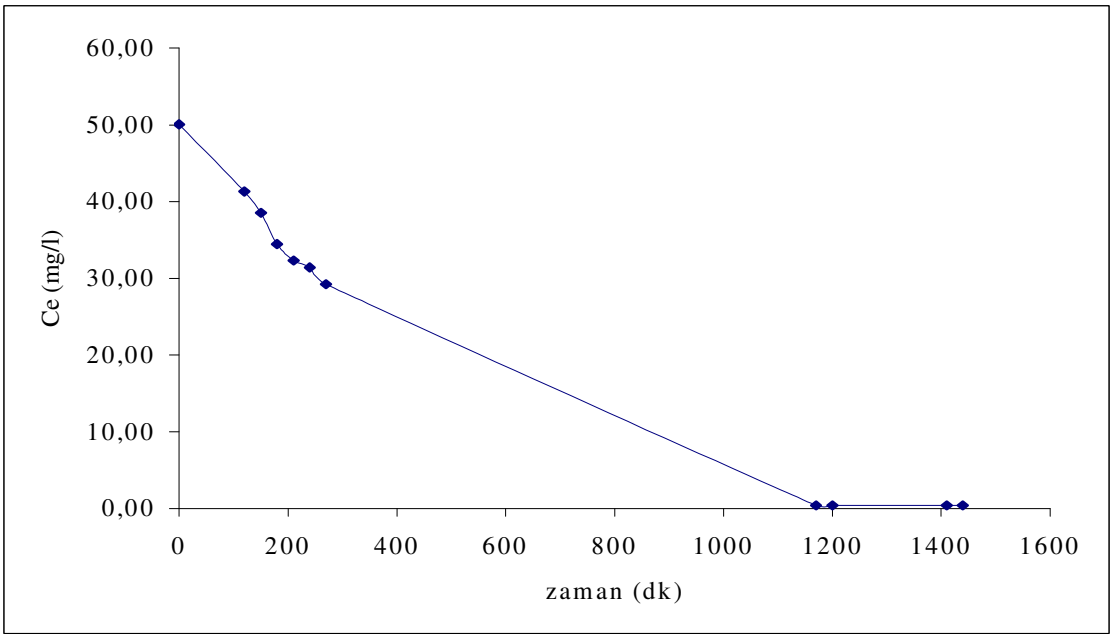
Şekil 6.3. 10 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde boyarmadde gideriminin (%) zamana bağlı değişimi.



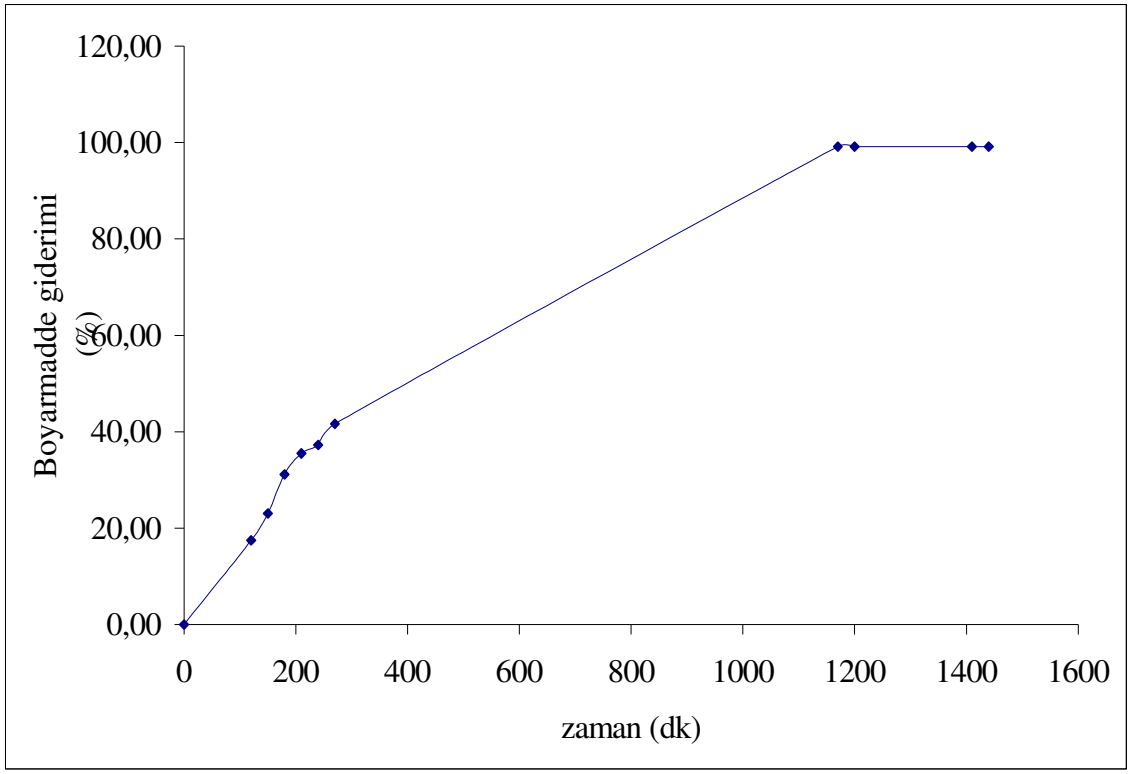
Şekil 6.4. 25 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde çözeltide kalan boyarmadde derişiminin zamana bağlı değişimi.



Şekil 6.5. 25 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde boyarmadde gideriminin (%) zamana bağlı değişimi.



Şekil 6.6. 50 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde çözeltide kalan boyarmadde derişiminin zamana bağlı değişimi.



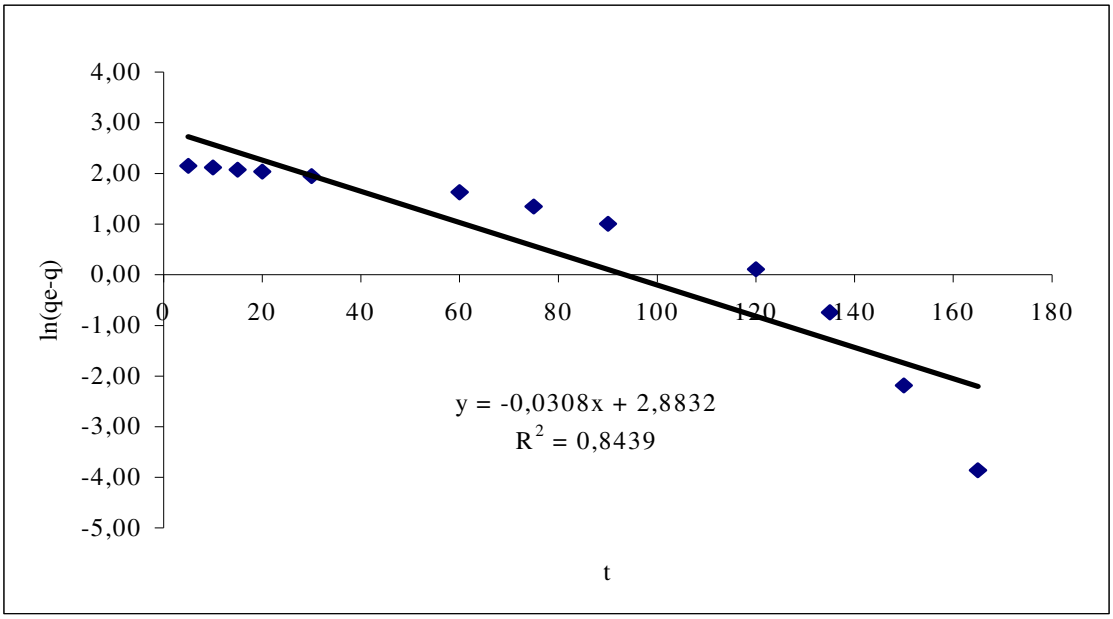
Şekil 6.7. 50 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B boyarmaddesinin Dowex 2x8 reçinesi ile gideriminde boyarmadde gideriminin (%) zamana bağlı değişimi.

