

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE
KULLANILAN BOYARMADDELER,
ZARARLI KİMYASAL İÇERİKLERİ
VE OZON OKSİDASYONU İLE
ARITILMALARININ KOİ VE RENK
BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Meltem BAYRAM

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER

2019

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYARMADDELER,
ZARARLI KİMYASAL İÇERİKLERİ VE OZON OKSİDASYONU İLE
ARITILMALARININ KOİ VE RENK BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Meltem BAYRAM

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. ALİ RIZA DİNÇER

TEKİRDAĞ-2019

Her hakkı saklıdır.

Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER danışmanlığında, Meltem BAYRAM tarafından hazırlanan “TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYARMADDELER, ZARARLI KİMYASAL İÇERİKLERİ VE OZON OKSİDASYONU İLE ARITILMALARININ KOİ VE RENK BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI İmza:

Üye: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER İmza:

Üye: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELER, ZARARLI
KİMYASAL İÇERİKLERİ VE OZON OKSİDASYONU İLE ARITILMALARININ KOİ
VE RENK BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Meltem BAYRAM

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER

Endüstri atıklarının su ortamlarına boşaltılması, çevresel açıdan evsel atıklara oranla çok daha büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Endüstri atık suları genelde içerdiği kimyasal maddelerin bileşimi yönünden büyük salınımlar gösterir. Tekstil endüstrisi, dünyada binlerce farklı boyayı ve pigmenti kullanmaktadır. Sektörde kullanılan tüm boyaların % 50'den fazlası azo boyalardır. Bunlar genellikle en az bir veya her ikisi de aromatik grup olan iki radikale bağlı en az bir ve en fazla dört azo grubu içerir. Pamuğun artan kullanımı da ayrıca reaktif boyaların kullanımında önemli artışlara neden olmuştur. Ancak reaktif azo boyalar karsinogen aromatik aminlere ayrılması sebebiyle potansiyel olarak çevreye zararlıdır ve yüksek derecede önem arz ederler. Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde türlerinden seçilen örneklerin bilinen kirletici içeriklerine göre nasıl değişiklik gösterdikleri ve atık su kirliliğine ne düzeyde etki sağladıkları KOİ değerleri ölçülerek incelenmiştir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerden hazırlanan sentetik atık su örnekleri ileri arıtma tekniklerinden ozonlama yöntemi ile arıtılmaya çalışılmıştır. Boyama proseslerinde birçok yardımcı kimyasal da kullanıldığı düşünüldüğünde sadece boyar maddelerin tekstil atık sularının kirliliğine tek başına yüksek oranda etki ettiği görülmüştür. Ozon oksidasyonu yönteminin boyar madde yapılarını parçalayarak renk moleküllerini bozduğu ve böylece renk giderimi için oldukça etkili bir yöntem olduğu gözlemlenmiştir. Reaktif, asit, dispers ve optik beyazlatıcı boya gruplarından örneklerle yürütülen deneylerde alkali ortamda oldukça belirgin bir düzeyde renk giderimi sağlanmış, renk giderim verimleri % 99'lara ulaşmıştır. Yüksek pH ortamı KOİ giderimlerinde de etkili olup düşük pH ortamına göre iki kat fazla verim sağlamıştır.

Anahtar kelimeler: Ozon, ileri arıtma, boyar madde, kimyasal oksijen ihtiyacı, renk giderimi

2019, 124 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

DYES USED IN TEXTILE INDUSTRY, HAZARDOUS CHEMICAL CONTENTS AND EFFECTS OF TREATMENT WITH OZONATION ON COD AND COLOR PARAMETERS

Meltem BAYRAM

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER

Discharging industrial wastes to the environment poses a greater threat than domestic wastes. Industrial wastewaters generally show great oscillations in terms of the composition of the chemicals they contain. The textile industry uses thousands of different dyes and pigments throughout the world. More than 50% of all dyes used in the industry are azo dyes. They generally contain at least one and at most four azo groups linked to two radicals which are at least one or both aromatic groups. Increased use of cotton has also led to significant increases in the use of reactive dyes. However, reactive azo dyes are potentially hazardous to the environment and highly important due to their cleavage into carcinogenic aromatic amines. In the current study, it was investigated that how the effect of samples selected from the types of dyestuffs used in the textile industry differ according to the known pollutant contents by measuring the COD values. Synthetic wastewater samples prepared from dyestuffs used in textile industry have been tried to be treated with ozonation method which is one of the advanced treatment techniques. Considering that there are many auxiliary chemicals used in dyeing processes, it is seen that only dyestuffs have a high effect on the pollution of textile wastewater alone. It has been observed that the ozone oxidation method breaks down the molecules of dyes and is therefore a very effective method for color removal. In the experiments carried out with the samples from the reactive, acid, disperse and optical brightener dye groups, a very significant color removal was achieved in the alkaline environment that the color removal efficiencies reached up to 99%. Alkaline pH media is also effective in COD removal and yields twice as much as in acidic pH media.

Keywords: Ozone, advanced treatment, dyestuff, chemical oxygen demand, decoloration

2019, 124 pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	v
ŞEKİL DİZİNİ.....	viii
SİMGELER DİZİNİ.....	xii
ÖNSÖZ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Problemin Tanımı.....	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler	3
2.1.1. Reaktif boyar maddeler	7
2.1.2. Dispers boyar maddeler.....	9
2.1.3. Direkt boyar maddeler.....	10
2.1.4. Küp boyar maddeler	11
2.1.5. Asit boyar maddeler	12
2.1.6. Bazik boyar maddeler	13
2.1.7. Optik beyazlatıcılar	14
2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Madde Prosesleri	15
2.3. Boyar Maddelerin Zararlı Risk Grupları ve Toksisitesi.....	19
2.3.1. Alkil fenol ve etoksilatlar	21
2.3.2. Arilaminler	25
2.3.3. Klorlu solventler (Klorlu Benzenler ve Toluenler).....	29
2.3.4. Klorlu fenoller	32
2.3.5. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	34
2.3.6. Ağır metaller	39
2.4. Zararlı Kimyasalların Sıfır Deşarjı (ZDHC)	41

2.5. Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtma Yöntemleri	42
2.5.1. Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler	42
2.5.2. Kimyasal yöntemler	44
2.5.3. Biyolojik yöntemler	49
2.6. Atık Sularda Renk Parametresi ve Ölçüm Yöntemleri.....	51
2.7. Literatürde Ozon Oksidasyonu.....	53
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	56
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	56
3.2. Ozon Oksidasyonu	56
3.2.1. Deney düzeneği.....	56
3.2.2. Deneyleerin yürütülüşü.....	57
3.3. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	71
4.1. Bazı Boya Gruplarının KOİ ve BOİ Ölçümleri.....	71
4.2. Boyar Madde Gruplarının Ozon Oksidasyonu ile Arıtılmaları, KOİ ve Renk Giderimi	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	117
6. KAYNAKLAR	119
EKLER	123
ÖZGEÇMİŞ.....	124

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Boyar maddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması (Anonim 2018c)..4	
Çizelge 2.2. Çeşitli boya gruplarının elyaf türüne göre emilim oranları (Joshi 2004).....5	
Çizelge 2.3. Farklı boya madde sınıflarının tipik ekolojik yönleri (Kohla 2008)..... 6	
Çizelge 2.4. Reaktif boyama prosesinde kullanılan tuz-soda oranları 16	
Çizelge 2.5. Dispers boyama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallar 17	
Çizelge 2.6. Asidik redüktif yıkama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallar 17	
Çizelge 2.7. Alkali redüktif yıkama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallar..... 17	
Çizelge 2.8. Asit boyama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallar..... 18	
Çizelge 2.9. Optik beyazlatıcı boyama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallar 19	
Çizelge 2.10. Boyar maddelerin kaynak oluşturduğu zararlı kimyasal risk grupları20	
Çizelge 2.11. Tüm izomerleri ile birlikte kısıtlanmış Alkil fenoller (APs) ve Alkil fenol etoksilatlar (APEOs) (Anonim 2018d)..... 23	
Çizelge 2.12. Kısıtlanmış arilaminler (Anonim 2018d)26	
Çizelge 2.13. Kısıtlanmış klorlu benzenler ve toluenler (Anonim 2018d).....29	
Çizelge 2.14. Kısıtlanmış klorlu fenoller (Anonim 2018d)..... 33	
Çizelge 2.15. Kısıtlanmış polisiklik aromatik hidrokarbonlar (Anonim 2018d).....36	
Çizelge 2.16. Kısıtlanmış ağır metaller (Anonim 2018d) 39	
Çizelge 2.17. Birleşik Devlet Çevre Koruma Ajansı (USEPA) hava, toprak ve sudaki ağır metal konsantrasyonları için maksimum kirlilik seviyeleri (Pugazhenthiran ve ark. 2015).....40	
Çizelge 2.18. Ozonla oksitlenebilen kimyasal türleri (Tünay 1996)..... 47	
Çizelge 2.19. Renklerin elektromanyetik spektrum görünür bölgesindeki dalga boyu aralıkları (Sevimli 2000)..... 51	
Çizelge 4.1. Reaktif boyar maddelerin proses çıkış suyu KOİ değerlerine örnekler 71	
Çizelge 4.2. Dispers boyar maddelerin proses çıkış suyu KOİ değerlerine örnekler..... 72	
Çizelge 4.3. Asit boyar maddelerin proses çıkış suyu KOİ değerlerine örnekler 73	
Çizelge 4.4. Optik beyazlatıcıların proses çıkış suyu KOİ değerlerine örnekler 74	
Çizelge 4.5. Boyar maddelerin direkt ölçümleri ile elde edilen KOİ ve BOİ değerleri 75	
Çizelge 4.6. 0,5 g/l Reactive Black 5 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları 76	

Çizelge 4.7. Reactive Black 5'in asidik ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	79
Çizelge 4.8. Reactive Black 5'in alkali ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	79
Çizelge 4.9. 0,5 g/l Reactive Yellow 176 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları.....	81
Çizelge 4.10. Reactive Yellow 176'nın asidik ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	84
Çizelge 4.11. Reactive Yellow 176'nın alkali ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	85
Çizelge 4.12. 0,5 g/l Reactive Blue 250 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları.....	86
Çizelge 4.13. Reactive Blue 250'nin asidik ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	89
Çizelge 4.14. Reactive Blue 250'nin alkali ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	90
Çizelge 4.15. 0,5 g/l Acid Yellow 151 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları.....	91
Çizelge 4.16. Acid Yellow 151'in asidik ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	94
Çizelge 4.17. Acid Yellow 151'in alkali ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	95
Çizelge 4.18. 0,5 g/l Acid Yellow 49 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları.....	96
Çizelge 4.19. Acid Yellow 49'un asidik ortamda ozonlama sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	99
Çizelge 4.20. Acid Yellow 49'un alkali ortamda ozonlama sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	100
Çizelge 4.21. 0,5 g/l Acid Blue 193 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları.....	101
Çizelge 4.22. Acid Blue 193'ün asidik ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	104

Çizelge 4.23. Acid Blue 193'ün alkali ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorban değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	105
Çizelge 4.24. 0,5 g/l OBA 28 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları	106
Çizelge 4.25. 0,5 g/l Disperse Violet 26 çözeltisinin 4,5 saat asidik ortamda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları	109
Çizelge 4.26. Dispers Violet 26'nın asidik ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorban değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	111
Çizelge 4.27. 0,5 g/l karışım dispers boya çözeltisinin 4,5 saat asidik ortamda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları	113
Çizelge 4.28. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorban değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri.....	115

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Reactive Black 5 (Cas no. 17095-24-8)	4
Şekil 2.2. Azo kromofor grup Anonim (2018c)	8
Şekil 2.3. Disperse Orange 30 (Cas no. 5261-31-4).....	9
Şekil 2.4. Polyester lifinin kimyasal yapısı (Anonim, 2018c).....	10
Şekil 2.5. Direct Black 80 (Cas no. 8003-69-8)	11
Şekil 2.6. Vat Violet 15 (Cas no.6370-58-7).....	12
Şekil 2.7. Acid Yellow 49 (Cas no. 69762-08-9)	13
Şekil 2.8. Basic Yellow 28 (Cas no. 58798-47-3).....	14
Şekil 2.9. Optik beyazlatıcı türevleri (1) stilben, (2) DAS, (3) Distyrylbiphenylsulfonate, (4) Optik Beyazlatıcı 220	15
Şekil 2.10. Reaktif boyar maddeler ile pamuk boyama prosesi	15
Şekil 2.11. Dispers boyar maddeler ile polyester boyama prosesi	16
Şekil 2.12. Birinci aşama: asidik redüktif yıkama.....	17
Şekil 2.13. İkinci aşama: alkali redüktif yıkama	17
Şekil 2.14. Asit boyar maddeler ile nylon boyama prosesi	18
Şekil 2.15. Optik beyazlatıcı boyama prosesi	18
Şekil 2.16. Alkil fenol etoksilatların kimyasal yapısı (Nielsen 2000).....	21
Şekil 2.17. Alkil fenol etoksilatların mikrobiyal metabolizması (Warhurst 1995)	22
Şekil 2.18. Alkil fenoller (APs) ve Alkil fenol etoksilatlar (APEOs) kimyasal yapıları.....	24
Şekil 2.19. Alkil fenoller (APs) ve Alkil fenol etoksilatlar (APEOs) (Anonim 2018e).....	25
Şekil 2.20. Azo boyar maddelerin indirgen bölünmesi (1) Azo grup, (2) Azo boyar maddenin indirgeme ile aminlere bölünmesi (Püntener 2004).....	26
Şekil 2.21. Arilaminlerin kimyasal yapıları	28
Şekil 2.22. Klorlu benzenler ve toluenlerin molekül yapıları.....	31
Şekil 2.23. Klorlu fenollerin molekül yapıları.....	34
Şekil 2.24. Polisiklik aromatik hidrokarbonların molekül yapıları	38
Şekil 3.1. Deney düzeneğinin reaksiyon başlamadan önceki görünümü (1-sentetik boya çözeltisi; 2,3,4-KI çözeltileri)	56
Şekil 3.2. Reaksiyon başladıktan sonra gaz yıkama şişelerinde oluşan iyot ile şeffaf çözeltilerin renginin değişmesi	58
Şekil 3.3. Reactive Black 5 kimyasal yapısı.....	60

Şekil 3.4. Reactive Yellow 176 kimyasal yapısı	62
Şekil 3.5. Reactive Blue 250 kimyasal yapısı	64
Şekil 3.6. Acid Yellow 151 kimyasal yapısı (NCI 2010).....	65
Şekil 3.7. Acid Yellow 49 kimyasal yapısı	66
Şekil 3.8 Acid Blue 193 kimyasal yapısı (NCI 2010).....	67
Şekil 3.9. OBA 28 kimyasal yapısı	69
Şekil 3.10. Disperse Violet 26 kimyasal yapısı	70
Şekil 4.1. Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi.....	76
Şekil 4.2. Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi.....	77
Şekil 4.3. Reactive Black 5'in asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	78
Şekil 4.4. Reactive Black 5'in alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	78
Şekil 4.5. Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri	80
Şekil 4.6. Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi	82
Şekil 4.7. Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi.....	82
Şekil 4.8 Reactive Yellow 176'nın asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	83
Şekil 4.9. Reactive Yellow 176'nın alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	83
Şekil 4.10. Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri	85
Şekil 4.11. Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi	87
Şekil 4.12. Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi.....	87
Şekil 4.13. Reactive Blue 250'nin asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	88

Şekil 4.14. Reactive Blue 250'nin alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	88
Şekil 4.15. Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri	90
Şekil 4.16. Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi.....	92
Şekil 4.17. Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi.....	92
Şekil 4.18. Acid Yellow 151'in asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	93
Şekil 4.19. Acid Yellow 151'in alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	93
Şekil 4.20. Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri	95
Şekil 4.21. Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi.....	97
Şekil 4.22. Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi.....	97
Şekil 4.23. Acid Yellow 49'un asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	98
Şekil 4.24. Acid Yellow 49'un alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	98
Şekil 4.25. Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri	100
Şekil 4.26. Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi.....	102
Şekil 4.27. Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi.....	102
Şekil 4.28 Acid Blue 193'ün asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	103
Şekil 4.29. Acid Blue 193'ün alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	103

Şekil 4.30. Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri	105
Şekil 4.31. OBA 28'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi.....	107
Şekil 4.32. OBA 28'in asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi.....	107
Şekil 4.33. OBA 28'in asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	108
Şekil 4.34. OBA 28'in alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli.....	108
Şekil 4.35. Disperse Violet 26'nın asidik ortamda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi.....	110
Şekil 4.36. Disperse Violet 26'nın asidik ortamda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi.....	110
Şekil 4.37. Disperse Violet 26'nın asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi	111
Şekil 4.38. Dispers Violet 26'nın ozonlama sonucu renk giderim verimleri	112
Şekil 4.39. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ giderimi.....	114
Şekil 4.40. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi.....	114
Şekil 4.41. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli	115
Şekil 4.42. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozonlama sonucu giderim verimleri	116

SİMGELER DİZİNİ

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Cas	: Chemical Abstracts Service (Kayıt numarası)
EC	: European Commision (Kayıt numarası)
APs	: Alkilfenoller
APEOs	: Alkilfenol ve etoksilatlar
PAHs	: Polisiklik aromatic hidrokarbonlar
IARC	: International Agency for Research on Cancer
LC ₅₀	: Lethal Concentration (deney grubunun %50'sini öldüren konsantrasyon değeri)
O ₃	: Ozon
PAC	: Powder Activated Carbon (Toz Aktif Karbon)
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
HCO ₃ ⁻	: Bikarbonat iyonu

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimin her safhasında derin bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER'e saygı, sevgi ve teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarındaki yardımlarından ötürü Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ'e ve eğitime verdikleri önem ile desteklerini esirgemeyen Setaş Kimya San. A.Ş. yönetimine teşekkürlerimi borç bilirim.

Eğitim sürecim boyunca desteğini ve sevgisini her zaman dile getirerek beni motive eden sevgili eşim Mustafa BAYRAM'a ve varlığıyla beni umutlandıran sevgili kızım Zeynep BAYRAM'a çok teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım için gerek duyduğum imkânı, anlayış ve desteği sağlayan canım aileme minnettarım.

Çalışmamın, bu konuyla ilgilenen herkese referans olmasını ve yarar sağlamasını dilerim.

Mayıs 2019

Meltem BAYRAM

(Kimya Mühendisi)

1. GİRİŞ

1.1. Problemin Tanımı

Tekstil endüstrisi atık sularının en önemli kirleticilerinden biri boyar maddelerdir. Özellikle reaktif boyar maddeler, kolay boyama işlemi ve kararlılığından dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların yanında elyaf türüne göre farklılık gösteren boyar madde grupları da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür boyar maddeleri içeren atık sular dış ortama boşaltıldığında ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Tekstil atık suyundan renk giderimi dışında boyar maddelerin içeriğinde bulunan sağlığa ve çevreye zararlı kimyasal yapıların uzaklaştırılması oldukça zor işlemlerdir. Bilinen konvansiyonel teknikler ile arıtma işlemleri biyolojik olarak giderilemeyen boyar maddeleri sadece çamura aktardıkları için yıkıcı değillerdir. Dolayısıyla son yıllarda etkili atık su arıtımı için ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Son zamanlarda artan çevre bilinci ile gerek boyar madde üretimi aşamasında, gerekse boyama aşamasında çevreye verilen kirlilik ile sektörde yasal kısıtlamalara gidilmektedir. Boyama sonucu ortaya çıkan boya banyo atıklarının arıtılması gerekmektedir. Özellikle metal kompleks boyar maddelerle yapılan boyama sonucu ortaya çıkan atıktaki ağır metal iyonları çevre için risk oluşturmaktadır. Ortaya çıkan riskler değerlendirildiğinde hem boyar madde üreticileri, hem de boyama yapan firmalar pazarda saygınlık kazanmak için çevre dostu ürünler konusunda çalışmalar yapmaya başlamıştır.

Tekstil atık suları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atık sular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyar maddeler ve toksik bileşikler içerme olasılığının yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık suların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularına uygulanan mevcut renk giderme metotları rengin çamurda yoğunlaştırılması veya renkli moleküllerin kısmen ya da tamamen parçalanmasını içermektedir.

Bu yüksek lisans çalışması ile tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar madde gruplarının taşıdığı kimyasal risklerini incelemek; seçilen reaktif, asit, dispers ve optik beyazlatıcı gibi boya türlerinin atık su kirliliğine katkılarını ölçmek ve oluşan renk ve kimyasal kirliliğin ileri arıtma yöntemlerinden biri olan ozon oksidasyonu ile giderilmesinin uygunluğunu değerlendirmek amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Genel tekstil uygulamalarında kullanılan boyar maddeler/renglendiriciler insan gözünün görebildiği ışığı (360-780 nm arası) emebilen kimyasal yapılardır. Askeri uygulamalarda 780 nm üzerindeki kızılötesi emilim uygulamaları da mümkündür (Christie 2015).

Boyar maddeler kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır. Boyar madde üreticileri için kimyasal yapılarına göre sınıflandırma tercih edilirken, boyar madde kullanıcıları açısından uygulama yöntemlerine göre sınıflandırma tercih edilir. Boyar maddeler ilk olarak renk indeksi (Color Index) denilen yayında sınıflandırılmıştır. Bu kaynak 1925 yılında İngiltere'deki SDC ve Amerika'daki AATCC tarafından birlikte yayınlanan, daha sonraki yıllarda güncellemeler yapılarak genişletilen uluslararası referans olarak kabul edilmektedir. Renk indeksinde boyar maddelerin yapısı, haslık özellikleri, üreticisi ve uygulamaları ile ilgili bilgiler verilmektedir (Anonim 2018c).

Boyar maddelerin Color Index'leri evrensel olarak İngilizce isimleriyle ifade edilmektedir. Bu çalışmada boyar maddeler İngilizce adlandırmaları ile anılacaktır. Her bir renk indeksi kendine özgü olan Cas ve EC numaraları olarak bilinen kimlik numaralarına sahiptir. Örnek olarak Reactive Black 5 (Reaktif Siyah 5) boyar madde için aşağıdaki bilgiler bulunabilmektedir. Kimyasal yapı ise Şekil 2.1'deki gibidir (Anonim 2018c).

Molekül Formülü : $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$

Kimyasal adı : Tetrasodium 4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[[4-[[2-(sulphonatooxy)ethyl]sulphonyl]phenyl]azo]naphthalene-2,7-disulphonate

Ticari ismi : Reaktif Siyah 5

C.I. İsmi : C.I. Reactive Black 5

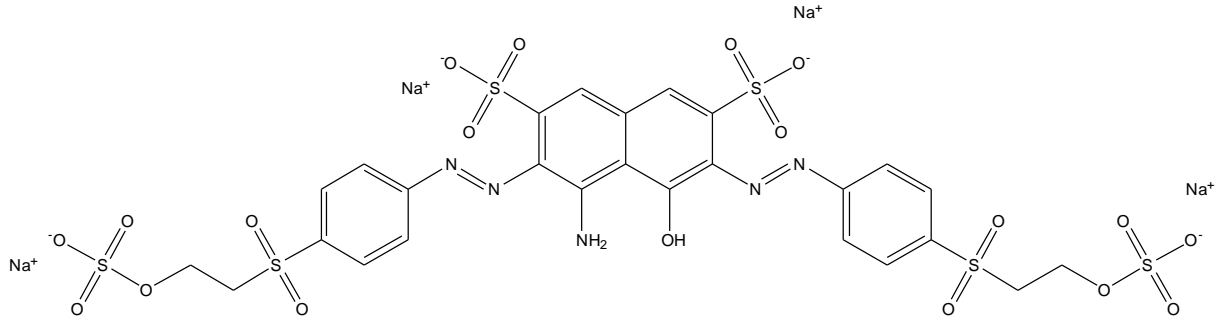
C.I. No : 20505

Uygulama Sınıfı : Reaktif

Kimyasal Sınıfı : Diazo

Cas no : 17095-24-8

EC no : 241-164-5



Şekil 2.1. Reactive Black 5 (Cas no. 17095-24-8)

Boyar maddeler genellikle rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup olmak üzere iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Çizelge 2.1). Literatürde kimyasal yapısına veya uygulandığı elyaf türüne göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Bu yüzden de arıtma sistemlerini olumsuz etkileyen kimyasal çeşitliliği çok fazladır. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırıldığında azo boyalar, antrakinon boyalar, indigoid boyalar, metal kompleks boyalar, polimetin boyalar, kükürt boyaları, aril karbonyum boyalar, ftalosiyanin boyalar, nitro boyalar; boyama özelliklerine göre sınıflandırıldığında reaktif, dispers, direkt, küp, asidik (anyonik), bazik (katyonik) boyar maddeler ve optik beyazlatıcılar görülmektedir.

Çizelge 2.1. Boyar maddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması (Anonim 2018c).

Boyar madde	Uygulandığı lif	Uygulama metodu	Kromofor grup
Asit	Yün, ipek, kâğıt, deri	Nötr ya da asidik boya banyosunda	Azo, antrakinon, metal kompleks
Bazik	Kâğıt, akrilik	Asidik boya banyosu	Siyanin, hemisiyanin, azo, azin, oksazin
Direkt	Pamuk, kâğıt, rayon ve deri	Nötr ya da hafif bazik tuzlu banyo	Azo, stilben, ftalosiyanin
Dispers	Polyester, akrilik, asetat, plastik	Yüksek sıcaklıkta dispersiyon olarak	Azo, antrakinon, benzodifuran
Küp	Pamuk, rayon, yün	Bazik ortamda indirgenerek	Antrakinon ve indigoid
Reaktif	Pamuk, yün, ipek, poliamit	Bazik ortamda tuz kullanarak	Azo, antrakinon, ftalosiyanin
Kükürt	Pamuk ve rayon	Bazik ortamda indirgenerek	Ara madde yapıları
Optik beyazlatıcı	Tüm lifler	Çözüldüden ya da dispersiyondan	Stilben, kumarin, piyrazol

Tekstil kimyasal süreçlerinde haşıl sökme, temizleme, ağartma, boyama, baskı ve terbiye gibi ıslak işlemler su kirliliğinin başlıca nedenleridir. Tekstil atık suyu içindeki rengin önemli kaynağı genellikle boyama işlemi ve boyanın % 50'sinin atık suya salınabileceği boyamadan sonraki yıkama işlemidir. Çizelge 2.2 boyar maddelerin elyaf türüne göre emilim ve atık suya salınım oranlarını göstermektedir. Çizelgede belirtildiği gibi boyama sırasında boyanın çoğu lif üzerine emilir fakat sabitlenmemiş boya atık suya gider ve suya koyu bir renk verir. Atık su, çok sayıda boya ve işletmede kullanılan diğer kimyasal maddeler nedeniyle bileşimde son derece değişken olur. Sorun, ticari olarak temin edilebilen binlerce boyar madde tarafından daha da karmaşık hale getirilmektedir. Farklı boyaların kullanılması elyafın özelliklerine, uygulanacak olan özel renge ve elyaf üzerinde istenen sonuca bağlıdır. Boyalar tekstil işleminde boşaltılan toplam atık hacminin küçük bir kısmını oluşturmasına rağmen, atık sudan renk giderimi, çeşitli nedenlerden dolayı tekstil endüstrisi için büyük bir sorundur (Joshi ve ark. 2004).

Çizelge 2.2. Çeşitli boya gruplarının elyaf türüne göre emilim oranları (Joshi 2004)

Boya türü	Elyaf türü	Fikse oranı, %	Atık suya geçen kayıp, %
Asit	Poliamid	80-95	5-20
Bazik (Katyonik)	Akrilik	95-100	0-5
Direkt	Selüloz	70-95	5-30
Dispers	Polyester	90-100	0-10
Metal kompleks	Yün	90-98	0-2
Reaktif	Selüloz	50-90	10-50
Kükürt	Selüloz	60-90	10-40
Vat (Indantren)	Selüloz	80-95	5-20

Elyafa tutunmamış boyar madde atık suda yüksek KOİ ve renk değerleri ile sonuçlanır. Birkaç son işlem kimyasalı düşük biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahiptir (örneğin, aromatik sülfonik asitlerin kondenzasyon ürünleri, katyonik ürünler). Çizelge 2.3'de farklı boyar madde sınıflarının tipik ekolojik yönleri gösterilmektedir (Kohla 2008):

Çizelge 2.3. Farklı boyar madde sınıflarının tipik ekolojik yönleri (Kohla 2008)

Boyar madde grubu	Ekolojik yönler			
	Ağır metal	AOX	Atık suda renk	Diğer
Dispers	[n]	[u] Cl ya da Br Boyar maddelerin ~ %35'i (ağırlıklı olarak turuncu/kahverengi, mavi, siyah)	++ (giderimi kolay)	orta derecede parçalanabilirliğe sahip dispersiyon ajanı; son işlemdeki indirgeyici Sülfite / Sülfat
Reaktif	[r] Cu (yapısal bağlı, örn; ftalosiyanın mavi)	[o] (kromoforda kalıcı ve hidrolizlenebilir)	+++	[f] yüksek tuz içeriği
Direkt	[r] Cu (yapısal bağlı, örn; ftalosiyanın mavi)	[n]	+++	yüksek tuz içeriği; haslık gelişimi için son işlem (katyonik yüksek sucul toksisite)
Vat	[n]	[u] Cl ya da Br Boyar maddelerin ~ %40'ı (tüm renkler)	++ (giderimi kolay)	orta derecede parçalanabilirliğe sahip dispersiyon ajanı; yüksek organik yük; son işlemdeki indirgeyici Sülfite / Sülfat
Kükürt	[n]	[n]	+++	[f] boyar maddelerden ve indirgen maddelerden gelen atık sudaki kükürt > H ₂ S !! (yüksek derecede toksik); düşük sülfite/sülfite ya da içermeyen alternatifler mevcut; önemli derecede organik yük
Asit/Anyonik	[n]	[n]	++	önemli derecede organik yük (asitler, egaliz ajanları)

Çizelge 2.3. Farklı boyar madde sınıflarının tipik ekolojik yönleri (devam)

Boyar madde grubu	Ekolojik yönler			
	Ağır metal	AOX	Atık suda renk	Diğer
Metal Kompleks (1:1 / 1:2)	[f] Cr, Co, Cu (yapısal bağlı)	[n]	++	önemli derecede organik yük (asitler, egaliz ajanları)
Bazik/Katyonik	[r] Zn toz türlerde ((counter-ions)	[n]	o (- +)	[f] yüksek sucul toksisite (retarder), önemli derecede organik yük (asitler, retarder, vb.)
Pigment	[r] Cu (yapısal bağlı, örn; ftalosiyanın mavi)	[r] % 1-15 Cl (tüm pigmentlerin ~30'unda)	o	son durulama yok, bu nedenle atık su ilgisi yok; formaldehit ve metanol mümkün

[r]	nadiren	+++	yüksek
[o]	bazen	++	önemli derecede
[f]	sık sık	+	düşük
[n]	önemli derecede değil	o	yok

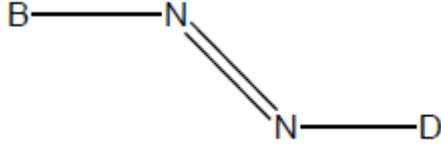
2.1.1. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler diğer bütün boyar maddelerden farklı olarak lif makro molekülleriyle reaksiyona girebilen, liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen ve yüksek ölçüde suda çözünen anyonik boyar maddelerdir. Pamuklu mamullerin boyanmasında kullanılan, istenen haslıkları yeterli şekilde veren ve en yaygın olarak kullanılan boyar madde çeşididir (Anonim 2018a). Şekil 2.1'de yer alan Reactive Black 5 boyar madde yapısı reaktif boyalara bir örnektir.

Bir reaktif boyar madde dört gruptan oluşur. Bunlar (Anonim 2018a):

- Çözünürlük sağlayan grup (S): Bu grup boyar maddenin suda çözünmesini sağlar.
- Kromofor grup (C): Boyar madde molekülüne renklilik veren grup.
- Köprü grubu (Reaktif grubu taşıyan kısım) (B): Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan -NH, -CO, -SO₂ gibi gruplardır.
- Reaktif grup (R): Lifteki fonksiyonel grup ile kovalent bağ yapan gruptur. Lif ile ilişkiye girerek lif-boyar madde arasında kovalent bağ oluşturur.

En önemli kromofor, yani renk veren grubu azo boyaları oluşturmaktadır. Geniş renk gamları, ucuz elde edilmesi ve güçlü renk verme kabiliyetlerine ($\epsilon=30\ 000$) sahiptirler. Tüm boyar maddelerin yaklaşık yarısı azo grubu içindedir. B ve D aromatik halkaları temsil etmek üzere azo boyar maddesinin en basit gösterimi Şekil 2.2' deki gibidir.



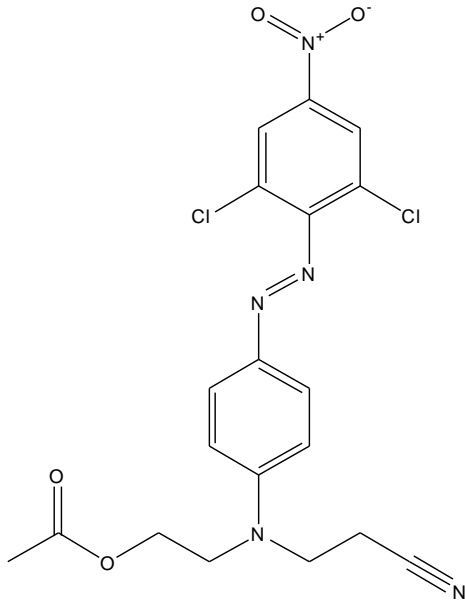
Şekil 2.2. Azo kromofor grup Anonim (2018c)

Reaktif boyar maddenin yapısındaki reaktif grup (R) lif ile ilişkiye girerek lif ve boyar madde arasında kovalent bağ oluşturur. Bu bağlar lif ile boyar madde arasında oluşabilecek en kuvvetli bağlardır. Bunların koparılması ancak molekülde bir yapı bozulması ile sağlanır. Bir reaktif grup selülozun -OH (hidroksil) gruplarıyla reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturur. Reaktif boyar maddelerle boyamada ortamın alkali olması gerekir. Bunun nedeni selülozun alkali ortamda reaksiyona girme isteğinin fazla olmasıdır. Alkali ortam ile kovalent bağ oluşumu sırasında açığa çıkan HCl'yi (hidrojen klorür) nötrleştirerek onun liflere zarar vermesini engellemektir. Reaktif boyar maddelerle boyama sırasında, boyar maddenin reaktif grubu (R), yalnız selüloz makro moleküllerinin -OH gruplarıyla değil, aynı zamanda suyun -OH gruplarıyla da tepkimeye girer. Buna hidroliz denir. Hidroliz istenmeyen bir durumdur. Hidrolize uğrayan boyar madde, lif ile reaksiyona girme isteğini kaybeder ve boyama verimi düşer. Hidroliz olan boyar madde, liflerin yüzeyine mekanik olarak tutunarak özellikle boyamanın yaş haslıklarının düşmesine neden olur. Reaktif boyar maddenin hidrolizi engellenemez. Boyar maddenin lifler tarafından bir an önce alınması sağlanarak mümkün derece düşük tutulmaya çalışılır. Hidroliz olan boyar madde miktarı % 15-40 arasında değişir. Sıcaklık, alkali ortam ve yüksek flotte oranı hidrolizin artmasına etki eden faktörlerdir. Bu nedenle düşük flotte oranında çalışılarak baz flotteye en son dozajlanarak verilir (Anonim 2018a).

2.1.2. Dispers boyar maddeler

Polyester liflerinin boyanmasında en çok kullanılan boyar madde tipi, dispers boyar maddelerdir. Dispers boyar maddeleri, polyester lifleri üzerinde uygun haslık değerlerine ve yeterli renk paletine sahiptir. Sıvı veya toz hâlinde bulunabilirler. Dispers boyar maddelerin suda çözünmesi diğer suda çözünen boyar maddelerin çözünmesi gibi bilinen anlamda değildir. Dispers boyar madde, polyesterin boyanması esnasında banyoda süspansiyon hâlinde bulunur. Yani boyar madde molekülleri banyo içinde çözünmeden asılı olarak kalır. Dispers boyar maddeler üretilmeye başlandığında önceleri küçük moleküllü olanları bulunmaktaydı ve bunların haslıkları düşüktü. Teknolojinin gelişmesi ile yüksek haslıkları olan daha büyük moleküllü dispers boyar maddeler üretildi (Anonim 2018b).

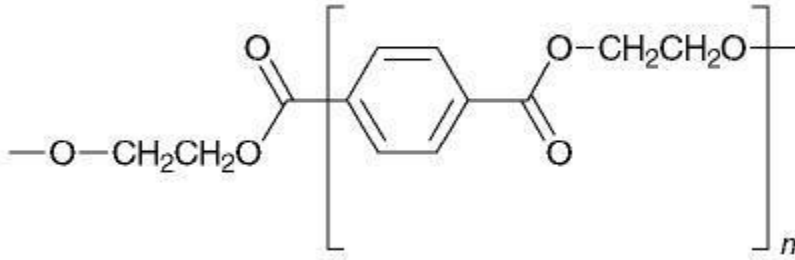
Sulu ortamda çözünmeyen ve noniyonik olan dispers boyar maddeler hidrofob, yani suyu sevmeyen lifleri boyamak için kullanılır. Boyar madde üretildikten sonra iyi bir şekilde öğütülerek çok ince toz haline getirilir. Şekil 2.3'te yer alan Disperse Orange 30 boyar madde yapısı dispers boyalara bir örnektir.



Şekil 2.3. Disperse Orange 30 (Cas no. 5261-31-4)

Dispers boyar maddeler ile boyama için normalde nötr ortam yeterli olmakla beraber, dispers boyar maddeler alkali ortamda zarar görebilmektedir. Bu durumun ortaya çıkmasını

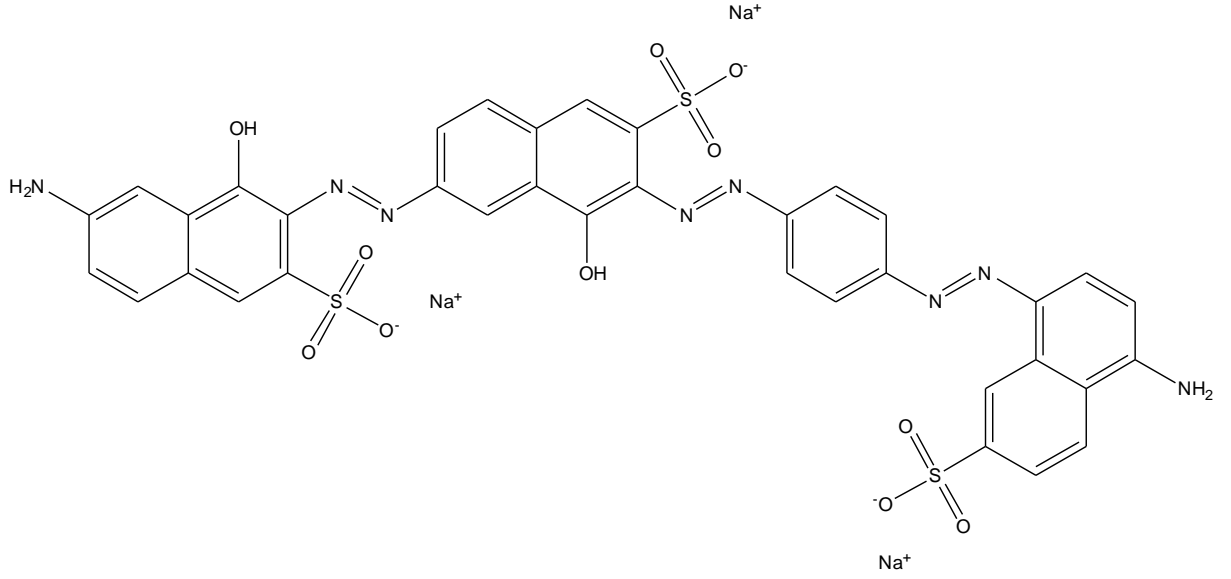
engellemek için zayıf asidik ortamda boyama yapılmaktadır. Boyamada pH= 5-5,5 şartını sağlamak için asetik asit kullanılır. Polyester lifinin sıkı molekül yapısından dolayı (Şekil 2.4) boyanması bir miktar zordur ve atmosferik ortamda yardımcı maddesiz boyama yapmak mümkün değildir. Basınç olmadan boyama yapmak için kerier yardımcı maddesi (organik çözücü olarak o-diklorbenzen, 1,2,4-triklorobenzen, 1-metilnaftalin, n-butylbenzoat) kullanılarak lifin yapısı şişirilmekte ve boyar maddenin lif içine girmesi kolaylaşmaktadır.



Şekil 2.4. Polyester lifinin kimyasal yapısı (Anonim, 2018c)

2.1.3. Direkt boyar maddeler

Direkt boyalar çoğunlukla aromatik bileşiklerin sodyum tuzlarıdır ve büyük molekül yapıları vardır. Suda çözünürler ve çözünürlükleri sıcaklıkla artar. Direkt boyalar suda anyonlarına ayrışabilir. Suda çözünebilir ve renkli anyonlar oluşturmak için iyonize olan yapılarıyla direkt boyalar, mordandan etkilenmeden selüloz veya protein liflerini doğrudan boyayabilirler. Direkt boyalar, selüloz liflerine karşı daha yüksek bir afiniteye sahiptir ve selüloz liflerinin boyanması, nötr veya zayıf bir alkali ortamda gerçekleştirilirken, protein lifleri genellikle nötr veya zayıf asidik bir ortamda boyanır (Anonim, 2019a). Şekil 2.5'te yer alan Direct Black 80 boyar madde yapısı direkt boyalara bir örnektir.

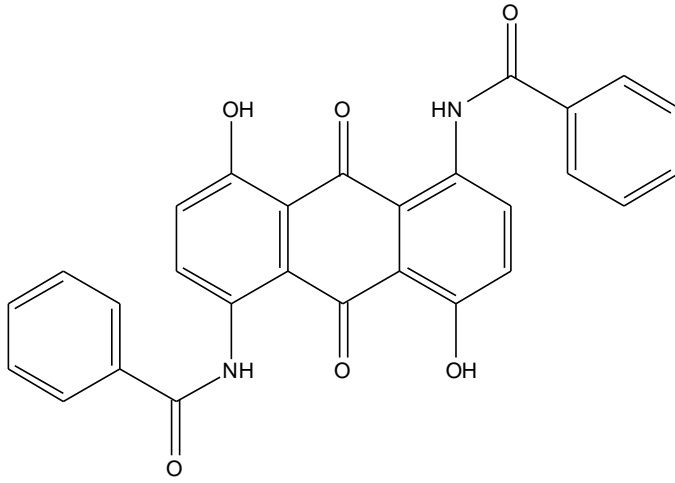


Şekil 2.5. Direct Black 80 (Cas no. 8003-69-8)

2.1.4. Küp boyar maddeler

Küp boyar maddeler, selülozik elyafın hem boyanmasında hem de baskısında kullanılır. Doğal kökenli olan küp boyalar çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Buna örnek olarak indigo boyar maddesi verilebilir. Küp boyar maddeleri, suda çözünmeyen ve boyama işlemi için çözünür hâle getirilen indigo ve antrakınon türevleridir. Antrakinoid boyar maddelerin bulunduğu en önemli boyar madde sınıfı olduğu gibi indigoid yapıdaki boyar maddelerin tümü de bu boyar madde sınıfındadır. Küp boyar maddeleri karbonik boyar maddelerin en önemli sınıfıdır. Küp boyar maddelerin birinci özelliği suda çözünmemeleridir. Bu nedenle boyamada yapılacak ilk işlem küp boyar maddesinin suda çözünür duruma getirilmesidir (küpleme veya küpeleme). Çözünür duruma getirme bazik ortamda indirgen madde yardımıyla yapılır. Çözünen boyar madde ile lif boyanır ve sonra yapılan yükseltgeme sonucunda liflerin içerisinde suda çözünmeyen boyar maddeler hâline gelir. Küp boyar maddelerinin indirgenmesi ve oksidasyonu kolaydır. Fakat bu adımlara dikkat edilmesi gerekmektedir. Oksidasyon sonucunda lif içerisinde tekrar oluşan boyar madde sulu ortamda hiç çözünmediğinden bu boyamaların yaş haslıkları çok iyidir. Çektirme derecesi ve hızı iyi olduğundan selüloza olan afinitesi yüksektir. Ayrıca küp boyar maddelerinin renk yelpazesi geniş olmakla beraber renkler reaktif boyalara nazaran daha donuktur (Anonim 2019b).