6.4. İyon Değişimi Dinamikleri ile İlgili Bulgular

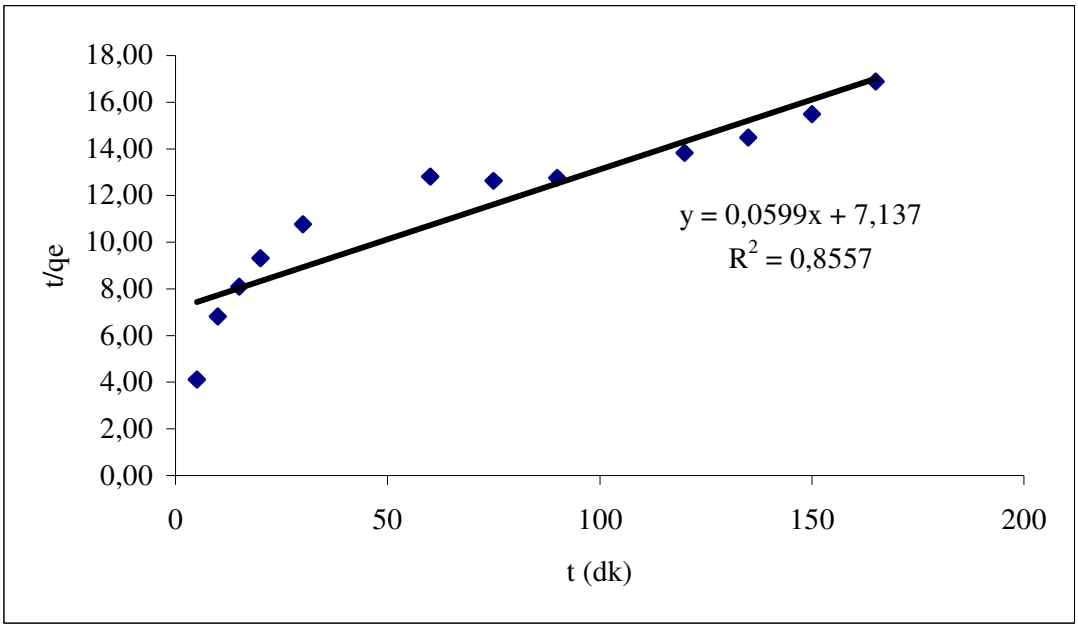
İyon değişimi işlergesini belirlemek için sözde birinci mertebe kinetik model ve sözde ikinci mertebe kinetik model 10 mg/l başlangıç derişiminde Remazol Black B çözeltisi ile yapılan kinetik çalışma bulgularına uygulanmıştır. Sözde birinci mertebe kinetik model ve sözde ikinci mertebe kinetik model için elde edilen veriler Çizelge 6.7'te verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak çizilen grafikler ise Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.7. Dowex 2x8 için kinetik model verileri

t (dk)	Absorbans	C_e (mg/l)	% Boyarmadde giderimi	q (mg/g)	t/q_e	q_e-q	ln(q_e-q)
5	0,386	8,81	12,11	1,21	4,12	8,58	2,15
10	0,375	8,56	14,61	1,46	6,83	8,33	2,12
15	0,358	8,17	18,49	1,85	8,10	7,94	2,07
20	0,345	7,87	21,45	2,15	9,31	7,64	2,03
30	0,317	7,23	27,82	2,79	10,76	7,00	1,95
60	0,234	5,34	46,72	4,68	12,82	5,11	1,63
75	0,179	4,08	59,24	5,94	12,63	3,85	1,35
90	0,13	2,97	70,40	7,05	12,76	2,74	1,01
120	0,059	1,35	86,57	8,67	13,83	1,12	0,11
135	0,031	0,71	92,94	9,31	14,50	0,48	-0,74
150	0,015	0,34	96,58	9,68	15,50	0,11	-2,19
165	0,011	0,25	97,50	9,79	16,89	0,02	-3,86



Şekil 6.8. Dowex 2x8 için sözde birinci mertebe kinetik model.



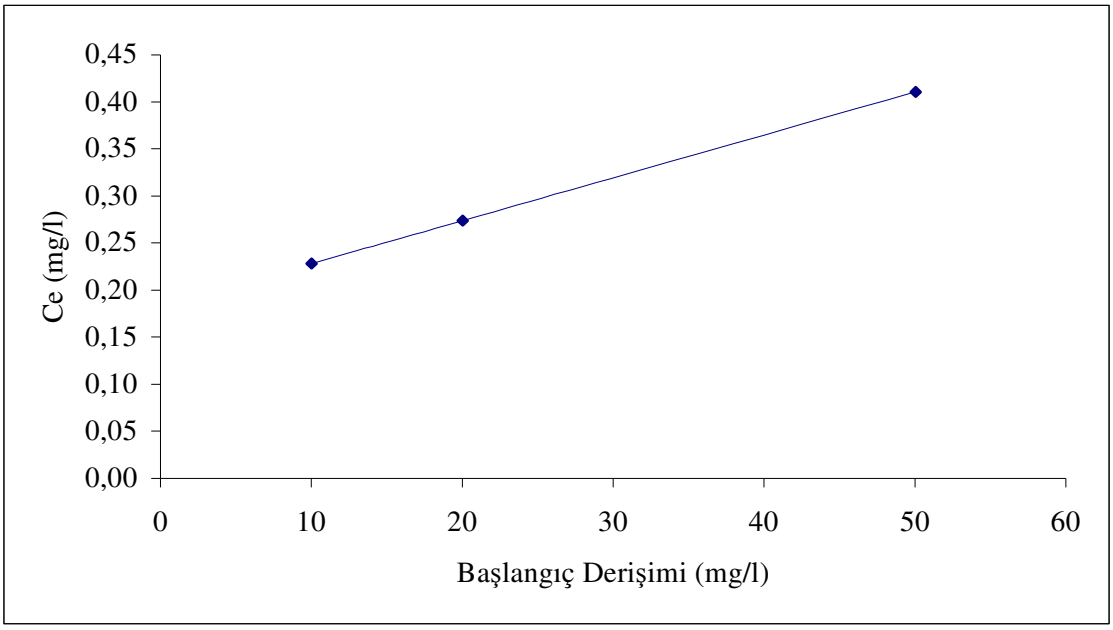
Şekil 6.9. Dowex 2x8 için sözde ikinci mertebe kinetik model.

6.5. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

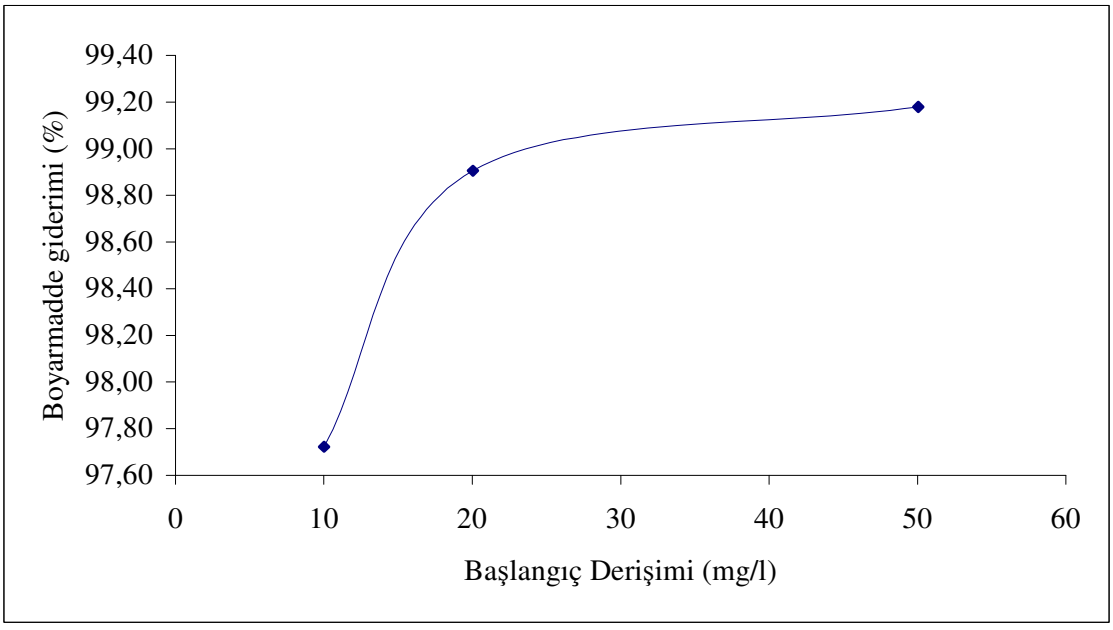
10 mg/l, 25 mg/l ve 50 mg/l'lik Remazol Black B çözeltilerinden Dowex 2x8 reçinesi kullanılarak boyarmadde giderimi için kinetik çalışma bulgularından yararlanılarak, her bir derişim için denge anında çözeltide kalan boyarmadde derişimi ve boyarmadde giderimi (%) hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 6.8 ve Şekil 6.10 ve 6.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.8. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi

C_o, Başlangıç derişimi (mg/l)	C_e (mg/l)	Boyarmadde giderimi (%)
10,02	0,23	97,72
25,03	0,27	98,91
50,06	0,41	99,18



Şekil 6.10. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında çözeltide kalan boyarmadde derişimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi.