Suda çözünmeyen Küp boyalar indirgen madde kullanılarak suda çözünür hâle getirildikten sonra, boyar madde çözeltisinden geçirilir. Boyar madde suda çözünen yapısıyla life hidrojen köprüleri ve van der waals kuvvetleri ile bağlanır. Bunu izleyen adımda açık hava ile temas veya bikromat gibi yükseltgeme banyoları içine daldırılarak boyar madde tekrar çözünmez hâle getirilir, böylece boyama işlemi yapılmış olur (Anonim 2019b). Şekil 2.6’da yer alan Vat Violet 15 boyar madde yapısı küp boyalara bir örnektir.



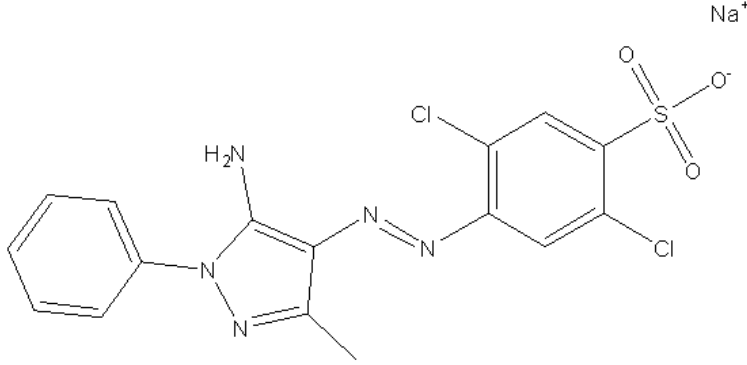
Şekil 2.6. Vat Violet 15 (Cas no.6370-58-7)

2.1.5. Asit boyar maddeler

Asit boyar maddeler protein elyafın boyanmasında kullanılan önemli bir boyar madde sınıfıdır. Kimyasal yapı bakımından direkt boyar maddelere benzeyenlerin birçoğu selülozu da gayet iyi boyar. Asit boyar maddeler yün-yaprak, şerit, iplik ve kumaş olmak üzere üretimin her basamağında kullanılabilir. Boyanacak madde değiştiğinde boyama metotları da değişir (Batıbay 2008).

Bazı metal atomları ve boyar madde moleküllerinin kompleks oluşturması ile elde edilen yapılar, eski zamanlardan beri bilinmektedir. Doğal boyar maddelerin liflere olan ilgisini artırmak için yapılan mordanlama işlemi kısmi olarak boyar maddeyi metal atomu ile kompleks haline getirmekten ibarettir. Günümüzde kullanılan metal kompleks boyar maddeleri ise daha çok yün boyanmasında kullanılmaktadır. Metal atomu olarak Krom, Kobalt, Nikel ve Bakır kullanılmakla birlikte en fazla ticari öneme sahip bakır atomudur. Diğer metal atomları çevre

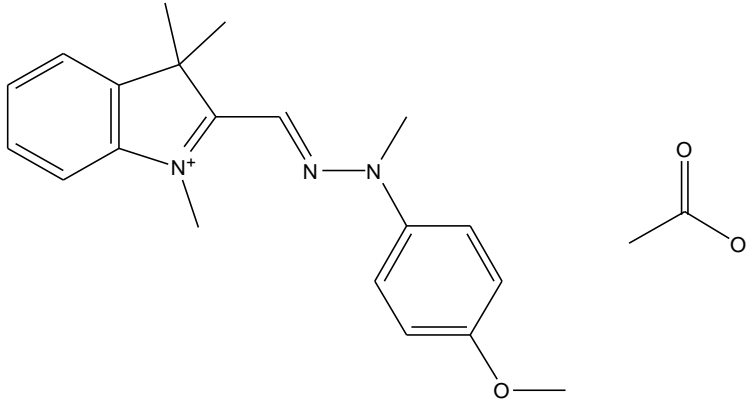
kirliliği açısından risk oluşturmaktadır (Anonim 2018c). Şekil 2.7’de yer alan Acid Yellow 49 boyar madde yapısı asit boyalara bir örnektir.



Şekil 2.7. Acid Yellow 49 (Cas no. 69762-08-9)

2.1.6. Bazik boyar maddeler

Bazik boyar maddeler asitlerle (organik ve inorganik asitler) reaksiyona giren aromatik bazların meydana getirdiği tuzlardır. Renkli organik bazlı tuzlar anlamına gelen bu boya grubunun temeli amino gruptur ve tuz grupları oluştuğunda $-NH_2 \cdot HCl$ haline gelir. Gruplar suda çözdürülür, boya katyonlarına ve asit anyonlarına ayrıştırılır. Böylece boya, katyonik boyalar olarak da bilinir. Bazik boyalarda daha az hidrofilik gruplar vardır, böylece suda çözünmezler. Onları çözdüğümüzde alkol veya asetik asit kullanırız ve sonra suyla seyreltiriz. Bazik boyalar sıcaklığa karşı hassastır, bu nedenle çözme ya da seyreltme ve boya banyosunun sıcaklığı çok yüksek olmamalıdır (Anonim 2019c). Akrilik elyafın boyanmasında kullanılan boyar madde türüdür. Şekil 2.8’de yer alan Basic Yellow 28 boyar madde yapısı bazik/katyonik boyalara bir örnektir.



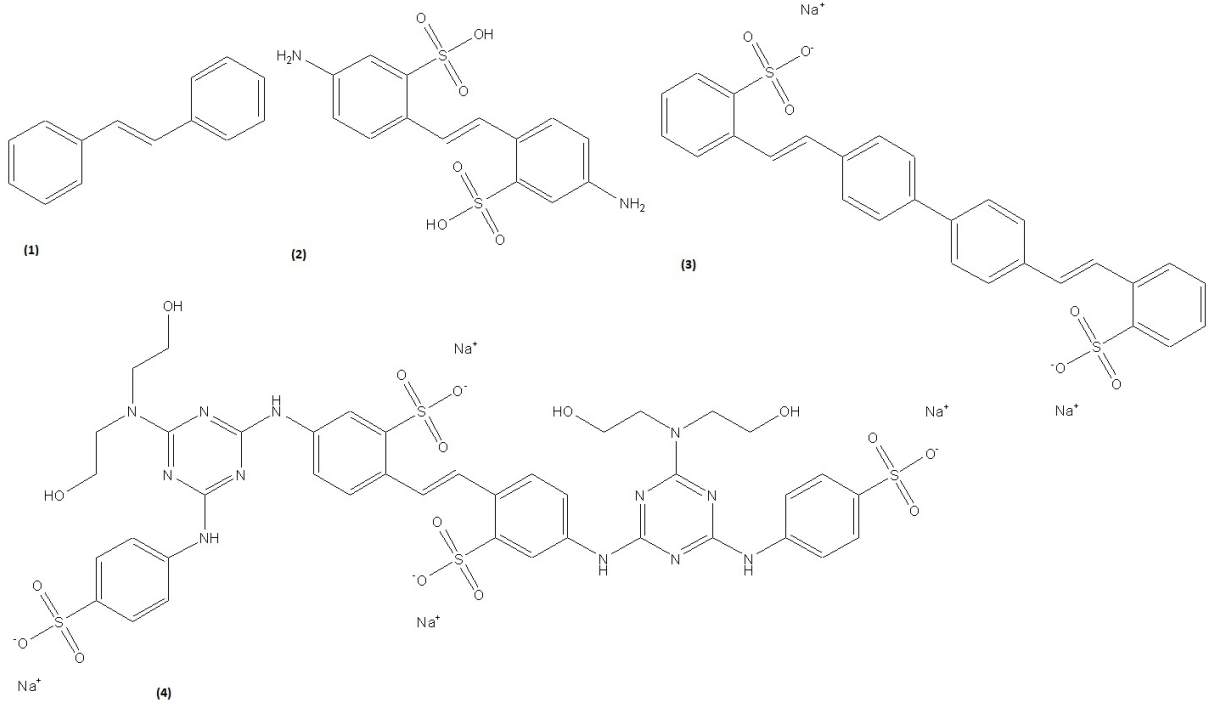
Şekil 2.8. Basic Yellow 28 (Cas no. 58798-47-3)

2.1.7. Optik beyazlatıcılar

Optik beyazlatıcılar ultraviyole ışığını absorblayarak doğal elyafın kendine has sarımsı rengini kaplamaktadır ve zayıf bir mavimsi renk olarak görülmektedir. Optik beyazlatıcılar genel bir boya türü değildir, bunun sebebiyse etkili bir renge sahip olmayışlarıdır. Pek çok optik beyazlatıcı triazinil parçacıkları ve suda çözünebilen gruplar içermektedirler (Bişgin 2006).

Teorikte optik beyazlatıcı olarak kullanılabilir yüzlerce madde bulunmaktadır. Tekstil uygulamalarında ise yüksek elyaf afinitelilerin kullanımı uygundur. Tipik olarak kullanılan türevler aşağıda verilmiştir (Anonim 2018h). Şekil 2.9 bu maddelerin molekül yapılarını göstermektedir.

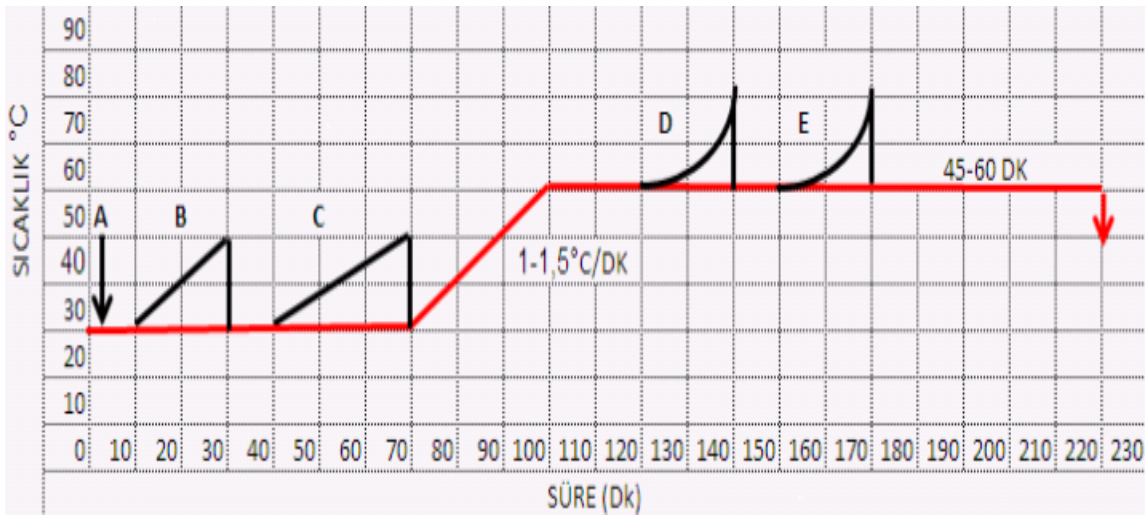
- 4,4'-diamino-2,2'-stilbenedisulphonic (DAS) (distyryl grubuna ait stilben türevleri olarak da bilinirler)
- Pyrazoline
- Coumarin
- Benzoxazole
- Naphthalimide
- Distyrylbiphenylsulfonate
- Pyrene



Şekil 2.9. Optik beyazlatıcı türevleri (1) stilben, (2) DAS, (3) Distyrylbiphenylsulfonate, (4) Optik Beyazlatıcı 220

2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Madde Prosesleri

Endüstride kullanılan pamuk boyama prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.10'da verilmiştir. Ayrıca bu proseste kullanılan yardımcı kimyasallar ve kullanım oranları Çizelge 2.4'de listelenmiştir.



Şekil 2.10. Reaktif boyar maddeler ile pamuk boyama prosesi

Boyama sırasında prosese ilave edilen kimyasallar aşağıdaki gibidir.

A: 0,5 g/l iyon tutucu

B: Reaktif Boya

C: Sodyum sülfat

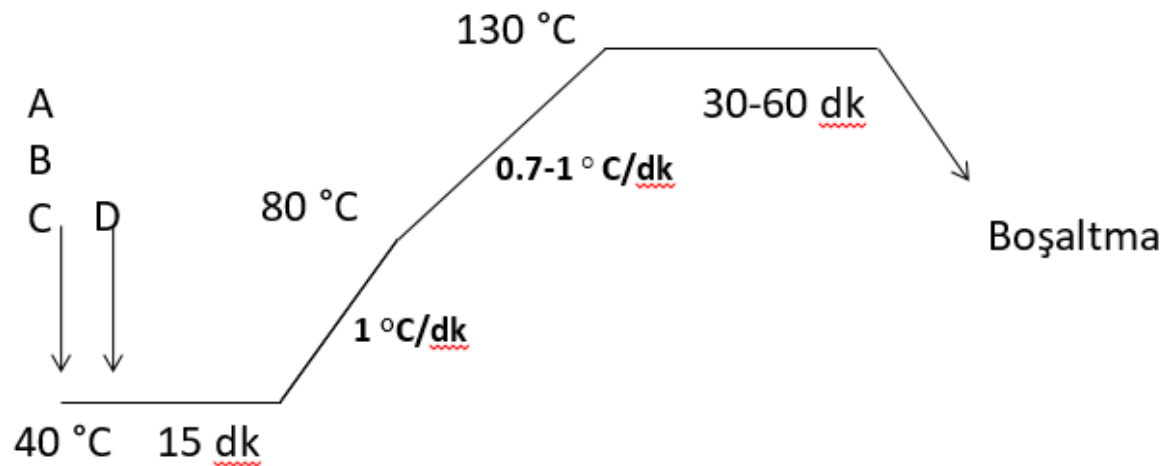
D: 1-2 g/l sodyum bikarbonat

E: Soda

Çizelge 2.4. Reaktif boyama prosesinde kullanılan tuz-soda oranları

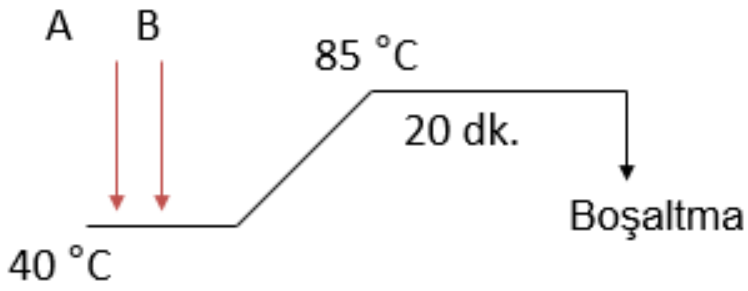
Boya Yüzdesi, %	Pamuk		Viskon	
	Sodyum klorür, g/l	Soda, g/l	Sodyum klorür, g/l	Soda, g/l
0-0,2	20	10	12	6
0,2-0,5	30	12	16	8
0,5-1,0	40	15	25	10
1,0-2,0	55	15	35	12
2,0-3,0	65	20	40	15
3,0-4,0	70	20	45	15
4,0-5,0	80	20	50	15
5,0-6,0	90	20	60	20
6,0 ve üzeri	90	20	60	20

Endüstride kullanılan polyester boyama prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.11’de, ilave aşamaları Şekil 2.12 ve 2.13’de verilmiştir. Ayrıca bu proseste kullanılan yardımcı kimyasallar ve kullanım oranları Çizelge 2.5, 2.6 ve 2.7’de listelenmiştir.



Çizelge 2.5. Dispers boyama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallar

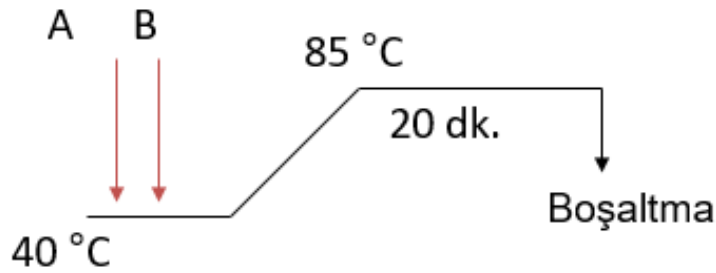
	0,3-0,8 g/l dispergator
A	Asit tampon, pH:4,0-4,5
B	1,0-2,0 g/l kırık önleyici
C	0,25-0,5 g/l egalizatör
D	% x boyar madde



Şekil 2.12. Birinci aşama: asidik redüktif yıkama

Çizelge 2.6. Asidik redüktif yıkama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallar

A	5 g/l Asetik Asit
B	2 g/l indirgen madde

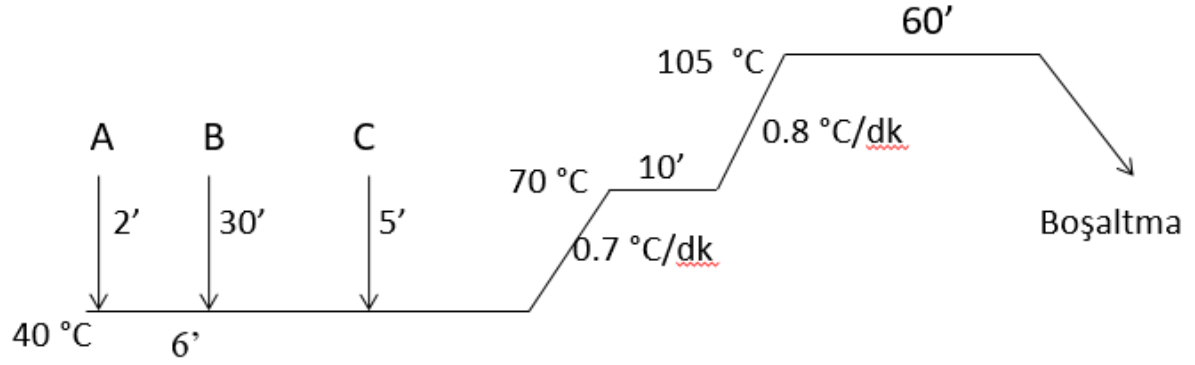


Şekil 2.13. İkinci aşama: alkali redüktif yıkama

Çizelge 2.7. Alkali redüktif yıkama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallar

A	3-5 g/l Kostik (%48'lik)
B	1-3 g/l indirgen madde

Endüstride kullanılan poliamit boyama prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.14’de verilmiştir. Ayrıca bu proseste kullanılan yardımcı kimyasallar ve kullanım oranları Çizelge 2.8’de listelenmiştir.

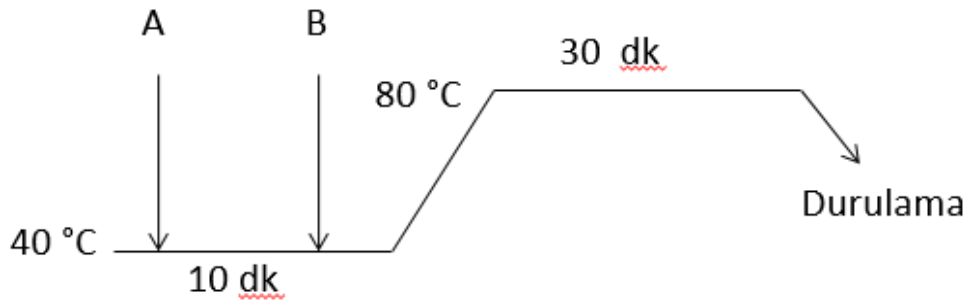


Şekil 2.14. Asit boyar maddeler ile nylon boyama süreci

Çizelge 2.8. Asit boyama sürecinde kullanılan yardımcı kimyasallar

A	1 g/l kırık önleyici 1 g/l egalizatör
B	Asit boyar madde
C	2 g/l asit tampon (pH:6,5-7,0)

Endüstride kullanılan optik boyama sürecinin şematik gösterimi Şekil 2.15’de verilmiştir. Ayrıca bu proseste kullanılan yardımcı kimyasallar ve kullanım oranları Çizelge 2.9’da listelenmiştir.



Şekil 2.15. Optik beyazlatıcı boyama süreci

Çizelge 2.9. Optik beyazlatıcı boyama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallar

A	1 g/l kırık önleyici
B	% 0,2-0,5 optik beyazlatıcı

2.3. Boyar Maddelerin Zararlı Risk Grupları ve Toksisitesi

Boyalar, kimyasal içerikleri ve ışık geçirgenlikleri açısından sahip oldukları kararlı yapıları nedeniyle doğal çevrede uzun süre etkili olumsuzluklara neden olmaktadır. Boyaların deşarjı ekotoksik tehlikeleri de beraberlerinde getirmektedir ve sonuç olarak besin zinciri yoluyla insan vücudunda birikerek potansiyel tehlikelere neden olabilmektedir (Bişgin 2006).

Boyar madde toksisitesi pek çok araştırmanın konusu olarak incelenmiştir. Memeliler ve sucul organizmalar (balıklar, algler, bakteriler, vs.) için ayrı ayrı boyar madde toksisite çalışmaları (örneğin mortalite, genotoksisite, mutojenlik ve kanserojenlik) yürütülmüştür. Ayrıca, atıksu arıtma tesislerinde aerobik ve anaerobik bakterilerin aktiviteleri üzerine, boyar madde ve boya içeren çıkış sularının etkisini belirlemek amacıyla da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Genellikle boyar maddelerin toksik etkisi düşüktür. 56 ve 46 ticari boyar madde ile test edilen alg büyümesinin (fotosentez), 1 mg/l'nin altındaki boya konsantrasyonlarında inhibe olmadığı gözlenmiştir. Algler için en toksik boyalar katyonik-bazik boyalardır. Balık mortalite testleri, test edilen 3000 ticari boyanın %2'si dışında tümünün, 1 mg/l'nin altında LC₅₀ değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. Balıklar için en toksik boyalar bazik boyalardır (özellikle bu tür boyaların trifenilmetan yapıları). Balıklar aynı zamanda pek çok asit boyaya karşı da oldukça duyarlıdırlar. Oranlarla ifade edilen mortalite testleri, test edilen 4461 ticari boyanın %1'i dışında tümünün, 250 mg/kg'ın (vücut ağırlığı) altında LD₅₀ değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. Bu yüzden, boyar madde toksisitesi nedeniyle insan ölümleri ihtimali oldukça düşüktür. Buna karşın, insanlarda boyar maddelere karşı sık sık hassas reaksiyonlar meydana gelmektedir. Özellikle bazı dispers boyar maddelerin egzama veya kontakt dermatit (deri yanması) çeşitli alerjik reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir (Bişgin 2006).