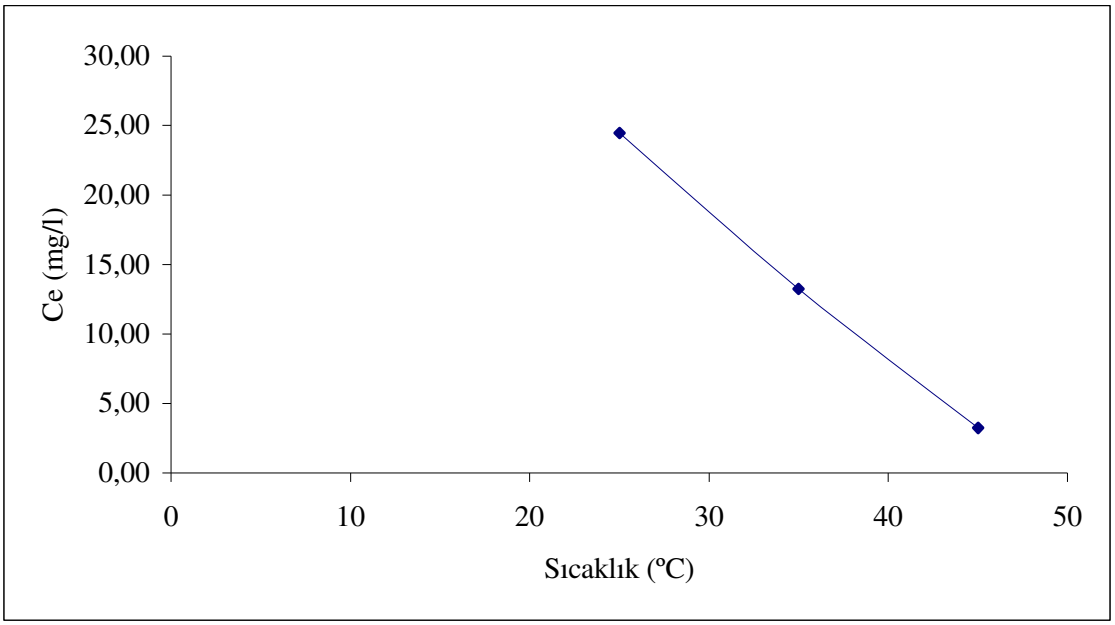
Şekil 6.11. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında % boyarmadde giderimi üzerine başlangıç derişiminin etkisi.

6.6. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

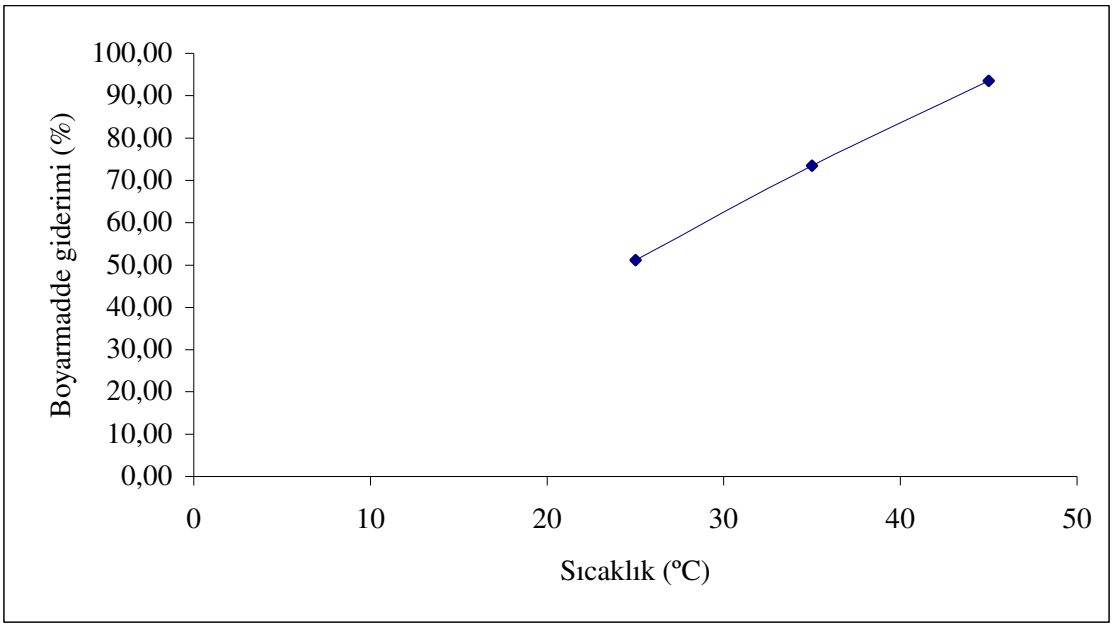
İyon değişim yöntemi ile boyarmadde giderimine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için 25, 35 ve 45 ºC'de denemeler gerçekleştirilmiştir. Üç farklı sıcaklıkta yapılan denemeler sonucunda elde edilen bulgular Çizelge 6.9'da gösterilmiş ve grafiksel olarak Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de verilmiştir.

Çizelge 6.9. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (ºC)	Absorbans	C_e (mg/l)	Boyarmadde giderimi (%)
25	1,072	24,46	51,14
35	0,581	13,26	73,52
45	0,142	3,24	93,53



Şekil 6.12. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında çözeltide kalan boyarmadde derişimi üzerine sıcaklığın etkisi.



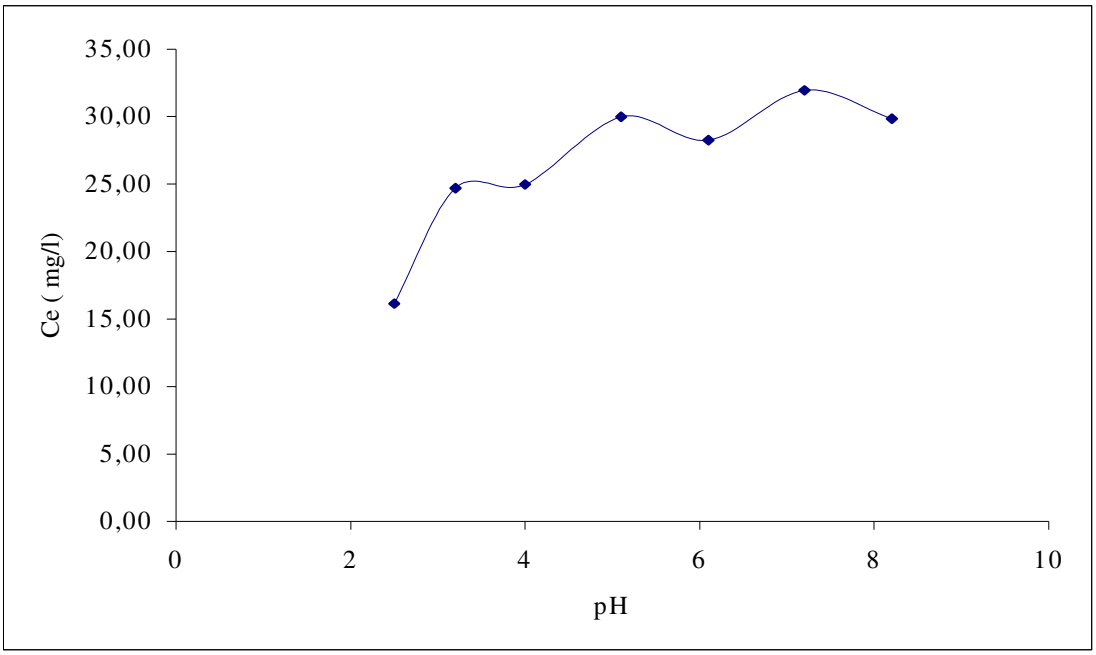
Şekil 6.13. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında boyarmadde giderimi (%) üzerine sıcaklığın etkisi.

6.7. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine pH Değerinin Etkisinin Belirlenmesi

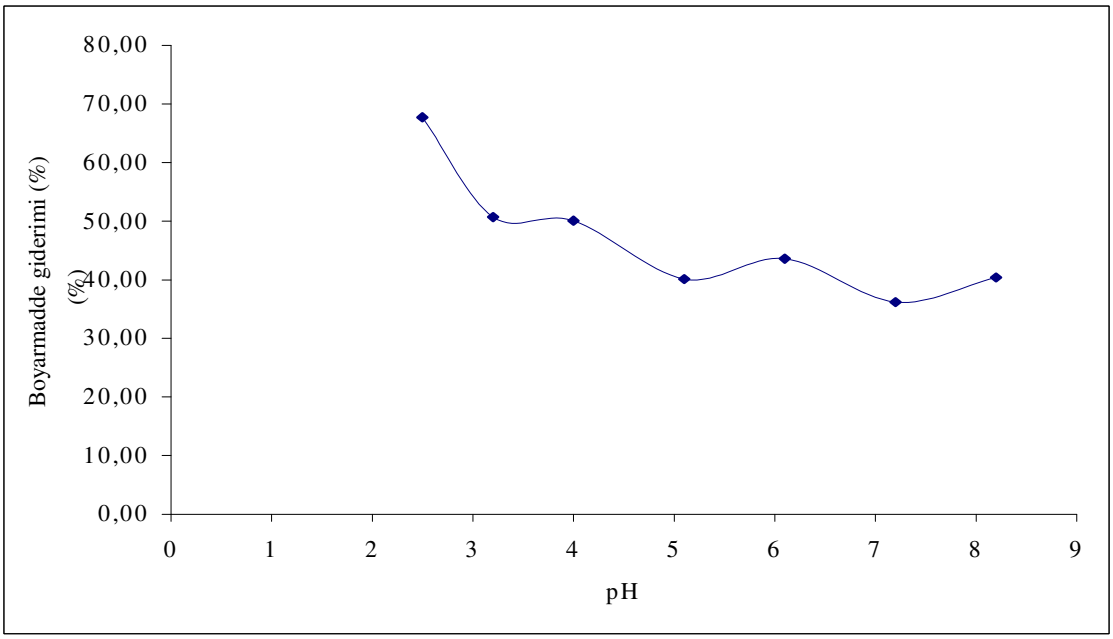
İyon değişim yöntemi ile boyarmadde giderimine pH değerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 50 mg/l'lik Remazol Black B çözeltisi farklı pH değerlerine ayarlanmış ve bu çözeltiler ile 25ºC'de kesikli deneyler yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 6.10'da ve Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'te verilmiştir.

Çizelge 6.10. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine pH değerinin etkisi

pH	Absorbans	C_e (mg/l)	Boyarmadde giderimi (%)
2,5	0,708	16,15	67,73
3,2	1,082	24,69	50,69
4	1,095	24,98	50,10
5,1	1,314	29,98	40,11
6,1	1,238	28,24	43,58
7,2	1,4	31,94	36,19
8,2	1,308	29,84	40,39



Şekil 6.14. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında çözeltide kalan boyarmadde derişimi üzerine pH değerinin etkisi.



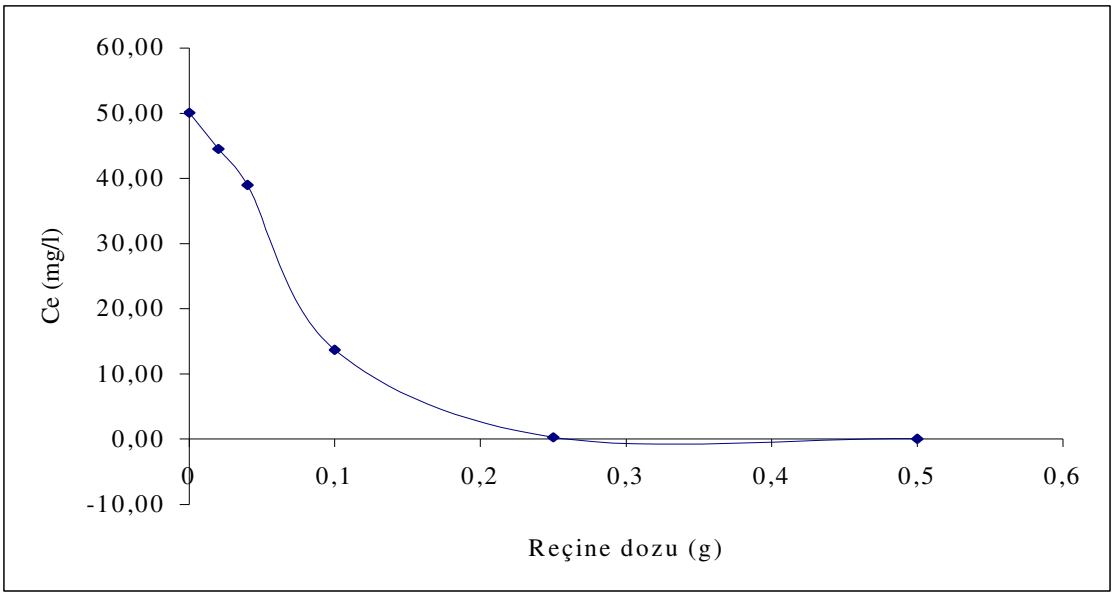
Şekil 6.15. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında boyarmadde giderimi (%) üzerine pH değerinin etkisi.

6.8. İyon Değişim Yöntemi İle Boyarmadde Giderimine Reçine Dozunun Etkisinin Belirlenmesi İle İlgili Bulgular

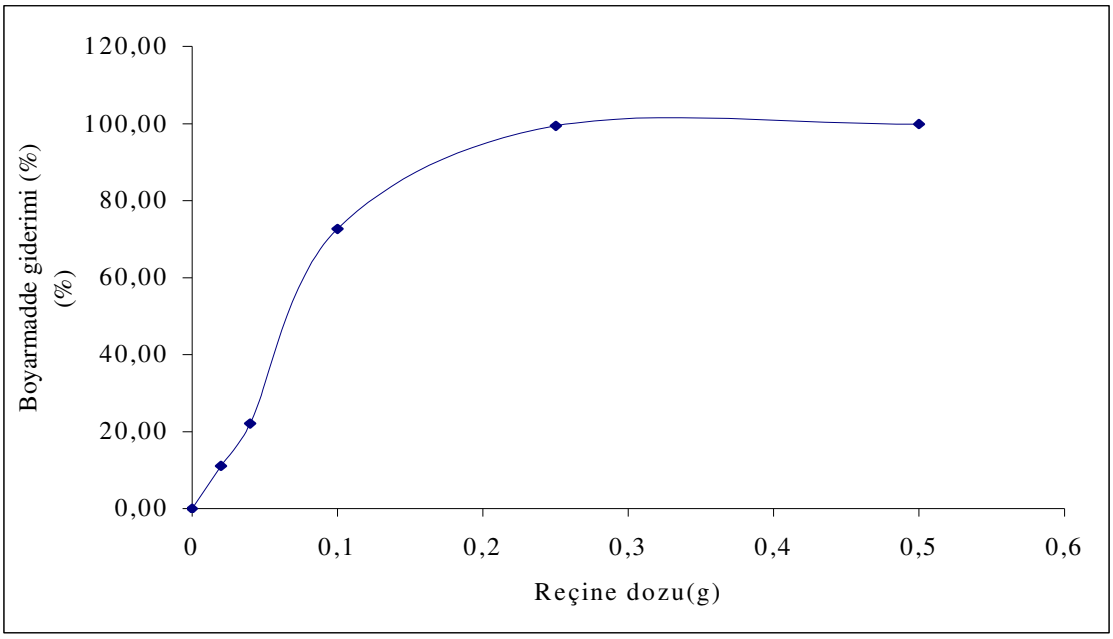
İyon değişim yöntemi ile boyarmadde giderimine reçine dozunun etkisinin belirlenmesi için farklı miktarlardaki reçine 50 mg/l derişimindeki Remazol Black B ile temas ettirilmiştir. 25ºC'de kesikli olarak yürütülen deneylerin sonuçları Çizelge 6.11'de verilmiş ve Şekil 6.16 ve 6.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.11. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine reçine dozunun etkisi

Reçine Dozu (g)	Absorbans	C_e (mg/l)	Boyarmadde giderimi (%)
0,00	2,194	50,06	0,00
0,02	1,950	44,49	11,13
0,04	1,709	38,99	22,11
0,10	0,600	13,69	72,65
0,25	0,014	0,32	99,36
0,50	0,002	0,05	99,91



Şekil 6.16. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında çözeltide kalan boyarmadde derişimi üzerine reçine dozunun etkisi.



Şekil 6.17. Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin gideriminde denge anında boyarmadde giderimi (%) üzerine reçine dozunun etkisi.