Boyar maddelerin, özellikle azo boyaların kronik etkileri, yıllardır araştırılmaktadır. Araştırmacılar, genellikle azo bileşenlerden oluşan gıda boyalarının etkileri üzerine yoğunlaşmışlardır. Bunun yanı sıra, boya üreten imalathanelerde ve boya tüketen endüstrilerde

çalışan işçilerin boyar maddelerle etkileşimlerinin neden olacağı etkiler de aynı zamanda araştırmaların ilgi odağı olmuştur. Saflaştırılmış formdaki azo boyar maddeler, bazı azo boyalar ile serbest azo gruplar dışında, nadir olarak doğrudan mutojenik veya karsinojeniktir. Buna karşın, boyaların azo bağlarının parçalanmasıyla gerçekleşen azo boya giderimi, aromatik aminlerin oluşumuna yol açarlar ve bazı aromatik aminler de mutojen veya kanserojen olarak bilinirler. Memelilerde azo boyaların metabolik aktivitesi (= giderimi) çoğunlukla, sindirim sisteminin anaerobik bölümünde bakteriyel aktivite sayesinde gerçekleşmektedir. Diğer çeşitli organlar, özellikle karaciğer ve böbrekler, azo boyaları giderebilmektedirler (Bişgin 2006).

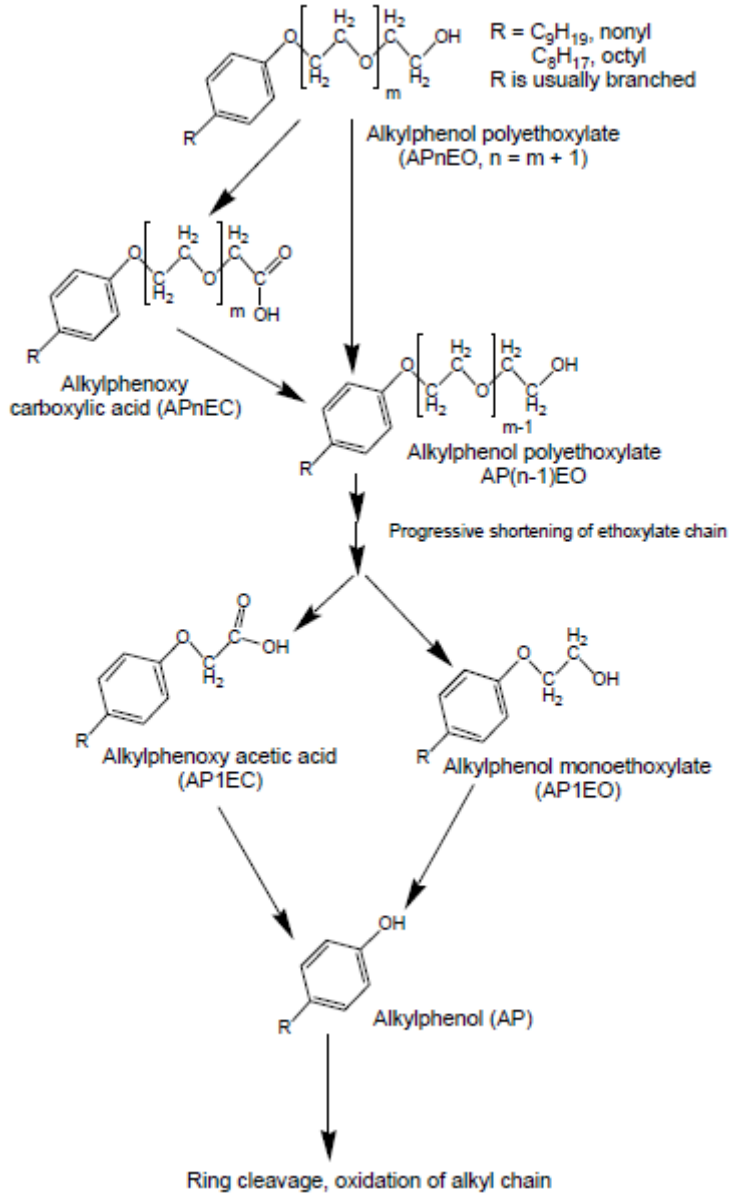
Bağırsak sisteminde azo boya giderimi sonrası serbest kalan aromatik aminler (arilaminler) bağırsaklar tarafından adsorbe edilir ve idrarla vücuttan atılır. Aromatik aminlerin toksik tehlikesi kanserdir ve özellikle mesane kanseridir. Azo boyaların karsinojenik mekanizması O-acyloxy tarafından oluşturulan aromatik aminlerin N-hidroksilasyonu ve N-asetilasyonu yoluyla acyloxy'nin oluşumundan ileri gelmektedir. Bu acyloxy aminler DNA ve RNA yapılarına bağlanan nitremium ve carbonium'a dönüşebilmekte ve mutasyon ve tümör oluşumuna yol açabilmektedir (Bişgin 2006).

Aromatik aminlerin mutojenik aktivitesi, moleküler yapısı ile yakından ilgilidir. 1975'de ve 1982'de Uluslararası Kansere Araştırma Kurumu (IARC) zararlı azo boyalarla ilgili bildiri yayınlamıştır. Bu boyalar çoğunlukla amino-temsili azo boyalar, yağ-çözünbilir azo boyalar ve bazı sülfonat azo boyalardır. IARC listesindeki bu boyaların çoğunun üretimi durdurulmuştur (Bişgin 2006).

Boyar madde gruplarının gerek kimyasal yapıları gerekse boyama koşullarında arzulanan bazı özellikler sebebiyle içerdikleri kimyasallardan kaynaklı risk grupları mevcuttur. Bu risk grupları Çizelge 2.10'da özetlenmiştir. Ayrıca ayrıntıları aşağıdaki başlıklarda açıklanmıştır.

Çizelge 2.10. Boyar maddelerin kaynak oluşturduğu zararlı kimyasal risk grupları

Boya grubu	Elyaf türü	Arilamin	Klorlu fenol	Klorlu benzenler ve toluenler	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	Alkil fenoller	Ağır metaller
Reaktif	Pamuklu	X					X
Dispers	Polyester	X	X	X	X	X	
Pigment	Çeşitli	X	X		X	X	
Asit	Poliamid	X	X	X			X
Bazik	Akrilik	X					

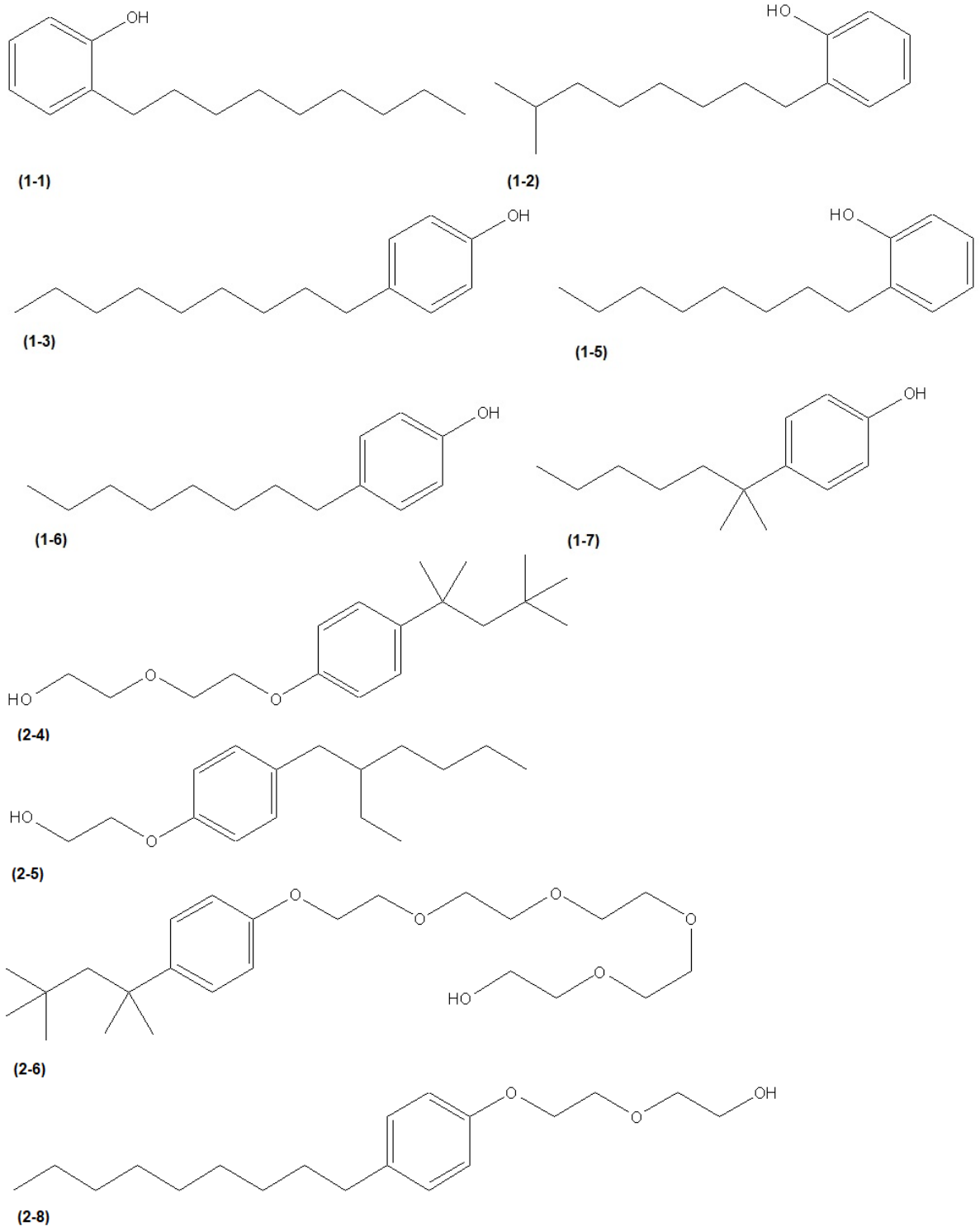


Şekil 2.17. Alkil fenol etoksilatların mikrobiyal metabolizması (Warhurst 1995)

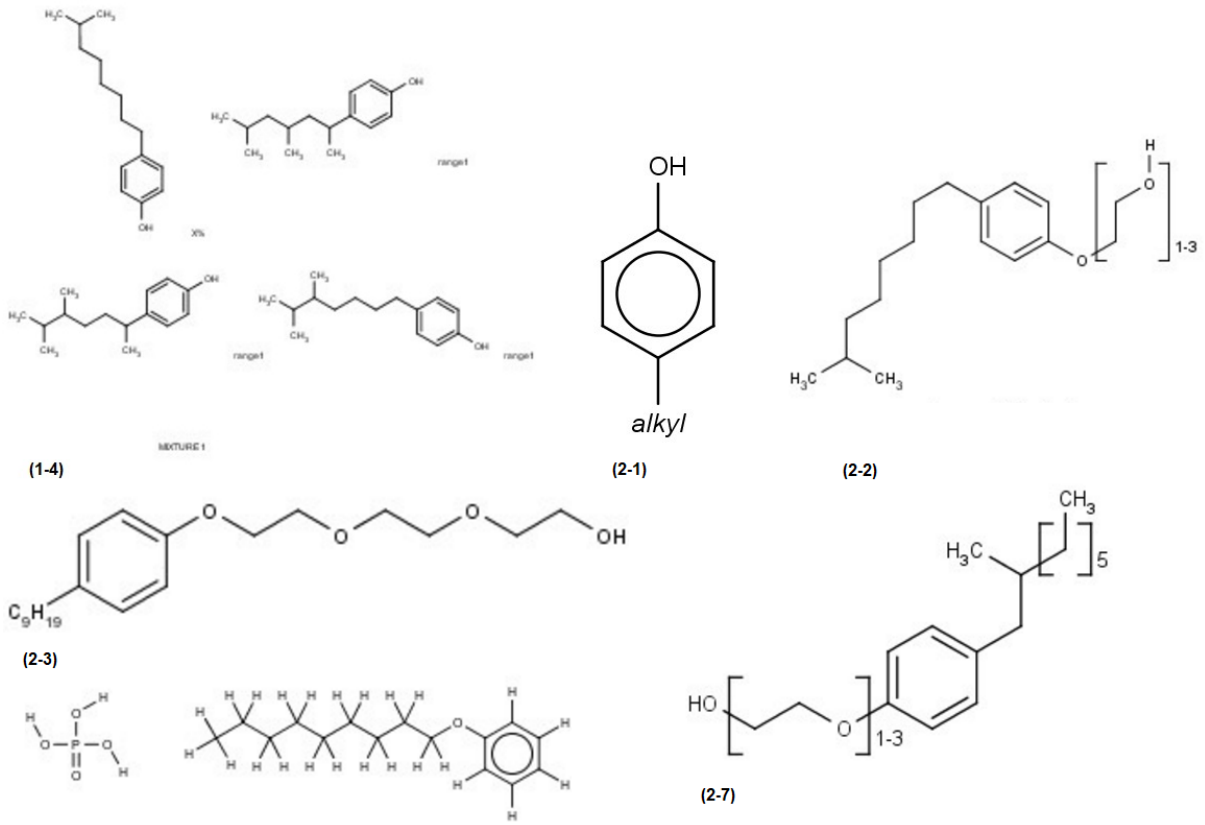
Ying ve ark. (2002) yapılan çalışmalarda APEO metabolitlerinin ana maddelerden daha toksik olduğunu ve östrojen reseptörü ile etkileşerek doğal hormonları taklit edebilme yeteneğine sahip olduğunu ifade etmiştir. Ortamda bulunan bu metabolitlerin seviyeleri doğal hayatta endokrin sistemin bozulmasını indüklemek için gerekli eşik değerinin üzerinde olabilir. Bu bulgular, çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri konusunda kamuoyunda endişe yaratmıştır. Alkil fenol ve Alkil fenol etoksilat yapıları Çizelge 2.11’de listelenmiş, bu yapıların açık formülleri Şekil 2.18 ve 2.19’da örneklendirilmiştir.

Çizelge 2.11. Tüm izomerleri ile birlikte kısıtlanmış Alkil fenoller (APs) ve Alkil fenol etoksilatlar (APEOs) (Anonim 2018d)

Sıra No	Bileşik adı	Cas no
1	Alkilfenoller (APs)	Çeşitli
1-1	Nonilfenol ve izomerleri	25154-52-3
1-2	Izononilfenol	11066-49-2
1-3	4-Nonilfenol	104-40-5
1-4	4-Nonilfenol, dallanmış	84852-15-3
1-5	Oktilfenol	27193-28-8
1-6	4-Oktilfenol	1806-26-4
1-7	4-tert-Oktilfenol	140-66-9
2	Alkilfenoletoksilatları (APEOs) (EO)3-20	Çeşitli
2-1	Izononilfenol, etoksillenmiş	37205-87-1
2-2	Nonilfenol, dallanmış, etoksillenmiş	68412-54-4
2-3	4- Nonilfenol, dallanmış, etoksillenmiş	127087-87-0
2-4	Oktilfenol, etoksillenmiş	9036-19-5
2-5	Oktilfenol 9,5 etoksile, dallanmış	68987-90-6
2-6	Polioksetilat oktilfenol	9002-93-1
2-7	Polioksetilat nonilfenol	9016-45-9
2-8	Polioksetilat p-nonilfenol	26027-38-3



Şekil 2.18. Alkil fenoller (APs) ve Alkil fenol etoksilatlar (APEOs) kimyasal yapıları

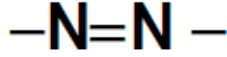


Şekil 2.19. Alkil fenoller (APs) ve Alkil fenol etoksilatlar (APEOs) (Anonim 2018e)

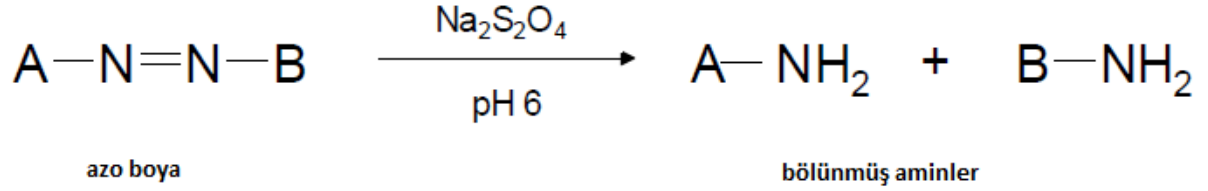
2.3.2. Arilaminler

Arilaminler, boya bileşiklerinin yapısına bağlı olarak bulunan ya da üretildiği hammaddesinden safsızlık olarak gelebilen karsinojen özellikteki bazı azo boya yapılarıdır.

Azo renklendiriciler, dünya çapında kullanılan tüm organik renklendiricilerin % 60 ile % 80'ini temsil eden, sentetik boyaların ve pigmentlerin en önemli sınıfıdır. Azo boyalar, kimyasal yapılarında azo grupları olarak adlandırılan bir veya daha fazla azot-azot çift bağı içerir. Şekil 2.20'de sodyum ditionit kullanılarak indirgeyici koşullar altında, bu azo gruplarının iki amin oluşturmak üzere bölündüğü görülebilmektedir. A ve B kimyasal grupları, elektron yapısını stabilize etmek ve görünür aralıktaki ışığı emmek için aromatik veya aril türleridir, bu nedenle azo grubunun bölünmesiyle oluşan aminler, açık bir şekilde aromatik aminler olacaktır. Bu aromatik aminler karsinojen ya da potansiyel karsinojen olarak sınıflandırılmaktadırlar. Kanıtlar gösteriyor ki azo boyalar insan vücudunda metabolik faaliyetlerle indirgenebilmektedir. Bu indiregenme reaksiyonu memeli enzimlerinden özellikle karaciğer, bağırsak veya deri bakterileri tarafından katalize edilebilmektedir (Püntener 2004).



(1)



(2)

Şekil 2.20. Azo boyar maddelerin indirgen bölünmesi (1) Azo grup, (2) Azo boyar maddenin indirgeme ile aminlere bölünmesi (Püntener 2004)

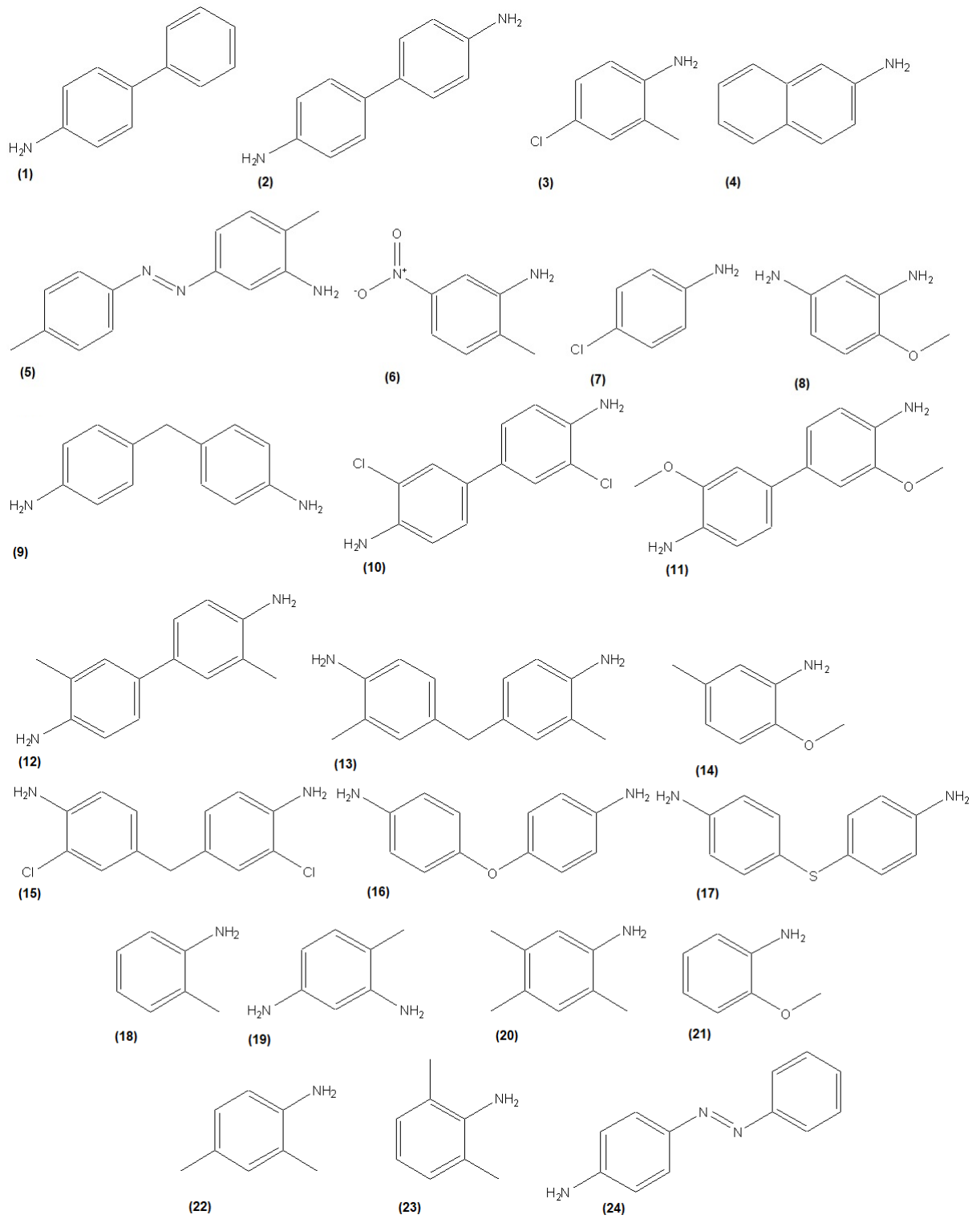
Bilinen 24 adet arilamin vardır ve bunların tekstilde belirlenmiş limitlerin altında tutulması gerekmektedir. Bu arilaminlerin kimyasal adları ve Cas numarası bilgileri Çizelge 2.12'de listelenmiş ve bu arilaminlerin kimyasal yapıları Şekil 2.21'de verilmiştir. Böylece insan vücuduna geçişleri ile karsinojen etki değerlerinin altında kalmaları sağlanacaktır.