6.9. Adsorpsiyon İzotemleri ve Elde Edilen Bulgular

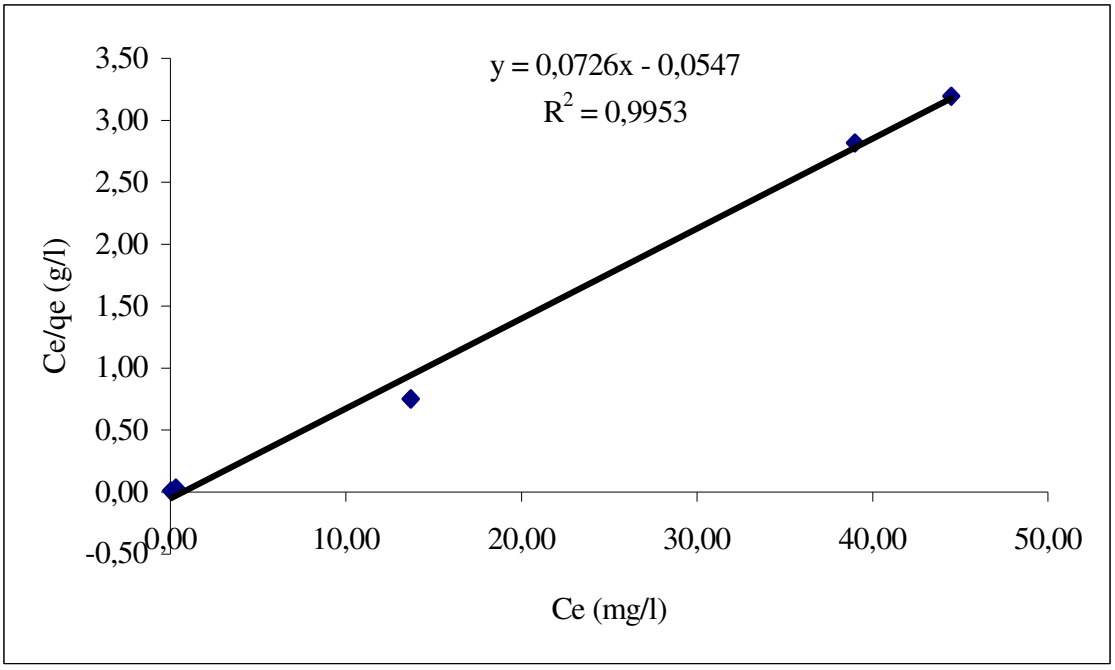
İyon değişim yöntemi ile boyarmadde giderimine reçine dozunun etkisinin belirlenmesi için elde edilen deney sonuçları Çizelge 6.11'de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin çizilmesi için Çizelge 6.11'deki verilerden yararlanılarak Çizelge 6.12 ve Çizelge 6.13'te verilen hesaplamalar yapılmış ve Langmuir ve Freundlich izotermleri sırasıyla Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'da gösterilmiştir. Çizilen grafiklerden yararlanarak hesaplanan, Dowex 2x8 için Langmuir ve Freundlich sabitleri Çizelge 6.14'te verilmiştir.

Çizelge 6.12. Langmuir izotermi verileri

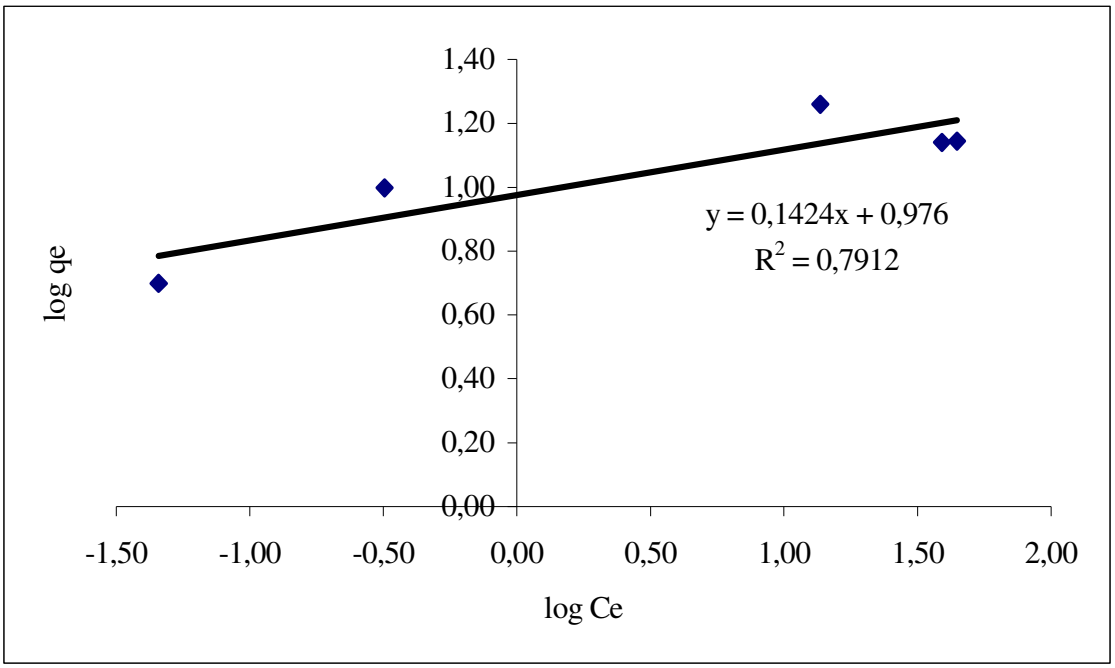
Reçine Dozu (g)	Absorbans	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/l)
0,02	1,950	44,49	13,93	3,19
0,04	1,709	38,99	13,84	2,82
0,10	0,600	13,69	18,19	0,75
0,25	0,014	0,32	9,95	0,03
0,50	0,002	0,05	5,00	0,01

Çizelge 6.13. Freundlich izotermi verileri

Reçine Dozu (g)	Absorbans	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	log Ce	log qe
0,02	1,950	44,49	13,93	1,65	1,14
0,04	1,709	38,99	13,84	1,59	1,14
0,10	0,600	13,69	18,19	1,14	1,26
0,25	0,014	0,32	9,95	-0,50	1,00
0,50	0,002	0,05	5,00	-1,34	0,70



Şekil 6.18 Langmuir İzotermi.



Şekil 6.19. Freundlich izotermi.

Çizelge 6.14. Dowex 2x8 için Langmuir sabitleri, Freundlich sabitleri ve ayırma faktörleri

Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
q_o	b	R^2	n	K_f	R^2
13,77	-1,33	0,9953	7,02	9,46	0,7912

7. BULGULARIN TARTIŞILMASI

10, 25 ve 50 mg/l başlangıç derişimindeki Remazol Black B çözeltileri ile 24 saat süre ile yapılan kinetik çalışma bulguları Çizelge 6.4-6.6'da ve Şekil 6.2-6.7'de gösterilmiştir. Deney sonuçları ve şekiller incelendiğinde 10 mg/l başlangıç derişimindeki çözelti için boyarmadde gideriminin başlangıçta hızlı daha sonra yavaş bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Başlangıçta reçine ile temas eden boyarmadde reçinedeki boş merkezlere hızla sorplanmıştır. Zamanla reçinedeki bu merkezler dolmuş ve giderim hızı azalmıştır. Belirli bir süre sonunda boyarmadde giderim yüzdesinin değişmediği gözlenmiştir. Bu anda reçinenin doygunluğa ulaştığı ve çözeltinin dengeye geldiği kabul edilir.

Çözeltinin başlangıç derişiminin Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi için Çizelge 6.8 ve Şekil 6.10-6.11 incelenmiştir. Başlangıç derişimi arttıkça çözeltide kalan boyarmadde derişiminin arttığı ve bunun yanında boyarmadde giderim yüzdesinin de arttığı gözlenmiştir. Boyarmadde giderim yüzdesinin artması beklenmeyen bir durumdur. Literatürde, konu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde tam tersi sonuçların elde edildiği görülmüştür. Ancak Kuleyin ve Ergun'un katyon değiştirici zeolit kullanarak amonyak azotu giderimi için yaptıkları çalışmada benzer bir durumla karşılaşılmıştır (Kuleyin ve Ergun, 2004). Yapılan çalışmada, belirli bir derişim artışına kadar giderim yüzdesinin arttığı ve daha sonra giderim yüzdesinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum bazı iyon değiştiricilerin, iyon değiştirici özelliklerinin yanı sıra adsorpsiyon özelliği de taşımaları ve belli bir derişime kadar iyon değiştirici ve giderilecek madde arasında adsorpsiyon olayı olduğu, daha sonra gözenekler dolduğunda iyon değişimi olayının gerçekleştiği şeklinde açıklanmıştır. Bu çalışmada da benzer bir durumun söz konusu olabileceği düşünülmüştür. Daha yüksek derişimlerde çalışıldığında, derişim arttıkça boyarmadde gideriminin (%) azalacağı düşünülmektedir.