Çizelge 2.12. Kısıtlanmış arilaminler (Anonim 2018d)

Sıra No	Bileşik adı	Cas no
1	4-Aminobifenil	92-67-1
2	Benzidin	92-87-5
3	4-Kloro-o-toluidin	95-69-2
4	2-Naftilamin	91-59-8
5	o-Aminoazotoluen	97-56-3
6	2-Amino-4-nitrotoluen	99-55-8
7	p-Kloroanilin	106-47-8
8	2,4-Diaminoanisol	615-05-4
9	4,4'-Diaminodifenilmetan	101-77-9
10	3,3'-Diklorobenzidin	91-94-1
11	3,3'-Dimetoksibenzidin	119-90-4
12	3,3'-Dimetilbenzidin	119-93-7
13	4,4'-Metilendi-o-toluidin	838-88-0
14	p-Kresidin	120-71-8

Çizelge 2.12. Kısıtlanmış arilaminler (devam)

Sıra No	Bileşik adı	Cas no
15	4,4'-Metilen-bis- (2-kloroanilin)	101-14-4
16	4,4'-Oksidianilin	101-80-4
17	4,4'-Thiodianilin	139-65-1
18	o-Toluidin	95-53-4
19	2,4-Toluylendiamin	95-80-7
20	2,4,5-Trimetilanilin	137-17-7
21	o-Anisidin (2-Metoksianilin)	90-04-0
22	2,4-Ksilidin	95-68-1
23	2,6-Ksilidin	87-62-7
24	4-Aminoazobenzen	60-09-3



Şekil 2.21. Arilaminlerin kimyasal yapıları

2.3.3. Klorlu solventler (Klorlu Benzenler ve Toluenler)

Klorlu benzenler (CB'ler) bir benzen halkasına 1-6 klor atomu bağlanmış izomerik klorlu aromatik bileşiklerdir. Kimyasal özellikleri klorlama derecelerine bağlı olarak değişir. Artan klor bağı ile hidrofobik özellikleri artar, suda çözünürlükleri düşer (Field ve ark. 2008).

Klorlu benzenler esas olarak diğer kimyasalların sentezinde ara maddeler olarak kullanılır ve kimyasal formülasyonlarda (örneğin boyar maddeler ve biyositler) safsızlık olarak mevcut olabilirler. Klorlu benzenler, boyama taşıyıcıları veya lifler, iplikler ve kumaşlar dahil olmak üzere tekstil ve deri malzemelerin boyanması, basılması ve kaplanması için tesviye ajanları olarak kullanılabilir. Koku gidericiler, fumigantlar, yağ sökücüler ve yaprak dökücüler olarak da kullanılabilirler (Anonim 2019e).

Diklorobenzenler insektisitler veya kauçuk, balmumları veya dezenfeksiyon ajanları için çözücüler olarak; Triklorobenzenler herbisitler, böcek öldürücüler veya boyar maddeler ile yüksek erime noktalarına sahip diğer kimyasal formülasyonlar için çözücü olarak kullanılabilirler (Anonim 2019e).

Çizelge 2.13 bilinen kısıtlanmış klorlu benzen ve toluen gruplarının listesidir. Şekil 2.22 bu kimyasalların molekül yapılarını göstermektedir.

Çizelge 2.13. Kısıtlanmış klorlu benzenler ve toluenler (Anonim 2018d)

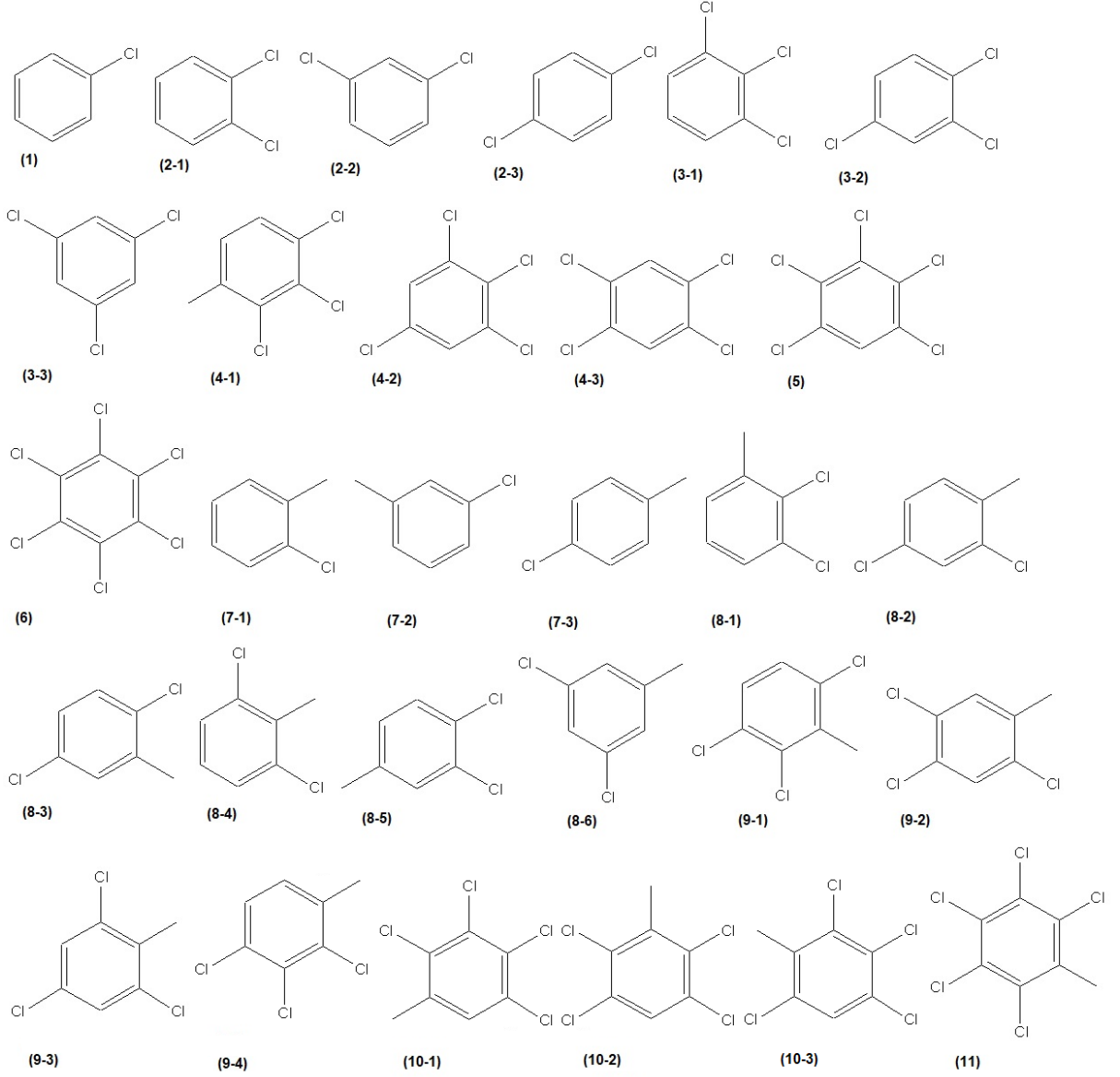
Sıra No	Bileşik adı	Cas no
1	Monoklorobenzen	108-90-7
2	Diklorobenzen, tüm izomerleri	Çeşitli
2-1	1,2-Diklorobenzen	95-50-1
2-2	1,3-Diklorobenzen	541-73-1
2-3	1,4-Diklorobenzen	106-46-7
3	Triklorobenzen, tüm izomerleri	Çeşitli
3-1	1,2,3-Triklorobenzen	87-61-6
3-2	1,2,4-Triklorobenzen	120-82-1
3-3	1,3,5-Triklorobenzen	108-70-3
4	Tetraklorobenzen, tüm izomerleri	Çeşitli
4-1	1,2,3,4-Tetraklorobenzen	634-66-2
4-2	1,2,3,5-Tetraklorobenzen	634-90-2

Çizelge 2.13. Kısıtlanmış klorlu benzenler ve toluenler (devam)

Sıra No	Bileşik adı	Cas no
4-3	1,2,4,5-Tetraklorobenzen	95-94-3
5	Pentaklorobenzen	608-93-5
6	Hegzaklorobenzen	118-74-1
7	Monoklorotoluen, tüm izomerleri	Çeşitli
7-1	2-Klorotoluen	95-49-8
7-2	3-Klorotoluen	108-41-8
7-3	4-Klorotoluen	106-43-4
8	Diklorotoluen, tüm izomerleri	Çeşitli
8-1	2,3-Diklorotoluen	32768-54-0
8-2	2,4-Diklorotoluen	95-73-8
8-3	2,5-Diklorotoluen	19398-61-9
8-4	2,6-Diklorotoluen	118-69-4
8-5	3,4-Diklorotoluen	95-75-0
8-6	3,5-Diklorotoluen	25186-47-4
9	Triklorotoluen, tüm izomerleri	Çeşitli
9-1	2,3,6-Triklorotoluen	2077-46-5
9-2	2,4,5-Triklorotoluen	6639-30-1
9-3	2,4,6-Triklorotoluen	23749-65-7
9-4	2,3,4-Triklorotoluen	7359-72-0
10	Tetraklorotoluen, tüm izomerleri	Çeşitli
10-1	2,3,4,5-Tetraklorotoluen	76057-12-0
10-2	2,3,5,6-Tetraklorotoluen	29733-70-8
10-3	2,3,4,6-Tetraklorotoluen	875-40-1
11	Pentaklorotoluen	877-11-2

Diğer organik kimyasalların üretiminde çözücü, böcek ilacı ve ara madde olarak yaygın kullanımı nedeniyle klorlu benzenler ve toluenler toprakları, yeraltı sularını, çökeltileri ve diğer yeraltı ortamlarını kirletmektedirler. Kirlenme, rutin endüstriyel atık bertarafı uygulamalarından veya yeraltı tankları ve borularının sızması ve atık su sızıntıları nedeniyle

kazara dökülmelerle olabilir. Bu kimyasalların anaerobik biyoproseslerle detoksifikasyonu uygun görünmektedir, çünkü birçok yeraltı bölgesi anaerobik veya oksijen sınırlıdır. Ek olarak, ortamların gerçek kirlenmesine en çok klorlu benzenler ve toluenler dahil olmak üzere kirlenici birçok karışım neden olur. Bir karışım halinde mevcut olduğunda bu bileşiklerin anaerobik metabolizması hakkında bilgi yetersiz kalmaktadır (Ramanand ve ark. 1993).



Şekil 2.22. Klorlu benzenler ve toluenlerin molekül yapıları

2.3.4. Klorlu fenoller

Klorlu fenoller yaygın olarak böcek ilacı ve elyaf koruyucu olarak kullanılır. Ayrıca, boya üretiminde kullanılan hammaddelerin safsızlıkları olarak mevcut olabilirler. PCP ve TeCP izomerleri baskı pastalarında koruyucu olarak da kullanılabilir (Anonim 2019d).

Klorlu fenoller, sudaki organizmalar için çok toksik olabilir ve belirli maruz kalma seviyelerinin üzerinde sucul ortamda uzun süreli olumsuz etkilere neden olabilirler. Klorlu fenollere bazı seviyelerin üstünde uzun süre maruz kalmak kanser oluşumuna neden olabilir. Belirli maruz kalma seviyelerinin üstünde solunum veya cilt teması nedeniyle çok toksiktirler (Anonim 2019d).

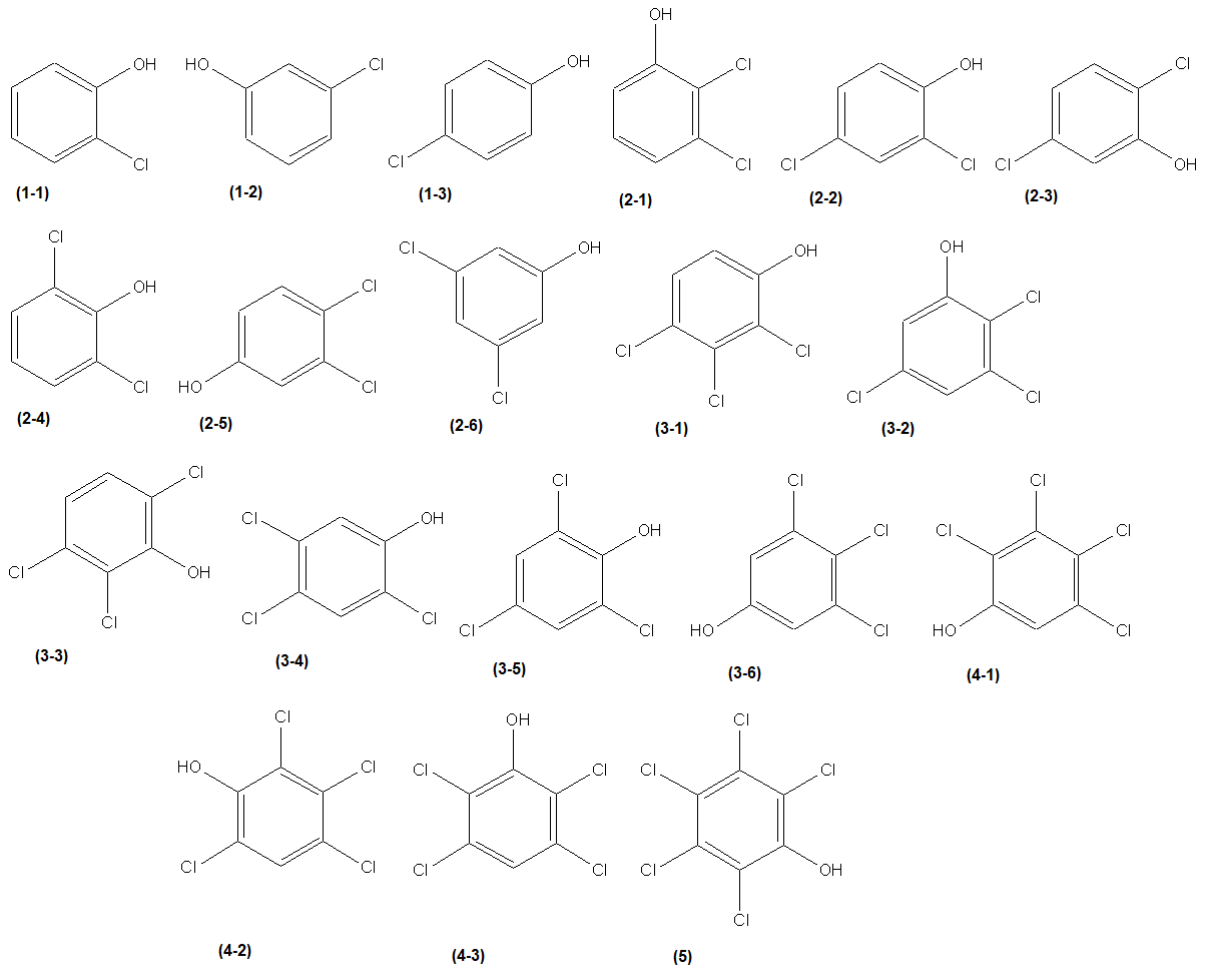
Çevrenin klorlu fenollere maruz kalmasının en büyük endişelerinden biri, su ekosistemlerini (yeraltı ve yüzey suları) kirletme potansiyelleri ve sonuçta su ekobiyotasının besin zinciri ile ilişkili insanlar ve diğer organizmalar için büyük risk oluşturmasıdır. Durum, klorlu fenollerin ortam içinde yüksek toksisite seviyelerini (değişmeden) çok uzun süre koruyabilmeleri ve kirletici olmaları nedeniyle daha kötü hale gelebilir (Igbiosa ve ark. 2013).

Klorlu fenollerin zararlı toksik bir madde olduğu bilinmektedir, çünkü cilde ve epiteli kolayca nüfuz ederler, hasara ve nekroza yol açarlar. Ayrıca, fenoksi herbisitlerin ve klorlu fenollerin üretiminde çalışan işçilerin genellikle kalp hastalığı, astım, lenfoma, akciğer kanseri ve sarkoması geçirdiği bilinmektedir (Igbiosa ve ark. 2013).

Gerek insan gerek çevre sağlığı açısından görülen zararlılıkları fenol ve fenolün klorlu varyasyonlarını içeren atık sular için su arıtımına önem kazandırmış ve bu bileşikler birçok araştırma çabalarını kendine çekmiştir. Çizelge 2.14 bu bileşiklerin kimyasal isimlerini ve Cas numaralarını listelemekte ve Şekil 2.23 bu kimyasalların molekül yapılarını göstermektedir. Fenolün yüksek toksisitesi, biyolojik ve/veya kimyasal yöntemlere dayalı olası arıtma metotlarını test etmek için onları iyi bir model yapar. Yüksek fenol konsantrasyonları saf biyolojik yöntemlerle giderilebilir. Ancak, klorlu fenoller birçok mikroorganizma için çok toksiktir. Bu nedenle, bu organik sınıfın arıtılması için ardışık/birleşik muamele yöntemleri önerilebilir (Peña ve ark. 2012).

Çizelge 2.14. Kısıtlanmış klorlu fenoller (Anonim 2018d)

Sıra No	Bileşik adı	Cas no
1	Monoklorofenoller (MonoCPs), tüm izomerleri	Çeşitli
1-1	2-Klorofenol	95-57-8
1-2	3-Klorofenol	108-43-0
1-3	4-Klorofenol	106-48-9
2	Diklorofenoller (DiCPs), tüm izomerleri	Çeşitli
2-1	2,3- Diklorofenol	576-24-9
2-2	2,4- Diklorofenol	120-83-2
2-3	2,5- Diklorofenol	583-78-8
2-4	2,6- Diklorofenol	87-65-0
2-5	3,4- Diklorofenol	95-77-2
2-6	3,5-Diklorofenol	591-35-5
3	Triklorofenoller (TriCPs), tüm izomerleri	Çeşitli
3-1	2,3,4- Triklorofenol	15950-66-0
3-2	2,3,5- Triklorofenol	933-78-8
3-3	2,3,6- Triklorofenol	933-75-5
3-4	2,4,5- Triklorofenol	95-95-4
3-5	2,4,6- Triklorofenol	88-06-2
3-6	3,4,5-Triklorofenol	609-19-8
4	Tetraklorofenoller (TeCPs), tüm izomerleri	Çeşitli
4-1	2,3,4,5-Tetraklorofenol	4901-51-3
4-2	2,3,4,6-Tetraklorofenol	58-90-2
4-3	2,3,5,6-Tetraklorofenol	935-95-5
5	Pentaklorofenol (PCP)	87-86-5



Şekil 2.23. Klorlu fenollerin molekül yapıları

2.3.5. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) terimi, çeşitli yapılara ve çeşitli toksisiteye sahip yüzlerce kimyasal olarak ilişkili, çevresel açıdan kalıcı organik bileşiğin her yerde bulunan bir grubunu ifade eder. Çoğu, organik moleküllerin termal ayrıştırma (piroliz) ve müteakip rekombinasyon (pirosentez) işlemiyle oluşur. PAH'lar çeşitli yollardan çevreye girerler ve genellikle bu bileşiklerin iki veya daha fazlasını içeren bir karışım olarak bulunurlar. Bununla birlikte, bazı PAH'lar üretilir ve bu saf PAH'lar genellikle renksiz, beyaz veya soluk sarı katılar olarak bulunur. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar çeşitli toksik etkilerle organizmaları etkiler. Toksisitenin mekanizması, membran ile ilişkili olan enzim sistemlerinin yanı sıra, hücresel zarların işlevine müdahale olarak kabul edilir. Kanserojen ve mutajenik

etkilere neden oldukları ve güçlü immünsüpresanlar oldukları gösterilmiştir. Etkiler bağışıklık sistemi gelişimi, hümmoral bağışıklık ve konak direnci üzerine belgelenmiştir (Anonim 2018g).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, moleküllerinde halkalar arasında paylaşılan bir çift karbon atomuna sahip iki veya daha fazla tek veya kaynaşmış aromatik halka içerir. PAH'ların genel özellikleri fiziksel olarak katı fazda olmalarına sebep olan yüksek erime ve kaynama noktaları, düşük buhar basıncı ve çok düşük suda çözünürlüğüdür. Artan moleköl ağırlığı ile PAH bileşiklerinin buhar basıncı ve suda çözünürlüğü azalmaya eğilimlidir, ancak oksidasyon ve indirgeme direnci artar. PAH'lar yüksek oranda lipofiliktir ve bu nedenle organik çözücüler içinde çok çözünürdür. Ayrıca, ışık duyarlılığı, ısı direnci, iletkenlik, korozyon direnci ve fizyolojik etki gibi çeşitli fonksiyonlara sahiptir (Anonim 2018g).

PAH'lar çok karakteristik UV absorbans spektrumlarına sahiptir. Her bir halka yapısının eşsiz bir UV spektrumu, bu nedenle her izomerin farklı bir UV absorbans spektrumu vardır. Bu durum özellikle PAH'ların tanımlanmasında faydalıdır. Çoğu PAH aynı zamanda floresandır ve uyarıldığında (moleküller ışığı emdiğinde) ışık dalgalarının karakteristik dalga boylarını yayarlar. Bileşiğe ilave olan her halka suda çözünürlüğü azaltır.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından tanımlanan en basit PAH'lar, her ikisi de üç kaynaşmış aromatik halka içeren fenantren ve antrasendir. Benzen gibi daha küçük moleküller PAH değildir. Aynı düzlemde bir kenarı paylaşan iki altı üyeli halkadan oluşan naftalin, başka bir aromatik hidrokarbondur. Resmi olarak, gerçek bir PAH değildir, ancak bir bisiklik aromatik hidrokarbon olarak ifade edilir.

PAH grubu adı altında bilinen kimyasalların her birinin sağlık etkileri tam olarak aynı olmamakla birlikte, Çizelge 2.15'de görülen 18 adet PAH insan vücudu için potansiyel maruziyet ve sağlık üzerindeki olumsuz etkileri bakımından en büyük endişe olarak tanımlanmıştır.

Çizelge 2.15. Kısıtlanmış polisiklik aromatik hidrokarbonlar (Anonim 2018d)

Sıra No	Bileşik adı	Cas no
1	Benzo(a)piren	50-32-8
2	Benzo(e)piren	192-97-2
3	Benzo(a)antrasen	56-55-3
4	Krisen	218-01-9
5	Benzo[e]asefenantrilen	205-99-2
6	Benzo(j)floranten	205-82-3
7	Benzo(k)floranten	207-08-9
8	Dibenzo(a,h)antrasen	53-70-3
9	Asenaften	83-32-9
10	Asenaftilen	208-96-8
11	Antrasen	120-12-7
12	Benzo(ghi)perilen	191-24-2
13	Floranten	206-44-0
14	Floren	86-73-7
15	Indeno(1,2,3-cd)piren	193-39-5
16	Naftalen	91-20-3
17	Fenantrin	85-01-8
18	Piren	129-00-0

PAH'lar genellikle havaya salınır ya da toprağa veya suya bırakıldıklarında havaya buharlaşırlar. Atmosferdeki toz partiküllerine adsorbe olurlar, burada güneş ışığının varlığında foto oksidasyona uğrarlar. Bu oksidasyon süreci günler ve haftalar boyunca kimyasalların bozunmasına sebep olabilir (Anonim 2018g).

PAH'lar genellikle suda çözünmez olduklarından, genellikle partiküller üzerinde emdirilirler ve göllerin ve nehirlerin dibinde çökeltirler veya su, tortu ve toprağı kirletebilecek

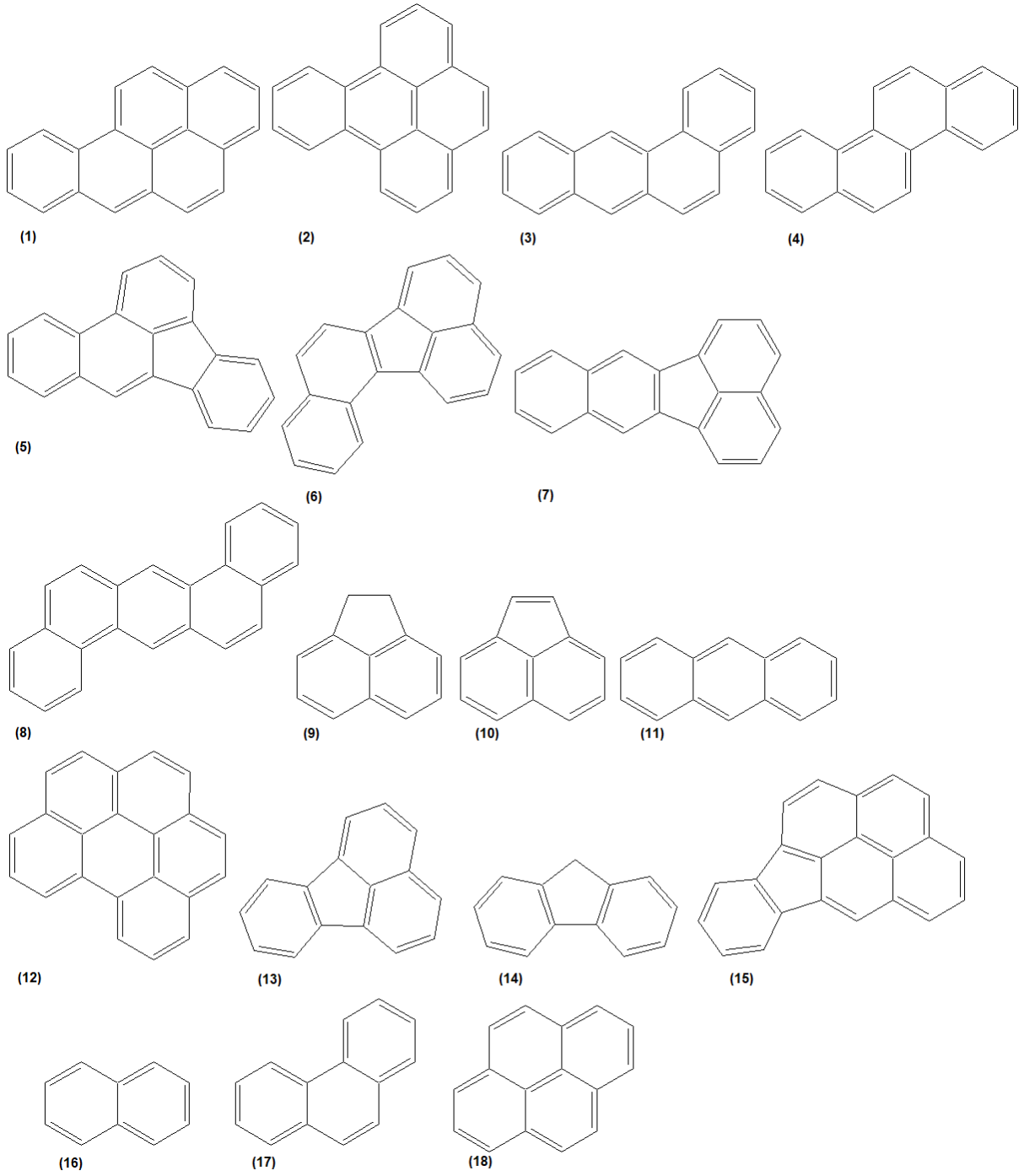
herhangi bir yağlı madde içinde çözümlenirler. Çökeltme/su sistemlerinde karışık mikrobiyal popülasyonlar, bazı PAH'ları haftalar ila aylar arasında bozabilir.

PAH'ların suda yaşayan organizmalara olan toksisitesi, metabolizma ve foto-oksidadasyondan etkilenir ve genellikle ultraviyole ışık varlığında daha toksiktirler. PAH'lar suda yaşayan canlılara ve kuşlara orta dereceden yüksek akut toksisiteye sahiptir. Topraktaki PAH'ların, toprak yüksek oranda kirlendiğinde, kara omurgasızları üzerinde toksik etkiler göstermesi olası değildir.

Bitkiler PAH'ları topraklarından köklerinden emebilir ve diğer bitki parçalarına aktarır. Kaldırma oranları genellikle konsantrasyon, suda çözünürlük ve fizikokimyasal durum yanı sıra toprak tipi tarafından yönetilir. PAH kaynaklı fitotoksik etkiler nadirdir, bunun üzerindeki veri tabanı hala sınırlıdır. Bazı bitkiler PAH etkilerine karşı koruyabilecek maddeler içerirken, diğerleri büyüme hormonları olarak hareket eden PAH'ları sentezleyebilir.

PAH'lar ortamdaki orta derecede kalıcıdır ve biyolojik olarak birikebilir. Balıklarda ve kabuklularda bulunan PAH'ların konsantrasyonlarının alındıkları çevreden daha yüksek olması beklenir. Biyoakümülyasyon, kara omurgasızlarında da gösterilmiştir, ancak PAH metabolizması, biyo-ayırmaı önlemek için yeterlidir.

Şekil 2.24 listelenen PAH bileşiklerinin moleköl yapılarını göstermektedir.



Şekil 2.24. Polisiklik aromatik hidrokarbonların molekül yapıları

2.3.6. Ağır metaller

Pugazhenthiran ve ark. (2015) "Ağır metaller" terimini göreceli olarak yüksek yoğunluğu olan ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirli olan herhangi bir metalik element olarak ifade etmişlerdir. Ağır metaller, atom yoğunluğu 6 g/cm³'ten büyük olan elementlerdir ve atık sudaki en kalıcı kirleticilerden biridir. Bunlar ayrıca iz elementler olarak adlandırılan periyodik tablonun metalik elementleridir. Atık sularda en yaygın bulunan toksik ağır metaller arsenik (As), kurşun (Pb), cıva (Hg), kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), nikel (Ni), gümüş (Ag) ve çinko (Zn)'dur. Yüksek miktarda ağır metalin su kütlelerine salınması ciddi sağlık ve çevre sorunları yaratır ve atık su arıtma maliyetinde bir artışa neden olur. Ağır metaller ayrıca küçük miktarlarda doğal olarak da oluşabilirler ve kayaların, havadan çıkan tozların, orman yangınlarının ve bitki örtüsünün dökülmesi yoluyla su sistemine girebilirler (Akpor ve ark. 2014). Sivil toplum örgütleri de ağır metallerin çevreye verdiği zarara engel olmak için bu metallerin endüstrilerde kullanılmasını önlemeyi hedeflemişlerdir. Greenpeace bu örgütlerden biridir ve tekstil endüstrisine uygulamaya çalıştığı yaptırım ile ağır metallerin kullanımını kısıtlamıştır. Çizelge 2.16'da bu kısıtlanmış ağır metallerin listesi verilmiştir.

Çizelge 2.16. Kısıtlanmış ağır metaller (Anonim 2018d)

Sıra No	Bileşik adı	Cas no
1	Antimon	7440-36-0
2	Arsenik	7440-38-2
3	Baryum	7440-39-3
4	Kadmiyum	7440-43-9
5	Krom, toplam	7440-47-3
6	Krom, VI	-
7	Kobalt	7440-48-4
8	Bakır	7440-50-8
9	Kurşun	7439-92-1
10	Cıva	7439-97-6
11	Nikel	7440-02-0
12	Selenyum	7782-49-2
13	Gümüş	7440-22-4

Ağır metallerin atık sulara kalıcılığı, biyolojik olarak parçalanamayan ve toksik yapıları nedeniyledir. Ağır metallerin bitkiler üzerindeki olumsuz etkilerinden bazıları, kadmiyum ile tohum çimlenmesinin ve lipid içeriğinin azalması, krom ile bitki büyümesinin ve enzim aktivitesinin azalması, fotosentezin bakır ve civa ile inhibe edilmesi, tohum çimlenmesinin nikel ile azalması ve kurşun ile klorofil üretimi ve bitki gelişiminin gerilemesi sayılabilir. Hayvanlar üzerinde ise büyüme ve gelişme oranında düşme, kanser, organ hasarı, sinir sistemi hasarı ve aşırı durumlarda ölüm gibi etkiler sıralanabilir. Atık sudaki ağır metal toksisitesinin olumsuz etkilerini önlemek için atık suların deşarj edilmeden önce yeterli miktarda arıtılması gerekir (Akpör ve ark. 2014).

Atık sulardaki iki ana ağır metal kaynağı doğa ve insandır. Doğal faktörler arasında toprak erozyonu, volkanik faaliyetler, kentsel dönüşümler ve aerosol partikülleri olurken, insan faktörleri metalik son işlem ve galvanik prosesler, maden çıkarma işlemleri, tekstil endüstrisi ve nükleer enerji üretimini içerir (Akpör ve ark. 2014).

Çizelge 2.17. Birleşik Devlet Çevre Koruma Ajansı (USEPA) hava, toprak ve sudaki ağır metal konsantrasyonları için maksimum kirlilik seviyeleri (Pugazhenthiran ve ark. 2015)

Ağır metal	Havadaki maksimum konsantrasyon (mg/m³)	Çamurdaki(topraktaki) maksimum konsantrasyon (mg/kg ya da ppm)	İçme suyundaki maksimum konsantrasyon (mg/l)	Sudaki yaşamı desteklemek için maksimum konsantrasyon (mg/l ya da ppm)
Cd	0.1-0.2	85	0.005	0.008 ^c
Pb	...	420	0.01 ^b (0.0)	0.0058 ^c
Zn ²⁺	1, 5 ^a	7500	5	0.0766 ^c
Hg	...	<1	50	0.5
Ca	5	Tolere edilebilir	0	Tolere edilebilir >50
Ag	0.01	...	0.01	0.1
As

^a Klor dumanı için 1, oksit dumanı için 5

^b WHO; EPA, Temmuz 1992

^c USEPA, 1987

2.4. Zararlı Kimyasalların Sıfır Deşarjı (ZDHC)

Zararlı Kimyasalların Sıfır Deşarjı (ZDHC) Programı, tekstil ve ayakkabı değeri zincirinden gelen tehlikeli kimyasalları elimine etmeye adanmış markaların, değeri zincirine bağlı iştiraklerin ve iştiraklerin bir işbirliğidir. Tekstil, ayakkabı ve deri sektörlerinde kullanılan ve çevre ve insan sağlığını tehdit eden zararlı kimyasalların kullanımını azaltan, aynı zamanda ortadan kaldırmayı amaçlayan bir programdır. Bu program, ZDHC uyum taahhüdü imzalayan üye firmalar tarafından yönetilmektedir.

2011 yılında 6 tekstil markası, tekstil ve ayakkabı ürünlerinin ürün yaşam döngüsü boyunca zararlı kimyasal atık oluşturmasının önüne geçmek ve pozitif yönde bir değişim yapmak üzere katalizör görevini üstlenerek ZDHC'yi kurmuşlardır. Tekstil ve ayakkabı sektöründe çok sayıda kimyasal kullanılmaktadır. Bazı kimyasallar çevre, sudaki canlılar ve üreme için zararlı olabilir. Bu nedenle uzun yıllar boyunca kimyasal limitler yasal düzenlemeler veya endüstri standartları ile belirlenmektedir. Fakat kimyasal kirlenmeler ve kalıntılar hala varlığını sürdürmektedir. Bu nedenle kurulan ZDHC, endüstriyi 2020 yılı itibariyle sıfır zararlı atık yönünde yönlendirmektedir. Tedarik zincirinde kimyasal yönetim sistemlerinin iyileştirilmesi ve birleştirilmesi ihtiyacı vardır.

ZDHC'yi kuran kuruluşlar, çevreyi ve insanların refahını iyileştirmek için değeri zincirindeki tehlikeli kimyasalların sıfır deşarjına doğru ilerlemeyi taahhüt ederler. Bu sayede sıfıra ulaşmanın zaman, teknoloji ve yenilik gerektireceği anlaşılır (Anonim 2018d).

1. Alkilfenol (AP) ve Alkilfenol Etoksilatlar (APEO), tüm izomerler
2. Klorlu benzenler ve toluenler
3. Klorlu fenoller
4. Boyar maddeler
 - 4.1 Azo (Kısıtlı amin salınımı yapanlar)
 - 4.2 Karsinojen boyar maddeler veya eşdeğer risk taşıyan boyar maddeler
 - 4.3 Hassaslaştırıcı dispersler
5. Alev geciktiriciler
6. Glikoller
7. Halojenli çözücüler
8. Organotin bileşikler
9. Perflorlu ve poliflorlu kimyasallar (PFCs)

10. Ftalatlar (ortoftalat ve ftalik asidin orto esterleri dahil)
11. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHs)
12. Uçucu organik bileşikler (VOCs)

2.5. Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrisi kullanılan ham ve kimyasal maddelerin, yürütülen işlemlerin, her işlem için uygulanan teknolojinin çeşitliliği ile farklı oranlardaki su kullanımına bağlı olarak değişen bir endüstri yapısıdır. Bu dinamik yapı, atık su karakterizasyonu ve uygulanan arıtma teknolojilerine de yansıyor. Bu nedenle tekstil endüstrisini tipik bir atık su olmaktan çıkarmakta ve bu endüstri için standart arıtma teknolojilerinden söz etmeyi anlamsız hale getirmektedir (Doğruel 2000).

2.5.1. Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler

Koagülasyon-Flokülasyon

Sularda ve atık sularda bulunan çok küçük boyutlu askıdaki katı maddelerin çöktürme ve süzme gibi alışılagelmiş fiziksel arıtım işlemleri ile uzaklaştırılmaları pratik olarak olanaksızdır. Kolloidal halde dağılmış bu tür parçacıkların çökme hızları çok düşüktür. Kimyasal koagülasyon (pıhtılaştırma), su ve atık sularda bulunan kolloidal taneciklerin birleşerek kolay çökebilir ve süzülebilir hale gelmelerini sağlayan bir yöntemdir (Peker 2007).

Bu yöntemde flokleşme ve çökme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen flokleşme ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Tünay ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren bir atık suda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alüminyumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle flokleşme maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metotlar için fazla stabil olan kirletici maddelerin uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri nedeniyle son zamanlarda popülerlik kazanmıştır. Adsorpsiyon, yüksek kaliteli bir sonuç verir ve ekonomik olarak uygun bir işlemdir. Adsorpsiyonla renk giderimi adsorpsiyon ve iyon değişimi olmak üzere iki mekanizmanın bir sonucudur (Robinson ve ark. 2001). Birçok asit ve reaktif boyaların sudaki yüksek çözünürlüklerinden dolayı adsorpsiyonla atık sudan giderilmeleri çok zordur. Bu yüzden asit, reaktif, direk, metal kompleks ve bazik boyar madde gruplarının atık sudan giderilmesinde bu iki aşamalı mekanizma uygulanmaktadır. İlk aşamada adsorbant olarak geniş yüzey alanına sahip noniyonik polimerler kullanılmaktadır. İkinci aşamada ise atık su zayıf bazik iyon değiştiriciden geçirilir. Dispers boyalar gibi suda çözünmeyen boyar maddeler için bu yöntemin uygulanması mümkün değildir (Bahadır 2012). Ayrıca Robinson ve ark. (2001) adsorpsiyon işleminin boya/sorbent etkileşimi, sorbent yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fiziko-kimyasal faktörden etkilendiğini söylemişlerdir.

Hegazi (2013), adsorpsiyon işlemlerinin ağır metallerin atık sulardan giderilmesi için çeşitli araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanıldığını ve adsorbant olarak aktif karbonun sıklıkla tercih edildiğini bildirmiştir.

Robinson ve ark. (2001) çalışmalarında anlattıkları adsorpsiyon prosesinde aşağıda listelenen çeşitli adsorbantların kullanılabilceğini örneklemiştir.

- a) Aktif karbon
- b) Turba/Torf
- c) Odun talaşı
- d) Uçucu kül ve kömür
- e) Silika jel
- f) Doğal kil, mısır koçanı, pirinç kabuğu vb.

Qiu ve ark. (2009) adsorpsiyonun kirlenmiş ortamlardan kirleticilerin uzaklaştırılması için en yaygın uygulanan tekniklerden biri olduğunu savunmuşlardır. Aktif karbon, moleküler elekler, polimerik adsorbantlar ve diğer bazı düşük maliyetli malzemelerin yaygın kullanılan adsorbantlar olduklarını ve adsorpsiyon söz konusu olduğunda, yöntemin performansı ve

mekanizmaları hakkında daha fazla ayrıntıyı bilmek için termodinamik ve kinetik yönlerinin de dahil edilmesi gerektiğini bildirmişlerdir.

Filtrasyon

Filtrasyon işlemi tekstil endüstrisinde kullanılan popüler işlemlerden biridir. Filtreleme teknikleri başlangıçta bir yüksek kurulum maliyeti gerektirse de, tuzların ve permeatın yeniden kullanılmasıyla elde edilen önemli maliyet tasarrufları ile tartılır. Ön filtrelerin kullanımı, membran tıkanma problemlerini ortadan kaldırmak için düzenli temizlik ve en uygun membran sistemini seçerek maliyetler düşürülür. Ultrafiltrasyon (UQ, ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF), kimyasalların ve suyun tam ölçekli arıtma ve yeniden kullanımı için yaygın olarak kullanılmaktadır (Tang ve ark. 2002).

İyon değişimi

İyon değişimi, esasen iyon değiştiricilerin çok çeşitli boyalarla uyum sağlayamayacağı görüşü nedeniyle boya içeren atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmamıştır. Atık su, mevcut değişim yerleri doymuş hale gelene kadar iyon değişim reçinesi üzerinden geçirilir. Hem katyonik hem de anyonik boyalar boya içeren atık sudan bu şekilde çıkarılabilir. Bu yöntemin avantajları yenilenme, kullanımdan sonra çözücünün ıslahı ve çözülebilir boyaların çıkarılması üzerinde adsorban kaybı içermemesidir. Maliyet büyük bir dezavantajdır. Organik çözücüler pahalıdır ve iyon değiştirme yöntemi dispers boyalar için çok etkili değildir (Robinson ve ark. 2001).

2.5.2. Kimyasal yöntemler

Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin, diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. Oksidasyona uğrayan element bir bileşik içinde ise bu bileşik için de oksitlenmiş terimi kullanılır. Bir element veya bileşiğin oksidasyonu biyolojik süreçler içinde oluşuyor ise bu oksidasyon biyolojik oksidasyon adını alır (Tünay 1996).

Su ve atık su arıtımında kimyasal oksidasyon çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere çevrilmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun hale getirilmesi amacıyla uygulanır. Kimyasal oksidasyonun çevre mühendisliğindeki ilk uygulaması su arıtımında tat ve koku kontrolü için havalandırma yapılması şeklinde olmuştur. Daha sonra aynı amaçla daha kuvvetli oksidanlar kullanılmış ve kimyasal oksidasyon demir ve mangan, organik bileşikler, mikroorganizmalar, renk, tat ve koku, siyanür, sülfür, amonyak ve krom giderilmesi gibi diğer amaçlar için de kullanılmaya başlanmıştır. Kimyasal oksidasyonun kullanılmasında arıtmanın amacına göre bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. Bunlar içinde en önemlisi oksitleyicinin reaksiyon sonunda zararlı artıklar bırakmamasıdır (Tünay 1996).

Fenton oksidasyonu

Son yıllarda farklı endüstriyel atık suların arıtımında ve tekstil endüstrisinde dispers, asidik, bazik, direkt ve reaktif boyaların etkili bir renk ve KOİ giderimi için Fenton oksidasyonu kullanılmaktadır. Fenton prosesi ile Fe^{2+} iyonları Fe^{3+} iyonlarına okside olur iken, aynı anda H_2O_2 hidroksit iyonları ve hidroksil radikallerine ayrılır. Bu son ürünler, etkili bir organik madde oksidasyonu için kullanılmaktadırlar. Genellikle demirin çözünürlüğünü sağlamak amacı ile pH 3-4 aralığında uygulanması tercih edilmektedir. Literatürde tekstil atık suyunun kimyasal çöktürme, Fenton ayıraçları ve aktif çamurun ardışık olarak uygulanması ile çok iyi bir performansta arıtıldığı kanıtlanmıştır. Fenton reaktanı kullanımından sonra tam bir renk giderimi olur iken, aktif çamur sistemi ile de KOİ son değerine ulaşılmaktadır. Ayrıca biyolojik arıtmayı takiben aktif karbon adsorpsiyonu ve Fenton proseslerinin kullanılması çözünmüş organik karbon ve KOİ değerinde yüksek bir düşüşe sebep olmaktadır. Fenton prosesleri ile KOİ, renk ve toksik maddelerin arıtımını gerçekleşmesine karşı kirleticilerin su içerisinde katı fazına atık taşınımı ile Fenton çamuru oluşmaktadır. Çıkış suyu standartlarını sağlamak için kullanılan fiziksel ve aktif çamur arıtımı, yeniden kullanım söz konusu olunca yetersiz kalmaktadır. Bu amaçla da boya moleküllerinin kromoforik gruplarını okside edebilme kapasitesine sahip Fenton prosesleri kullanılabilir. Fenton reaktanı kullanımında yatırım ve işletme maliyetleri ile enerji tüketimi çok düşüktür fakat kimyasal tüketimi çok yüksektir (Batıbay 2008).

Fotokimyasal oksidasyon

Işık ve bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek madde fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametredir. Fotokimyaya özgü genel

dalga boyu aralığının 100-1000 nm olduğu bilinmektedir. 1000 nm'den büyük dalga boyuna sahip fotonların enerjisi absorplandığında bu enerjinin kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşük kaldığı ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksek olduğu için bu aralık belirlenmiştir. H₂O₂/UV, O₃/UV şeklinde ikili ve O₃/H₂O₂/UV şeklinde üçlü bileşimlerle fotokimyasal oksidasyon prosesleri gerçekleştirilmektedir (Kılıç ve ark. 2008).