Dowex 2x8 reçinesi ile Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için 25, 35 ve 45ºC'de gerçekleştirilen deney sonuçları Çizelge 6.9 ve Şekil 6.12-6.13'te gösterilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde sıcaklığın artması ile boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı görülmüştür. 25ºC'de

gerçekleştirilen deneyde 24 saat sonunda boyarmadde giderimi %51,14 iken, 35ºC'de %73,52 ve 45ºC'de ise %93,53 olarak gözlenmiştir. Bu durum, sıcaklık artışının moleküllerin kinetik enerjisini arttırarak hareketini hızlandırdığı ve çözeltideki aktivitenin hızlanarak giderim veriminin arttığı şeklinde yorumlanabilir.

pH değişiminin Dowex 2x8 reçinesi ile boyarmadde giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 6.10 ve Şekil 6.14-6.15'te gösterilmiştir. Deney sonuçları ve şekiller incelendiğinde Remazol Black B için en iyi giderimin pH 2'de gerçekleştiği ve pH değeri arttıkça giderim veriminin de düzensiz olarak azaldığı görülmüştür. Bazik ortamda giderim yüzdesini azalması, ortamdaki hidroksil iyonlarının ortak iyon etkisi yaparak giderimi azalttığı şeklinde yorumlanabilir.

Reçine dozunun boyarmadde giderimine etkisinin belirlenebilmesi için yapılan deneysel bulgular Çizelge 6.11 ve Şekil 6.16-6.17'te gösterilmiştir. Değişik reçine miktarlarıyla yapılan deneyler sonunda reçine dozunun artmasıyla boyarmadde gideriminin arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, boyarmadde derişimi sabit kalırken reçine miktarının artması ile birlikte reçinedeki iyon değişim merkezlerinin artmasıdır.

Dowex 2x8 reçinesi için Langmuir ve Freundlich eşitliklerine ait veriler Çizelge 6.12-6.13'te verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak çizilen izotermler ise Şekil 6.18-6.19'da gösterilmiştir. Regresyon katsayılarına göre Dowex 2x8 için deneysel verilerin Langmuir eşitliğine uyduğu görülmüştür. Bu durum sorpsiyonun tek tabakalı olduğunu da doğrular.

İyon değişimi işlergesinin belirlenmesi amacıyla deneysel bulgulara uygulanan sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe kinetik model verileri Çizelge 6.7 ve Şekil 6.8-6.9'da gösterilmiştir. Şekillerin incelenmesi sonucunda, sözde birinci mertebe kinetik model için qe değerinin17,87 mg/g, sözde ikinci mertebe kinetik model için qe değerinin 16,69 mg/g olduğu görülmüştür. Sözde ikinci mertebe kinetik model için qe değerinin, deneysel sonuçlardan elde edilen qe değerine (9,79 mg/g) daha yakın olması ve regresyon katsayıları dikkate alındığında, reçinenin ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. İkinci mertebe kinetik model, hız kontrol eden işlergenin kimyasal sorpsiyon olduğunu destekler (Wu et al., 2001).

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Alıcı su ortamlarının çeşitli etkilerle doğal niteliğinin bozulmasında en büyük etkenlerden biri endüstriyel atıklardır. Üretimlerinde yüksek miktarda su tüketen dolayısıyla da yüksek miktarda atık su deşarj eden tekstil endüstrisi, kirletici kaynaklar arasında ilk sıralarda yer alır. Tekstil endüstrisi atık sularındaki kirlilik parametreleri arasında en önemlilerinden biri renkliliktir. Atık sulardaki renkliliğe boyarmaddeler sebep olur. Bu boyarmaddeler, atık suya sadece renk vermekle kalmayıp içerdikleri toksik maddeler sebebiyle de canlı organizmalara zarar verirler. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık suları alıcı ortamlara boşaltılmadan önce içerdikleri boyarmaddeler giderilmelidir.

Boyarmadde giderimi için iyon değişimi yönteminin uygun olacağı düşünülerek, bu çalışmada iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan bir azo-reaktif boyarmadde olan Remazol Black B boyarmaddesinin giderimi araştırılmıştır. Deneyler sırasında tekstil endüstrisi atık suyu kullanılmamış, boyarmadde çözeltisi sentetik olarak hazırlanmıştır. Deney sonuçlarından, Remazol Black B boyarmaddesinin iyon değişimi yöntemi ile başarılı bir şekilde giderilebileceği görülmüştür.

Bu yöntemin ekonomik olması açısından kullanılan reçinenin rejenere edilebilmesi önemlidir.

Atıksulardan zararlı maddelerin giderilmesinden önce, atıksuların miktarlarının azaltılmasına ve alıcı ortamlara daha az zararlı madde bırakılmasına çalışmak ve bu konuda gerekli önlemleri almak çevre kirliliğini engellemek açısından önemli noktalardan biridir.

Tekstil atıksularının kirlenme yükünün %90'ından fazlasının kimyasal maddelerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu sebeple tekstil proseslerinde kullanılan kimyasal madde miktarının azaltılmasıyla daha düşük kirlenme yükleri oluşacak ve işletmeler için üretim masrafları azalacaktır.

Lif üzerine tutunamayan boyarmadde yıkama prosesleri ile atıksuya geçer. Life tututamayan boyarmadde miktarı, boyarmadde sınıfına ve boyama yöntemine bağlıdır. Üretim aşamasında boyarmadde seçimi dikkatlice yapılmalıdır.

Tekstil terbiyesinde bazı önlemler alarak kullanılan su miktarını ve atıksu miktarını azaltmak da mümkün olabilir. Özellikle işletmelerde son durulamalarda kullanılan suların depolanarak birkaç kez daha kullanılması yine atıksu miktarını azaltmak için iyi bir yöntem olabilir.

EK AÇIKLAMALAR-A

KANSEROJEN ARiLAMiNLER

4-aminodifenilbenzidin

4-klor- α- toluidin

2-naftilamin

α -aminoazotoluol

2-amino-4-nitrotoluol

p-kloranilin

2,4-diaminoanisol

4,4-diaminodifenilmetan

3,3-diklorbenzidin

3,3-dimetoksibenzidin

3,3-dimetilbenzidin

3,3-dimetil 4,4-diaminodifenilmetan

p-kresidin,

4,4-metilen-bis-(2-kloranilin)

4,4-oksidianilin

4,4-tiodianilin

α -toluidin

2,4-toluendiamin

2,5,5-Trimetilanilin

EK AÇIKLAMALAR-B

YASAKLI BOYARMADDE LİSTESİ

Çizelge B.1. Kullanımı yasaklanan boyarmadde listesi

C.I. Generic Name	C.I. No	Diazokomponent
Acid Orange 45	22195	B
Acid Red 4	14710	o-An
Acid Red 5	14905	o-An
Acid Red 24	16140	o-T
Acid Red 26	16150	p-Aab
Acid Red 73	27290	B
Acid Red 85	22245	T
Acid Red 114	23635	o-A
Acid Red 115	27200	p-Aab
Acid Red 116	26660	D
Acid Red 128	24125	o-A
Acid Red 128	2665	p-Aab
Acid Red 148	27190	o-T
Acid Red 150	20560	T
Acid Red 158	18133	o-An
Acid Red 167	18129	o-T
Acid Red 264	18075	p-Aab
Acid Red 264	42640	o-An
Acid Red 420	30336	o-An
Acid Violet 12	37085	B
Acid Violet 49	37105	B
Acid Brown 415	37235	o-An
Acid Black 29	37225	o-An
Acid Black 94	37230	T
Acid Black 131	21010	C
Acid Black 132	76035	2-A-4N
Acid Black 209	22250	D
Azoic Diazo Componenet	22010	B
11	23660	T
Azoic Diazo Componenet	22370	p-Aab
12	23375	o-An
Azoic Diazo Componenet	23380	2,4-T
48	23820	2,4-T
Azoic Diazo Componenet	22130	B
112	23370	B
Azoic Diazo Componenet	29173	T
113	22310	B
Basic Red 111	23500	T

Çizelge B.1. Kullanımı yasaklanan boyarmadde listesi (devam)

Basic Red 42	24100	T
Basic Brown 4	22145	T
Developer 14	22155	B
= Oxidation Base 20	22150	T
Direct Yellow 1	23560	o-T
Direct Yellow 24	23565	B
Direct Yellow 48	29185	T
Direct Orange 1	29190	D
Direct Orange 6	22120	B
Direckt Orange 7	22240	B
Direct Blue 295	23630	B
Direct Orange 8	22500	T
Direct orange 10	23050	T
Direct orange 108	29175	o-An
Direct Red 1	23505	o-An
Direct Red 2	29200	B
Direct Red 7	22570	B
Direct Red 10	22550	T
Direct Red 13	23520	B
Direct Red 17	22480	Dcb
Direct Red 21	24410	o-T
Direct Red 22	22590	T
Direct Red 24	23705	o-An
Direct Red 26	22610	B
Direct Red 28	24140	B
Direct Red 37	24155	T
Direct Red 39	24340	B
Direct Red 44	23850	D
Direct Red 46	24400	B
Direct Red 62	24280	T
Direct Red 67	23790	B
Direct Red 72	24145	D
Direct Violet 1	23860	D
Direct Violet 12	24411	D
Direct Violet 21	24175	T
Direct Violet 22	24115	D
Direct Blue 1	30280	D
Direct Blue 2	30295	T
Direct Blue 3	30315	D
Direct Blue 6	30387	D
Direct Blue 8	30045	D
Direct Blue 9	30110	D
Direct Blue 10	22311	D