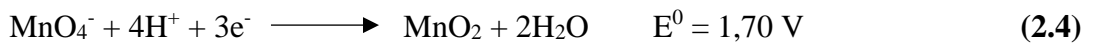
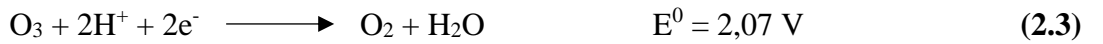
Ozon

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan ozon, oksijenin bir allotropudur (O₃). Ozonun 20 °C sıcaklıkta sudaki çözünürlüğü 0,57 g/lt'dir. Çözünürlük artan sıcaklık ile azalır. Ozon gerek gaz halinde gerekse sulu çözeltilisinde çok kararsız olup çok hızlı bozunur. Bozunma sıcaklık arttıkça hızlanır. Ayrıca metaller, metal oksitler bozunmayı hızlandırır. Çözelti halindeki ozonun bozunması hidroksil iyonunun etkisiyle çok daha hızlıdır. Ozonun reaktifliği bozunma eğilimine paralel olarak çok yüksektir (Tünay 1996).

Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması ve depolanması mümkün değildir. Bu yüzden kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekir. Denklem 2.1 ve 2.2'deki ozonun elde edildiği gerekli enerji yüksek voltajlı elektrik alanında sağlanarak gerçekleştirilir.



Oksijen kaynağı olarak hava kullanıldığında % 2, oksijen gazı kullanıldığında % 6'ya kadar konsantre ozon akımı elde edilebilir. Ozonun oksidasyon gücünün diğer kuvvetli oksidanlardan daha yüksek olduğu aşağıdaki denklemlerde yer alan enerji değerlerinden görülebilmektedir (Tünay, 1996).



Bazik ortamda ise oksidasyon zayıflar.



Oksidasyon gücü çoğu element ve bileşiği gerekli koşullar sağlandığında en yüksek oksidasyon kademesine çıkarmaya yeterlidir. Ozonun sulara oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Ozon organik maddelerde karbon bağlarını kolayca parçalar, hatta aromatik halkayı kırar. Bazı organik maddeleri kısmen parçalar ve reaksiyon ürünleri ozonla daha fazla okside olmaz. Buna karşı çoğu oksidasyon ürünü başlangıç maddelerine göre biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılır. Ozonla önemli oranda parçalanabilen başlıca türler verilmiştir (Tünay 1996).

Çizelge 2.18. Ozonla oksitlenebilen kimyasal türleri (Tünay 1996)

Deterjanlar	Fenoller	Klorlu Hidrokarbonlar	Pestisitler	Aromatik Hidrokarbonlar
Alkil benzen sülfonat	Fenol	Klorobenzenler	DDT	3,4 Benzopiren
Anyonik deterjanlar	Orto, meta ve para krezoller		α ,BHC	Piren
Nonyonik ve anyonik karışımı deterjanlar	Katekol		Dieldrin	1,2 Benzantrazen
	Ksilenoller		Malation	3,4 Benzofloranten
			Metil paration	11,12 Benzofloranten
			Aldrin	Bifenil

Ozon kullanımına ilk olarak 1970'li yılların başında öncülük edilmiştir. Yüksek kararsızlığından dolayı (oksidasyon potansiyeli, 2.07), başka bir oksitleyici ajan olan klor (1.36) ve hidrojen perokside (H_2O_2 , 1.78) kıyasla çok iyi bir oksitleyici ajandır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonları, fenollerini, böcek ilaçlarını ve aromatik hidrokarbonları parçalayabilir (Robinson ve ark. 2001).

Ozonlama sırasında iki ayrışma yolu belirtilebilir. Birincisi ozon molekülü tarafından doğrudan oksidasyondur ve ikincisi radikal (dolaylı yol) ile bir reaksiyondur. Ozonla reaksiyon seçicidir. Ozon, konjuge çift bağlar veya nükleofilik merkezler gibi yüksek elektron

konsantrasyonunun mevcut olduğu moleköl yapıları ile reaksiyona girebilir. Bu tür kimyasal yapılar boya moleküllerinin karakteristik özelliğidir. Bu nedenle boyaların ozonla ayrışması muhtemeldir. Bununla birlikte, serbest radikaller, özellikle de hidroksil olanlar seçici değildir ve boyalar dahil herhangi bir organik maddeyi kolayca parçalayabilirler. Hem direkt (asidik reaksiyon ortamında baskın) hem de dolaylı (alkali reaksiyon ortamında baskın) mekanizmaların mümkün olduğu sonucuna varılabilir (Bilinska ve ark. 2017). Ozon alkollerini aldehite, aldehitleri karboksilik asitlere oksitler. Karboksilik asitler ozonla oksitlenmez. Fenol oksalik aside dönüştürülür. Alkenler aldehit, keton ve karboksilik asitlere oksitlenir. Amonyak nitrata oksitlenir. Organik sülfürler sülfoksitlere, aminler amin oksitlere oksitlenerek koku giderimi yapılır. Ozon atmosferde 0,1 ppm'in üzerinde insan sağlığına zararlıdır. Ozonun kullanım yerleri arasında tat ve koku kontrolü, demir ve mangan giderme, siyanür oksidasyonu, fenol ve diğeri organik maddelerin oksidasyonu sayılabilir (Tünay 1996).

Ozonun avantajlarından biri kullanım esnasında halojenli organik bileşiklerin oluşmamasıdır. Ancak ozon doğal humik maddelerle reaksiyona girerek, biyolojik parçalanmaya karşı humik maddelerden daha hassas olan organik maddeleri oluşturur. Bunun sonucunda ise borularda bakteri oluşumu gözlenebilir ki bu da su kalitesine ve borularda su akışına zararlı olabilir. Sudaki organik maddeler ile etkileşmesinden dolayı koku ve tat veren organik maddelerin giderilmesinde de ozon kullanılabilir. Ayrıca ozon uygulaması ile indirgenmiş demir ve mangan tuzlarının çözünmeyen oksitlere dönüştürülerek dağıtımdan önce uzaklaştırma yoluna da gidilebilir (Samsunlu 2013).

Ozon oksidasyonu yöntemi tekstil endüstrisi atık sularındaki rengin etkin bir şekilde giderimini sağlamaktadır. Gaz formunda kullanımından ileri gelen atık suyun hacmini artırmama ve çamur meydana getirmeme, ozonun en büyük avantajları arasında yer almaktadır. Biyolojik olarak ayrışamayan, diğeri bir deyimle refrakter maddelerle tepkimelere girmesi ozonun diğeri önemli özelliğidir (Batıbay 2008).

Bununla birlikte tekstil endüstrisi atık sularında ozon oksidasyonu mekanizmasının uygulanması, KOİ gideriminden çok atık sulardan renk gidermeyi ve biyolojik ayrışabilirliği artırmayı amaçlamaktadır. Reaktif boyaların ozonlanması, atık suyun toplam organik karbon konsantrasyonunda belirgin bir düşüş yaratmamaktadır. Özellikle asidik ve reaktif boyalarda, ozonla kimyasal oksidasyon aracılığıyla pH değerinden bağımsız olarak yüksek renk giderme verimlerine ulaşılmaktadır (Batıbay 2008). Buna karşın Turhan ve ark. (2013) ozonun tekstil atıklarının renginin giderilmesinde çok etkili olduğunu, ozonun ayrışma hızının pH ve ilk boya

konsantrasyonundan etkilendiğini ifade etmişlerdir. Bazı pH'ta ozon, çözültideki hidroksil radikalini ve diğer radikal türlerini vermek üzere hızla ayrışır. Asidik şartlar altında, ozon organik substratlarla elektrofil olarak doğrudan reaksiyona girebilir. Ozon, boya atık sularının rengini gidermek için sıklıkla kullanılır, çünkü genellikle renkle ilişkili konjuge çift bağlara saldırır. Ozon ayrışması ayrıca reaksiyon ortamında inorganik/organik türlerin varlığından da etkilenir (Turhan ve ark. 2013).

Ozon, dispers boyalar ile suda çözünmeyen boyaların dışındaki boyaların renginin gideriminde çok etkindir. Kükürtlü, dispers ve pigment boyalar ise reaktif boyalara oranla çok daha yavaş bir şekilde ozonla tepkimeye girmektedir. Ozon, çok kuvvetli tekstil atık sularının direkt arıtılması için yeterli olmadığından ozonun son arıtma işlemi olması ya da kimyasal koagülasyonu takiben uygulanması önerilmektedir. Renk gideriminin yanı sıra ozonlama ile organik halojenler ve yüzey aktif maddelerin de giderimi sağlanmaktadır. Tipik ozonlama ürünleri olan dikarboksilik asit ve aldehitler ile düşük bir KOİ giderimi (%10- 20) ve BOİ konsantrasyonunda artış gözlenmektedir. Ozonlama işlemi, renk ve kalıcı organiklerin giderilmesi için son arıtma adımı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Aldehit oluşumunu düşürmek için de flokülasyon ünitesi uygulanabilmektedir (Batıbay 2008).

Ozon oksidasyon potansiyelinin yüksek olmasından dolayı diğer oksidanlara iyi bir alternatif olmakla beraber, uygun çevresel koşullar sağlandığı takdirde, çoğu bileşiği en yüksek oksidasyon kademesine çıkarabilmektedir. Fakat çok yavaş reaksiyon verebildiği veya reaksiyona girmediği organik maddeler de bulunmaktadır. Bu şartlar altında, kuvvetli bir oksidan olan hidroksil radikalinin oluşumuna yönelik UV/O₃, H₂O₂/O₃ ve H₂O₂/UV-C gibi ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir (Batıbay 2008).

2.5.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atık suları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metotları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin

oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Anonim 2018c).

Aerobik yöntem

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir (Anonim 2018c).

Anaerobik yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir (Anonim 2018c).

Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Anonim 2018c).

2.6. Atık Sularda Renk Parametresi ve Ölçüm Yöntemleri

Bir kimyasal maddenin boyar madde olarak değerlendirilmesi için aşağıda sıralanan özelliklere sahip olması gerekmektedir. Maddelerden herhangi birinin eksik olması durumunda renkli maddeden söz edemeyiz.

- 1- Elektromanyetik spektrum görünür bölgesinde (400-700 nm) absorplama/yansıtma özelliği göstermesi
- 2- En az bir adet renk sağlayıcı (kromofor) gruba sahip olması
- 3- Konjuge bağ sistemine sahip olması (yapıda çift/tek bağ komşuluğu ve tekrarı)
- 4- Elektronlarda rezonans sergilemesi

Renkli maddelerde renk sağlayıcı grup (kromofor) yanında elde edilen renge katkı sağlayan grup (oksokrom: karboksilik asit, sülfonik asit, amino, hidroksil vb.) bulunması durumunda renk derinliği ya da farklı renklerin elde edilmesi sağlanmaktadır. Çizelge 2.19'da görünür spektrum için verilen absorplanan ve yansıyan renkler dalga boyuna göre listelenmiştir (Anonim 2018c).

Çizelge 2.19. Renklerin elektromanyetik spektrum görünür bölgesindeki dalga boyu aralıkları (Sevimli 2000)

Dalga boyu aralığı	Absorplanan renk	Yansıyan renk
400-435	Mor	Yeşil-Sarı
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Mavi-Yeşil	Turuncu
490-500	Yeşil-Mavi	Kırmızı
500-560	Yeşil	Kırmızı-Mavi
560-580	Yeşil-Sarı	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Mavi-Yeşil
605-700	Kırmızı	Yeşil-Mavi

Literatürde çokça rastlanan ölçüm metotları Pt-Co renk birimi, RES, ADMI ve spektral alan tarama (dalga boyu taraması) ölçüm metotlarıdır. Cırık ve ark. (2013) Tübitak projesi kapsamında hazırladıkları Boyar Madde İçeren Atık Su Arıtma Tesislerinin İşletilmesine

Yönelik El Kitabı'nda bu ölçüm metotlarından detaylı bir şekilde bahsetmişlerdir. El kitabına göre renk ölçümünde standartlaşmış en yaygın kullanılan metot olan Pt-Co metoduna göre numunenin rengi konsantrasyonu bilinen renkli çözeltilerle görsel olarak karşılaştırılarak belirlendiği ancak yoğun renkli endüstriyel atık sularda uygulanamadığı söylenir. Renk birimi kloroplatinat iyonunun sebep olduğu 1 mg platin/L'dir. Analitik metotlardan diğer bir tanesi de 3 dalga boyu (WL) metodu olan ADMI Tristimulus Filter Metodu'dur. Su renginin gerçek ölçümüne olanak sağlayan ADMI renk değeri, özellikle 31 WL ADMI metodunda görünür spektral bantta 31 adet tarama gerçekleştirerek su veya atık suyun rengini daha kapsamlı olarak belirlemeye imkan sağlamaktadır. Üçüncü renk ölçüm metodu olan alan dalga boyu taraması yöntemi her türden su ve atık su numuneleri için uygulanabilen ve atık su numunesinin 400-700 nm arasındaki görünür dalga boyunda her 0,5 nm değerinde absorban ölçümü sağlayan metottur. Oluşan her absorban değeri ile elde edilen eğrinin altında kalan alan hesaplanıp numuneye ait rengin sayısal bir büyüklüğü elde edilir.

Diğer bir yöntem olan renklilik sayısı (RES) metodu Avrupa Birliği üye ülkelerinde endüstrilerden kaynaklanan renkli atık suların alıcı ortamlara deşarjı ile ilgili EN ISO 7887 standardında belirlenen esaslara göre uygulanmaktadır. RES metodu ile renk parametresi 436 nm (RES-436), 525 nm (RES-525) ve 620 nm (RES-620) olmak üzere 3 farklı dalga boyunda ölçülür ve birimi m^{-1} 'dir. 3 farklı dalga boyunun kullanılmasının amacı; 400-500 nm aralığında sarı ve tonları, 500-600 nm aralığında kırmızı ve tonları, 600-700 nm aralığında ise mavi ve tonlarının absorban değerlerini ölçmek içindir (Cırık ve ark. 2013). Bu tez çalışmasının renk ölçümlerinde renklilik sayısı (RES) metodu Hach Lange DR2800 Spektrofotometresi ölçümleri ile kullanılmıştır. Dolayısıyla ölçüm standardı ayrıntıları aşağıda anlatılmaktadır.

EN ISO 7887 Standardına Göre Renklilik Sayısı Ölçümü

EN ISO 7887 standardının gereklilikleri Cırık ve ark. (2013) tarafından hazırlanan El Kitabı'nda anlatıldığı şekilde uygulanmıştır. Ölçümü yapılacak numuneler 0,45 μm filtreden geçirilir. Spektrofotometrenin cam küveti numune ile yıkanır ve numune cam küvete aktarılır. Cam küvetin dışında herhangi bir parmak izi veya leke kalmayacak şekilde temizlenir. Spektrofotometrede seçilen çoklu absorban metodu ile sırasıyla 436 nm, 525 nm ve 620 nm dalga boylarında numunenin absorban değerleri ölçülür ve kaydedilir. Ölçülen değerler Denklem 2.7'de belirtilen fomülde yerine koyularak RES-436, RES-525 ve RES-636 değerleri hesaplanır.

$$\text{RES (m}^{-1}\text{)} = \frac{A}{D} \times f \quad (2.7)$$

A: λ dalga boyunda numunenin spektrofotometrede okunan absorbans değeri

d: Küvet kalınlığı (mm)

f: m⁻¹ biriminde spektral absorbans değeri elde etmek için faktör (f=1000)

RES (λ): λ dalga boyundaki renklilik sayısı (RES) değeri (m⁻¹)

Üç farklı dalga boyu için sınır değerler belirlenmiştir. Bu değerler her biri için aşağıdaki gibidir (Bahadır 2012).

RES-436: 7 m⁻¹

RES-525: 5 m⁻¹

RES-620: 5 m⁻¹

2.7. Literatürde Ozon Oksidasyonu

Oksidasyon yöntemleri, uygulama kolaylığından dolayı boyar maddelerin kimyasal yollarla bozunmasında en çok kullanılan metotlardır. İleri Oksidasyon Prosesleri olarak tanımlanan bu teknolojiler yeterli miktarda hidroksil radikalının üretildiği işlemlerdir. Üretilen bu hidroksil radikalleri, hidrojen peroksit ve potasyum permanganat gibi bilinen oksidantlardan daha hızlı reaksiyon vermektedir. Ayrıca bu radikaller tekstil atık suyunda bulunan birçok kompleks organik ve inorganik molekülü okside edebilme yeteneğine sahiptir (Holkar ve ark. 2016).

Ribeiro ve ark. (2015) ozonlama sırasında ozonla doğrudan reaksiyonlar ve hidroksil radikalleriyle dolaylı reaksiyonlar olmak üzere kirleticilerin iki farklı yolla bozulabildiğini söylemişlerdir. Yine aynı çalışmaya göre yüksek pH değerlerinde, ozonun karmaşık bir zincir mekanizması ile ozondan daha hızlı ve daha az seçici olarak reaksiyona girebilen, ozonun hidroksil radikallerine ayrışmasını arttıran daha yüksek bir hidroksil iyon konsantrasyonu vardır. Hidroksil radikalleri, ozona göre 10⁶-10¹² kat daha hızlı reaksiyona girebilir, çünkü ozon elektron bakımından zengin organik parçalara tercihen saldırır seçici bir oksidandır.

Turhan ve ark. (2012), suda çözümlü bir bazik boya olan Metilen Mavisi ile hazırlanmış sentetik bir atık çözeltinin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) oranını etkileyen faktörler incelenmiş ve boyanın renk giderimi için ozonlama yöntemini kullanmışlardır. Araştırmada kabarcık kolonu kullanılarak yapılan giderimde bazik boyar madde atık suyunun KOİ'si % 64.96'ya düşürüldüğü ve bazik koşullar altında (pH 12) renk kaybı görüldüğü bildirilmiştir.

Shriram ve Kanmani 2014 yılında yayınladıkları “Tekstil Boyası Atıksularının Ozonlanması” isimli çalışmalarında tekstil atık sularının ozonlanması prosesinde mekanizmaya etki eden parametreleri incelemişlerdir. Çalışmalarında ozonlama işleminin pH, UV ışınımı, ozon dozu, ilk boya konsantrasyonu ve sıcaklıktan büyük ölçüde etkilendiğini belirtmişlerdir. Vardıkları sonuca göre; inorganik tuzların varlığı, ozonu doğrudan tüketerek veya radikal temizleyici olarak hareket ederek ozonlama performansını azaltır. Ozon kullanımını artırmak için, uygun kontaktörler gereklidir ve ozon ile kirletici arasındaki temas süresini arttıran reaktöre ozonun düşük difüzyon hızı gereklidir. Ön-ozonlama, atık suyun organik madde içeriğini ve bulanıklığını azaltan ve böylece kolloidlerin yüzeyindeki yük değişikliklerinden dolayı pıhtılaşma konsantrasyonunu azaltan fiziko-kimyasal arıtmayı iyileştirebilir.

Bir başka çalışmada sentetik tekstil atık suyundan renk ve KOİ'nin giderilmesi için birleştirilmiş işlemlerin potansiyeli ortaya koyuldu. O₃, PAC ve H₂O₂ gibi maddelerin renk ve KOİ'nin sentetik tekstil atık suyundan çıkarılmasında önemli rol oynadığı, birleşik işlemdeki HCO₃⁻ iyonunun ise renk ve KOİ giderimini azalttığı gösterildi (Oğuz ve Keskinler 2008). Elde edilen sonuçlara göre renk giderme etkinliğinin pH, PAC, H₂O₂ artışıyla artarken HCO₃⁻ iyonlarının artmasıyla azaldığı, renk giderme etkinliğinin ozonlama dozlarından etkilenmediği; sıcaklığın artması ile çözeltideki ozon konsantrasyonunun azaldığı, ancak ara ürünlerin PAC yüzeylerinde adsorpsiyonunu arttırdığı belirtildi. Bu çalışmanın sonucunda birleştirilmiş arıtım yöntemlerinin sadece adsorpsiyon ve ozonlamadan daha etkili bir işlem olduğu düşünülmektedir.

Gelişmiş oksidasyon işlemleri, özellikle biyolojik olarak parçalanamayan bileşikler sözü konusu olduğunda endüstriyel atık suların arıtılmasında alternatif ve etkili bir seçenek olarak kullanılmıştır. İyi gelişmiş birkaç olmasına rağmen, bunların çoğu yalnızca asidik veya nötr pH'ta, yani Fenton ile ilişkili proseslerde etkilidir, bu da mevcut etkili gelişmiş oksidasyon teknolojilerinin listesini güçlü bir şekilde sınırlandırır. Birçok durumda, endüstriyel atıklar bazik pH koşullarındadır. Boczkaj ve Fernandes (2017) yayınladıkları makalede, alkali pH'ta ileri arıtma proses teknolojisinin durumunu, etkin biçimde bozulan bileşiklerin ve atık

maddelerin türlerini, pH'ın işlemlerin verimliliği üzerindeki etkilerini, ekonomik değerlendirme ve bozunma yollarını gözden geçirmiştir. Harcanan kostik, polyester ve asetat elyaf boya atıkları, fenol, asidik ve kükürt bazlı bileşikler, spesifik boyalar ve ilaçlar bazik pH'da etkili bir şekilde degradasyona uğramıştır. Üretilen radikallerin miktarı ve oksidanların aktivasyonu gibi faktörler, proseslerin bazik pH'ta giderim verimliliğini etkileyen önemli faktörlerdir. Bazik pH'da İleri Arıtma Prosesleri kullanarak gerçek atık suların arıtımı ile ilgili literatür azdır ve tam bir analiz yapmak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğunu, alkali atık suların bu teknolojiler kullanılarak pH düzeltilmeden arıtılmasına ilişkin bazı alternatifler sunmanın önemini vurgulamışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup özellikleri aşağıda belirtildiği gibidir.

Potasyum iyodür (KI): Cas no. 7681-11-0

Sigma-Aldrich; 99,0-100,5 % saflıkta

3.2. Ozon Oksidasyonu

3.2.1. Deney düzeneği

Ozon üretimi Degremont Technologies marka Triogen model ozon jeneratörü ile ortam havası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ozonun üretimi, su içerisindeki homojen dağılımı ve atık su içerisinde difüzyonal geçişin oluşması KNF (D-79112) marka hava kompresörü ile desteklenmiştir. Deneyler 500 mililitrelik gaz yıkama şişesi adı verilen cam reaktör içerisinde 400 ml numune konularak yapılmıştır. Deney düzeneğinde reaktörün yanında 3 adet daha gaz yıkama şişesi bulunmaktadır. Şekil 3.1’de görülen 1 numaralı şişe atık su numunesi olarak boya çözeltisinin koyulduğu reaktördür. 2, 3 ve 4 numaralı şişeler ise reaksiyona girmeden kaçan ozonun tutulması ve miktarının belirlenmesi amacı ile içerisinde %2’lik KI (Potasyum iyodür) çözeltisi bulunan reaktöre seri bağlanmış olan gaz yıkama şişeleridir.