Çizelge B.1. Kullanımı yasaklanan boyarmadde listesi (devam)

Direct Blue 14	30140	D
Direct Blue 15	36030	D
Direct Blue 22	31725	T
Direct Blue 25	35660	B
Direct Blue 35	35520	B
Direct Blue 53	31710	B
Direct Blue 76	22345	B
Direct Blue151	30056	T
Direct Blue 160	30145	B
Direct Blue 173	31740	B
Direct Blue 192	30120	B
Direct Blue 201	30368	B
Direct Blue 215	30245	B
Direct Green 1	22580	B
Direct Green 6	30235	B
Direct Green 8	30400	B
Direct Green 81	26090	B
Direct Green 85	26070	B
Direct Brown 1	26130	B
Direct Brown 1:2	64500	B
Direct Brown 2		B
Direct Brown 6		B
Direct Brown 25		T
Direct Brown 27		B
Direct Brown 31		B
Direct Brown 33		B
Direct Brown 51		D
Direct Brown 59		T
Direct Brown 79		p-Aab
Direct Brown 95		p-Aab
Direct Brown 101		p-Aab
Direct Brown 154		p-Aab
Direct Brown 222		p-Aab
Direct Black 4		
Direct Black 29		
Direct Black 38		
Direct Black 91		
Direct Black 154		
Disperse Yellow 7		
Disperse Yellow 23		
Disperse Yellow 56		
Disperse Yellow 149		
Disperse Red 151		
Disperse Blues 1		

EK AÇIKLAMALAR-C

BAZI BOYARMADDELERİN İTHALİNE İLİŞKİN TEBLİĞ

(İTHALAT : 2005/15) (31.12.2004 t. 25687 s. R.G.)

Dış Ticaret Müsteşarlığından:

Madde 1- İnsan sağlığına zararlı etkilerinin olmasi sebebiyle, Sağlık Bakanlığı'nın 9/12/1994 tarihli ve 15488 sayılı Genelgesi ile, Çizelge C.1'de yer alan aminlerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imali için kullanılması ve Çizelge C.2.'de color index isimleri ve gümrük tarife istatistik pozisyonları belirtilen boyarmaddelerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanılması 1/3/1995 tarihinden itibaren yasaklanmıştır.

Madde 2- 1inci maddede öngörülen bu tedbir çerçevesinde, Çizelge C.2.'de color index isimleri ve gümrük tarife istatistik pozisyonları belirtilen boyarmaddelerin ithali yasaklanmıştır.

Madde 3- İthal edilecek boyar maddelerin faturalarında, boyarmadde isimleri ve gümrük tarife istatistik pozisyonları ayrıca belirtilecektir.

Madde 4- Çizelge C.1.'de madde isimleri, CAS numaraları ve gümrük tarife istatistik pozisyonları belirtilen aminlerin deri, tekstil ve konfeksiyon boyahanelerinde boya imali için kullanılmaları ile üretimlerinde Çizelge C.2.'de belirtilen boyarmaddeler kullanılan Çizelge C.3.'de yer alan deri, tekstil ve konfeksiyon ürünlerinin iç piyasaya arz edilmesi 1inci maddede belirtilen Genelge hükümlerine tabidir. Sağlık Bakanlığı'nca, anılan Genelgeye aykırı hareket edenler hakkında, ilgili mevzuat hükümleri çerçevesinde gereken önlem ve müeyyideler uygulanır.

Madde 5- 31/12/2003 tarihli ve 25333 1. mükerrer sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan İthalat : (2004/15) sayılı "Bazı Boyarmaddelerin İthaline İlişkin Tebliğ" yürürlükten kaldırılmıştır.

Madde 6- Bu Tebliğ1/1/2005 tarihinde yürürlüğe girer.

Madde 7- Bu Tebliğ hükümlerini Diş Ticaret Müsteşarlığı'nın bağlı olduğu Bakan yürütür.

Çizelge C.1. Kullanımı yasaklanan aminler

Madde ismi	CAS Numarası	G.T.İ.P.
Chloroaniline	106-47-8	2921.42.10.00.11
2,4,5 trimethylaniline	137-17-7	2921.42.90.00.19
o-toludine	95-53-4	2921.43.00.00.11
4-chloro-o-toluidine	95-69-2	2921.43.00.00.19
5-nitro-o-toluidine	99-55-8	2921.43.00.00.19
4,4-methylenedi-o-toluidine	838-88-0	2921.43.00.00.19
4-aminobiphenyl	92-67-1	2921.44.00.90.19
2-napththylamine	91-59-8	2921.45.00.00.21
4-methyl-m-phenylenediamine	95-80-7	2921.51.90.00.13
4,4-methylene-bis-(2-chloro-aniline)	101-14-4	2921.59.20.00.00
Benzidine	92-87-5	2921.59.90.00.11
4,4-diaminodiphenylmethane	101-77-9	2921.59.90.00.19
3,3-dimethylbenzidine	119-93-7	2921.59.90.00.19
3,3-dichlorobenzidine	91-94-1	2921.59.90.00.19
o-anisidine	90-04-0	2922.22.00.00.11
3,3-dimethoxybenzidine	119-90-4	2922.22.00.00.12
4,4-oxydianiline	101-80-4	2922.29.00.00.19
p-cresidine	120-71-8	2922.29.00.00.19
4-methoxy-m-phenylenediamine	615-05-4	2922.29.00.00.19
4-aminoazobenzene	60-09-3	2927.00.00.00.29
0-aminoazotoluene	97-56-3	2927.00.00.00.29
4,4-thiodianiline	139-65-1	2930.90.70.90.16

Çizelge C.2. İthali yasaklanan boyarmaddeler

Color Index İsmi	G.T.İ.P
Acid Orange 45	3204.12.00.00.11
Acid Red 4	" "
Acid Red 5	" "
Acid Red 24	" "
Acid Red 26	" "
Acid Red 73	" "
Acid Red 85	" "
Acid Red 114	" "
Acid Red 115	" "
Acid Red 116	" "
Acid Red 128	" "
Acid Red 148	" "
Acid Red 150	" "
Acid Red 158	" "
Acid Red 167	" "
Acid Red 264	" "
Acid Red 265	" "
Acid Red 420	" "
Acid Violet 12	" "
Acid Violet 49	" "
Acid Brown 415	" "
Acid Black 29	" "
Acid Black 94	" "
Acid Black 131	" "
Acid Black 132	" "
Acid Black 209	" "
Azoic Diazo Component 11	3204.19.00.00.19
Azoic Diazo Component 12	" "
Azoic Diazo Component 48	" "
Azoic Diazo Component 112	" "
Azoic Diazo Component 113	3204.19.00.00.19
Basic Red 111	3204.13.00.00.00
Basic Red 42	" "
Basic Brown 4	" "
Developer 14	3204.19.00.00.19
Oxidation Base 20	" "
Direct Yellow 1	3204.14.00.00.00
Direct Yellow 24	" "
Direct Yellow 48	" "
Direct Orange 1	" "
Direct Orange 6	" "
Direct Orange 7	" "
Direct Orange 8	" "

Çizelge C.2. İthali yasaklanan boyarmaddeler (devam)

Direct Orange 10	" "
Direct Orange 108	" "
Direct Red 1	" "
Direct Red 2	" "
Direct Red 7	" "
Direct Red 10	" "
Direct Red 13	" "
Direct Red 17	" "
Direct Red 21	" "
Direct Red 22	" "
Direct Red 24	" "
Direct Red 26	" "
Direct Red 28	" "
Direct Red 37	" "
Direct Red 39	" "
Direct Red 44	" "
Direct Red 46	" "
Direct Red 62	" "
Direct Red 67	" "
Direct Red 72	" "
Direct Violet 1	" "
Direct Violet 12	" "
Direct Violet 21	" "
Direct Violet 22	" "
Direct Blue 1	" "
Direct Blue 2	" "
Direct Blue 3	" "
Direct Blue 6	" "
Direct Blue 8	" "
Direct Blue 9	" "
Direct Blue 10	" "
Direct Blue 14	3204.14.00.00.00
Direct Blue 15	" "
Direct Blue 22	" "
Direct Blue 25	" "
Direct Blue 35	" "
Direct Blue 53	" "
Direct Blue 76	" "
Direct Blue 151	" "
Direct Blue 160	" "
Direct Blue 173	" "
Direct Blue 192	" "
Direct Blue 201	" "
Direct Blue 215	" "

Çizelge C.2. İthali yasaklanan boyarmaddeler (devam)

Direct Blue 295	" "
Direct Green 1	" "
Direct Green 6	" "
Direct Green 8	" "
Direct Green 8:1	" "
Direct Green 85	" "
Direct Brown 1	" "
Direct Brown 1:2	" "
Direct Brown 2	" "
Direct Brown 6	" "
Direct Brown 25	" "
Direct Brown 27	" "
Direct Brown 31	" "
Direct Brown 33	" "
Direct Brown 51	" "
Direct Brown 59	" "
Direct Brown 79	" "
Direct Brown 95	" "
Direct Brown 101	" "
Direct Brown 154	" "
Direct Brown 222	" "
Direct Black 4	" "
Direct Black 29	" "
Direct Black 38	" "
Direct Black 91	" "
Direct Black 154	" "
Disperse Yellow 7	3204.11.00.00.00
Disperse Yellow 23	" "
Disperse Yellow 56	" "
Disperse Orange 149	" "
Disperse Red 151	" "
Disperse Blue 1	" "

Çizelge C.3. İç piyasaya arzı genelge hükümlerine tabi olan deri, tekstil ve konfeksiyon ürünleri

Madde Ismi	G.T.İ.P
Ham postlar, deriler (kürkler hariç) ve köseleler	41. fasıl
Deri eşya, saraciye eşyası ve eyer ve koşum takımları; seyahat eşyası, el çantaları ve benzeri mahfazalar; hayvan bağırsağından mamul eşya (ipek böceği guddesi hariç)	42. fasıl
Postlar, kürkler ve taklit kürkler; bunların mamulleri	43.fasıl
Ipek	50.fasıl
Yapağı ve yün, ince veya kaba hayvan kılı; at kılından iplik ve dokunmuş mensucat	51.fasıl
Pamuk	52.fasıl
Dokumaya elverişli diğer bitkisel lifler; kağıt ipliği ve kağıt ipliğinden dokunmuş mensucat	53.fasıl
Sentetik ve suni filamentler	54.fasıl
Sentetik ve suni devamsız lifler	55.fasıl
Vatka, keçe ve dokunmamış mensucat; özel iplikler; sicim, kordon, ip, halat ve bunlardan mamul eşya	56.fasıl

Çizelge C.3. İç piyasaya arzı genelge hükümlerine tabi olan deri, tekstil ve konfeksiyon ürünleri (devam)

Halılar ve diğer dokumaya elverişli maddelerden yer kaplamaları	57.fasıl
Özel dokunmuş mensucat; tufte edilmiş dokumaya elverişli mensucat; dantela; duvar halıları;şeritçi ve kaytancı eşyası; işlemeler	58.fasıl
Emdirilmiş, sıvanmış, kaplanmış ya da lamine Edilmiş dokumaya elverişli mensucat; dokumaya elverişli maddelerden teknik eşya	59.fasıl
Örme eşya	60.fasıl
Örme giyim eşyası ve aksesuarı	61.fasıl
Örülmemiş giyim eşyası ve aksesuarı	62.fasıl
Dokumaya elverişli maddelerden diğer hazır eşya; takımlar; kullanılmış giyim eşyası ve dokumaya elverişli maddelerden kullanılmış eşya; paçavralar	63.fasıl

KAYNAKLAR DİZİNİ

Anonim, 2005, Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe Ekoloji ve Ekolojik Etiketler, İTKİB Ar&Ge ve Mevzuat Şubesi, 2-32 s.

Atımtay, A., Yetiş, Ü., 1992, Kimyasal arıtım, Endüstriyel atık su arıtımı, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi, 327 s.

Aksu, Z., 2001, Bisorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrum and kinetic modelling, Biochemical Engineering Journal, 7, 79-84 p.

Daneshvar, N., Salari, D., Aber, S., 2002, Cromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqeouse solutions by soya cake, Journal of Hazardous Materials B, 94, 49-61 p.

Bali, U., Çatalkaya, E., Şengül, F., 2004, Direct Yellow 12 ve Direct Red 28 tekstil boyarmaddelerinin ileri oksidasyon yöntemleri (UV, UV/H_2O_2, Foto-Fenton) ile arıtımı, Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Sivas Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü İzmir, 207-208 s.

Başer, İ., Tekstil teknolojisi, 1998, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, 1-4 s. 242-274 s.

Beker, Ü., 1986, Kızıldere jeotermal atık sularında iyon değiştiriciler ile bor giderilmesi rejenerasyon koşulları, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 7-11 s.

Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, 26-29 s.

Figueiredo, S.A., Boaventura, R.A., Loureiro, J.M., 2000, Color removal with natural adsorbents: modeling simulation and experimental, University of Porto Portugal, 131-132 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Genç, N., 1992, İçme suyundan nitrart giderimi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 15-16 s.

Gündoğan, R., Acemoğlu, B., Alma, M.H., 2004, Copper (II) adsorption from aqueouse solution by herbaceous peat, Journal of Colloid and Interface Science, 269, 303-309 p.

http1://www.kimyamuhendisi.com/reaktifboyarmaddeler, 2005

http2://www.kimyaevi.com, 2005

Işık, M., Sponza, T.D., Simüle tekstil atık suyunun anaerobik/aerobik arıtımı, Niğde Üniversitesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, 1-3 s.

Kavak, D., 2004, Adsorpsiyonla bor giderimini etkileyen parametrelerin ve optimum değerlerinin belirlenmesi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 15-20 s.

Kırışoğlu, S., 1999, Endüstriyel atıksular ve termal atıksulardan iyon değişimi yöntemi ile bor giderimi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre , Mühendisliği Anabilim Dalı, 15-19 s.

Kuleyin, A., Ergun, O.N., 2004, Doğal çankırı çorum zeoliti kullanılarak sulu ortamdan amonyak azotunun gideriminin incelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 487 491-492 s.

Mutlu, G., 1998, Tekstil fabrikasında kullanılan bir boyarmaddenin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminin incelenmesi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 19-61 s.

Orhun, Ö., 1997, Zeolitlerde iyon değişimi, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 1. Baskı, 3-11 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özbelge, T., 1992, Atık su özellikleri ve analizleri, Endüstriyel atık su arıtımı, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi, 327 s.

Özcan, Y., 1978, Tekstil elyaf ve boyama tekniği, İ.Ü.Yayınları, 198-548 s.

Öztürk, N., Kavak, D., 2003, Boron removal from aqueous solutions by adsorption using full factorial design, Fresenius Environmental Bulletin, 12(12), 1450-1456 p.

Rajamohan, N., Karthikeyan, C., 2004, Fungal biodegradation of dyehouse effluent and kinetic modeling, Annamalai University India, 1-2 p.

Ramakrishna, R., Viraraghavan, T., 1996, Dye Removal using peat, Faculty of Engineering, University of Regina Saskatchewan, 28-29 p.

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Bölüm 7, Ankara, 672 s.

Satterfield, C., 1980, Heterogenous catalysis in practice, Mcgraw Hill, New York, 542 p.

Shomaker, D.P., Garland, C.W., Steinfeld, I.J., Nibler, J.W., 1981, Experiments in physical chemistry, 4^{th}, Mc. Graw-Hill, 787 p.

Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K., 2001, Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueose solutions, Waste Management, 21, 105-110 p.

Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000, İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt 2 Sayı 3, 24 s.

Tanyolaç, A., 1992, Biyolojik arıtım yöntemleri, Endüstriyel atık su arıtımı, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi, 327 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ünyayar, A., Çakmak, M.E., Mazmancı, M. A., Özsoy, H.D., 2002, Sentetik olarak hazırlanan tekstil atıksuyunun beş basamaklı bardenpho sistemi kullanılarak renk ve koi gideriminin araştırılması, Balıkesir Üniversitesi, 30 s.

Yakartepe, M., Yakartepe, Z., 1995 a, Tekstil terbiye teknolojisi kasardan apreye, T.K.A.M. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi, Cilt 4, 1239-1254 s.

Yakartepe M., Yakartepe Z., 1995 b, Tekstil terbiye teknolojisi kasardan apreye, T.K.A.M. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi, Cilt 2, 487-530 s.

Yılmaz, T., Başıbüyük, M., Yücer, A., 2005, Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması alt kategoriler bazında yaklaşılması, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fak. Balcalı Adana, 1 s.

Yurteri, C., Yetiş, Ü., Atımtay, A., Gökçay, C.F., 1992, İleri atık su arıtım yöntemleri, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi, 327 s.

Weber, W.J., 1972, Physicochemical processes for water quality control, Wiley-Intercience, 640 p.

Wu, F., Tseng, R., Juang, R., 2001, Kinetic modelling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, Water Researceh, 35(3), 613-618 p.