Şekil 3.1. Deney düzeneğinin reaksiyon başlamadan önceki görünümü (1-sentetik boya çözeltisi; 2,3,4-KI çözeltileri)

3.2.2. Deneilerin yürütülüşü

Boyama reaktörlerinde banyoda kalan boya miktarı 0,5 g/l kabul edilerek ozon oksidasyonu deneylerinde atık su örneği olarak bu oranda sentetik boya çözeltileri kullanıldı. Deneilerde kullanılan boyar maddeler Setaş Kimya San. A.Ş.'den temin edildi.

Ozon, cam reaktörün ağzına bağlanan borulu tıkaç sayesinde atık suya alttan verilerek yukarı akış difüzyonu uygulanmıştır. Bu sayede ozonun, reaktör içerisinde hem daha yüksek bir verimle karışması sağlanmış hem de homojen dağılım ile tüm atık suyun ozonla teması gerçekleşmiştir. Atık su reaktöründe gerçekleşen ozon reaksiyonu ile boyar madde bileşiminin oksitlenerek biyolojik arıtma için uygun hale gelmesi ve renk giderimi sağlanmıştır.

Deney sırasında Şekil 3.1'de görülen düzenekte verilen numaralandırmaya göre aşağıdaki basamaklar izlenmiştir:

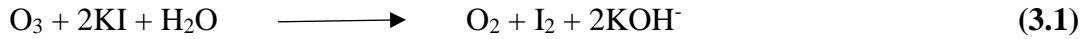
- 1 numaralı şişeye 400 ml boya çözeltisi doldurulur.
- 2,3 ve 4 numaralı yıkama şişelerine %2'lik KI (Potasyum iyodür) çözeltisi doldurulur.
- Tüm şişeler üzerindeki tıkaçlar hava giriş çıkışları kontrol edilerek takılır.
- Ozon jenetatörünün akım ölçeri 10 l/dk'ya ayarlanır.
- Hava pompası çalıştırılır.
- Bir miktar hava geçişi sağlandıktan sonra ozon jeneratörü çalıştırılır.
- 30 dakika ara ile reaktörden numune alınır.
- Planlanan ozonlama süresi boyunca numune alma işlemine devam edilir ve süre sonunda işlem durdurulur.

Ozon oksidasyonu deneyinin boya türleri üzerinde nasıl bir etki yarattığını gözlemlemek adına birkaç boya grubu deneye hiçbir müdahale yapılmadan yürütülmüştür. Tüm boya numuneleri 270 dakika ozonlanmıştır. Ozonlama prosesine etki eden pH faktörü her bir boya için çalışılarak gözlemlenmiştir. Şekil 3.2 ozonlama başladıktan sonra yıkama şişelerindeki çözelti renginin değişimi ilk şişedeki boya çözeltisinde reaksiyona girmeden çıkan ozon moleküllerinin KI ile reaksiyona girerek iyot oluşumunu göstermektedir.



Şekil 3.2. Reaksiyon başladıktan sonra gaz yıkama şişelerinde oluşan iyot ile şeffaf çözeltilerin renginin değişmesi

Reaktörün çıkışına bağlanmış yıkama şişeleri kaçak ozonun KI ile reaksiyona girmesini sağlamaktadır. Bu reaksiyon Denklem 3.1'deki gibi gerçekleşmektedir.



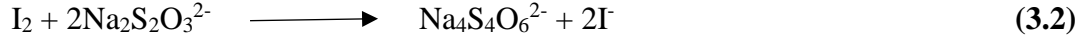
Şekil 3.2'de görüldüğü gibi KI çözeltisi yer alan şişelerde reaksiyona giren ozon Denklem 3.1'e göre iyot açığa çıkarmaktadır. Deney esnasında sistemin görünüşü adım adım Ekler kısmında örneklendirilmiştir.

Ozonlama süresi dolduğunda gaz yıkama şişelerinin her biri kaçan toplam ozonu tespit etmek için 0,5 N Na₂S₂O₃ (Sodyum tiyosülfat) çözeltisi ile titre edilir.

0,5 N Na₂S₂O₃ (Sodyum tiyosülfat) çözeltisi ile titrasyon yöntemi;

- 250 ml'lik erlene 200 ml iyot çözeltisi doldurulur.
- 1/1 (v/v) hazırlanan H₂SO₄ çözeltisinden 10 ml ilave edilir.
- İndikatör olarak nişasta kullanılır.
- 0,5 N Na₂S₂O₃ ile titre edilir.

2, 3 ve 4 numaralı yıkama şişelerinde oluşan iyot çözeltisinin 0,5 N Na₂S₂O₃ (Sodyum tiyosülfat) çözeltisi ve nişasta indikatörü ile titrasyonu sonucunda Denklem 3.2 gibi bir reaksiyon oluşmaktadır. Bu reaksiyona göre ortamdaki I (iyot) miktarı ile KI tarafından tutulan fazla ozon hesaplanabilmektedir.



Titration deneyinde 0,1 N Na₂S₂O₃ çözeltisinden harcanan 1 ml ortamda 2,4 mg O₃ varlığını ifade etmektedir (Apha ve ark. 1995). Buna göre 0,5 N Na₂S₂O₃ ile yapılan titrasyonda 1 ml sarfiyat ile 12 mg ozonun varlığı hesaba katılacaktır.

$$\text{Ozon dozu (mg/lt/dk)} = \frac{\text{sarfiyat(ml)} \times 12 \times 1000}{\text{şişelerdeki titrant miktarı(ml)} \times \text{ozonlama süresi(dk)}} \quad (3.3)$$

3.3. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

Çalışmada isimleri geçen boyar maddelerin Cas numaraları kullanılarak European Chemical Agency (ECHA) sayfasından kimyasal isim ve formülleri çıkarılmıştır (Anonim 2018e). Kimyasal isimlerden ChemDraw Professional 16.0 adlı çizim programında çizilen boya yapıları Şekil 3.3, 3.4, 3.5, 3.7, 3.9 ve 3.10'da görülmektedir. Şekil 3.6 ve 3.8'de görülen metal kompleks boya yapıları National Chemical Inventories'den alınmıştır.

Örnek 1:

Color Index : Reactive Black 5

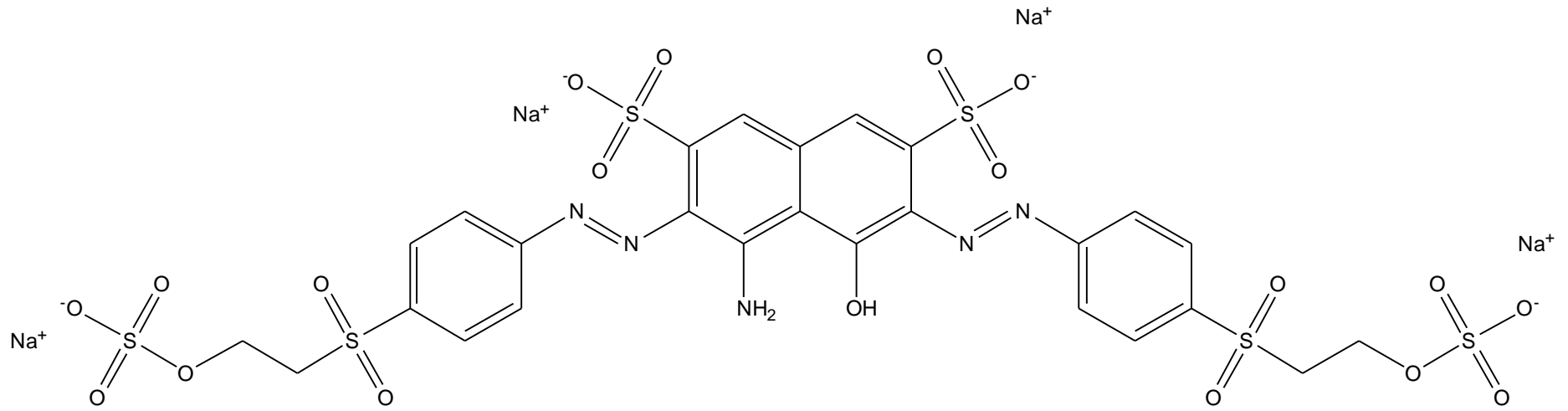
Cas numarası :17095-24-8

EC numarası : 241-164-5

Kimyasal adı :Tetrasodium 4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[[4-[[2-(sulphonatooxy)ethyl]sulphonyl]phenyl]azo]naphthalene-2,7-disulphonate

Kimyasal formülü : C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆

Şekil 3.3 Reactive Black 5'in kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 3.3. Reactive Black 5 kimyasal yapısı

Örnek 2:

Color Index : Reactive Yellow 176

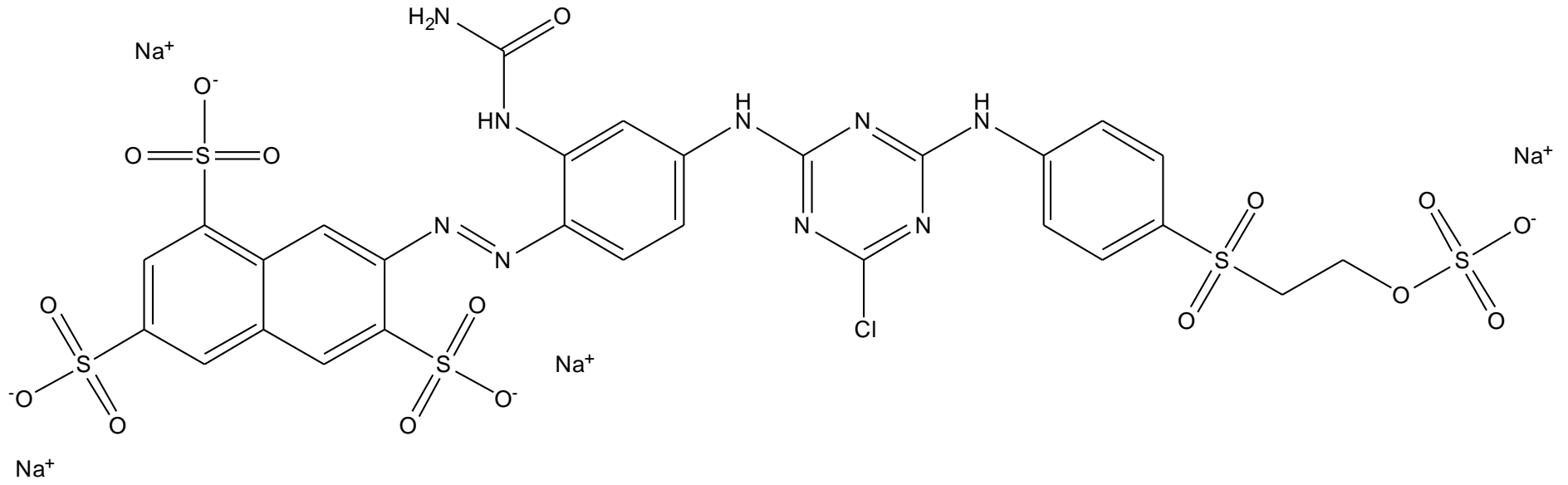
Cas numarası : 80156-97-4

EC numarası : 921-163-2

Kimyasal adı : 1,3,6-Naphthalenetrisulfonic acid, 7-[2-[2-[(aminocarbonyl)amino]-4-[[4-chloro-6-[[4-[[2-(sulfooxy)ethyl]sulfonyl]phenyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phenyl]diazonyl]-, sodium salt

Kimyasal formülü : C₂₈H₂₀ClN₉Na₄O₁₆S₅

Şekil 3.4 Reactive Yellow 176'nın kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 3.4. Reactive Yellow 176 kimyasal yapısı

Örnek 3:

Color Index : Reactive Blue 250

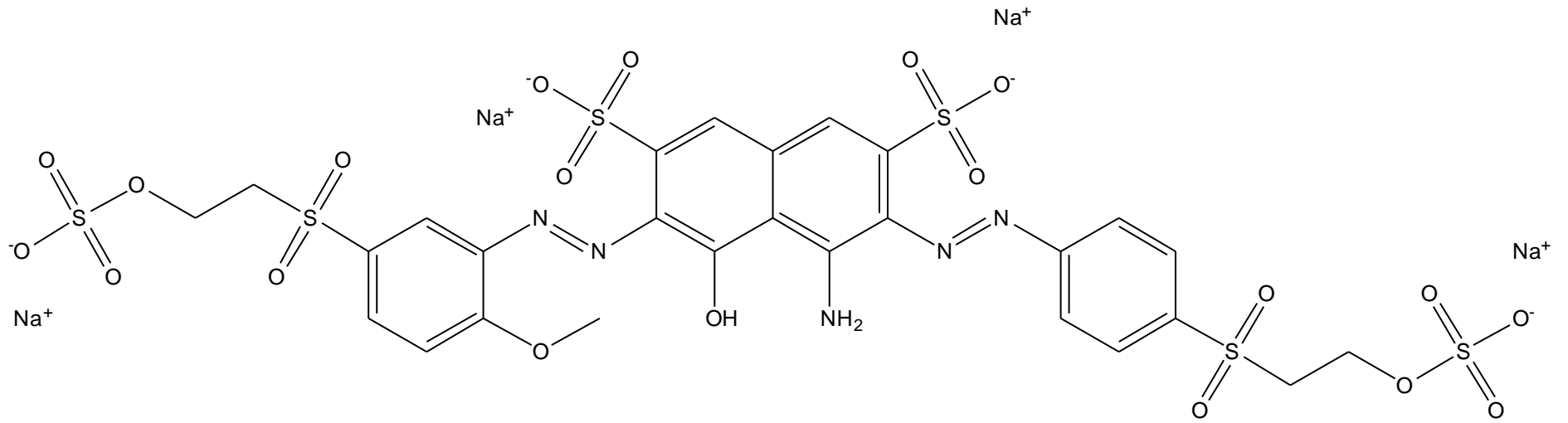
Cas numarası : 93951-21-4

EC numarası : 300-644-5

Kimyasal adı :Tetrasodium 4-amino-5-hydroxy-6-[[2-methoxy-5-[[2-(sulphonatooxy)ethyl]sulphonyl]phenyl]azo]-3-[[4-[[2-(sulphonatooxy)ethyl]sulphonyl]phenyl]azo]naphthalene-2,7-disulphonate

Kimyasal formülü : C₂₇H₂₃N₅Na₄O₂₀S₆

Şekil 3.5 Reactive Blue 250'nin kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 3.5. Reactive Blue 250 kimyasal yapısı

Örnek 4:

Color Index : Acid Yellow 151

Cas numarası : 12715-61-6

EC numarası : 235-786-6

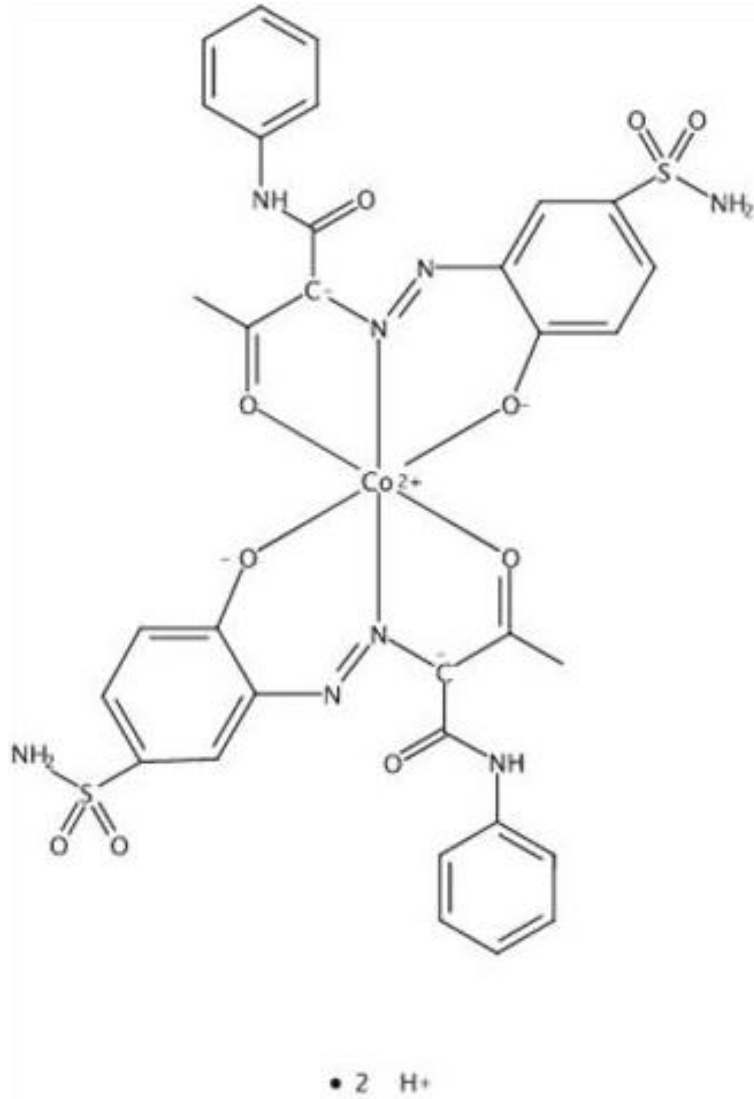
Kimyasal adı : Dihydrogen bis[2-[[5-(aminosulphonyl)-2-hydroxyphenyl]azo]-3-oxo-N-phenylbutyramidato(2-)]cobaltate(2-)

Kimyasal formülü : $C_{32}H_{28}CoN_8O_{10}S_2 \cdot 2H$

Kompleks Metal : Kobalt

Metal oranı : % 4,59

Şekil 3.6 Acid Yellow 151'in kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 3.6. Acid Yellow 151 kimyasal yapısı (NCI 2010)

Örnek 5:

Color Index : Acid Yellow 49

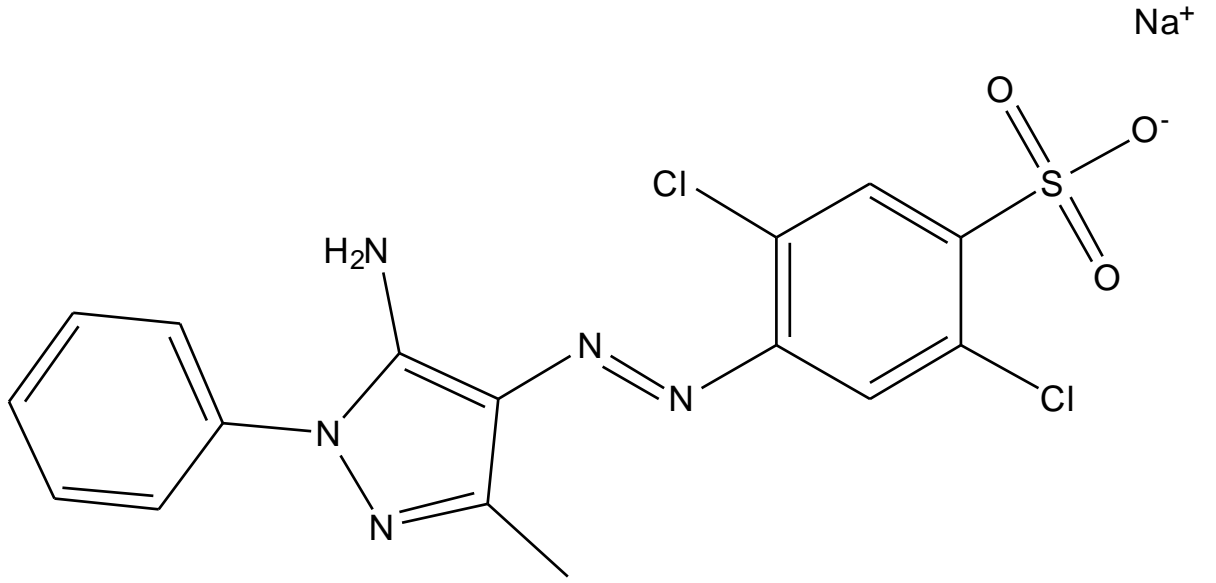
Cas numarası : 69762-08-9

EC numarası : 274-105-7

Kimyasal adı : Sodium 4-[(5-amino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-2,5-dichloro benzenesulphonate

Kimyasal formülü : $C_{16}H_{12}Cl_2N_5NaO_3S$

Şekil 3.7 Acid Yellow 49'un kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 3.7. Acid Yellow 49 kimyasal yapısı

Örnek 6:

Color Index : Acid Blue 193

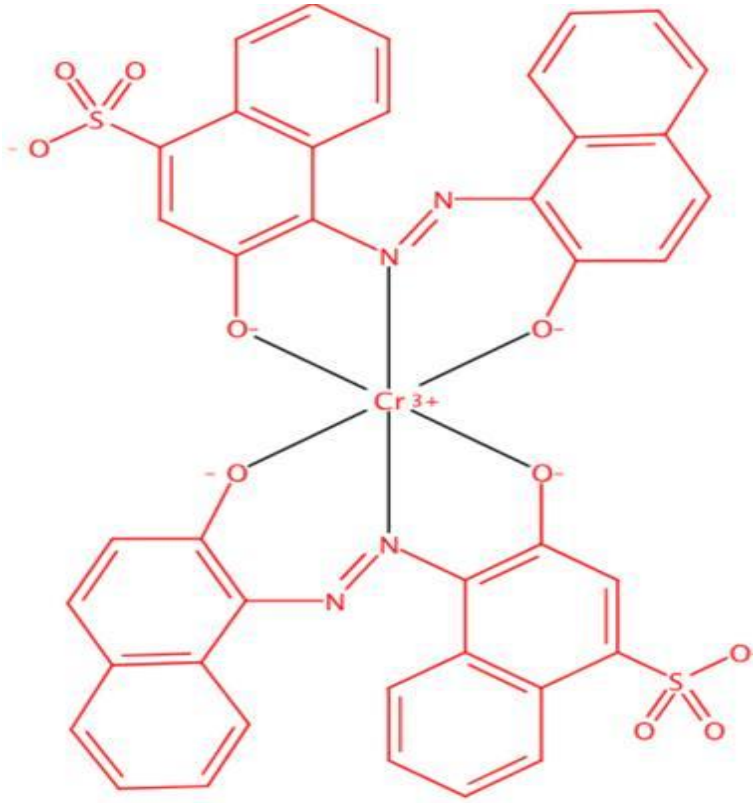
Cas numarası :12392-64-2

EC numarası :235-628-6

Kimyasal adı :Disodium hydrogen bis[3-hydroxy-4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]naphthalene-1-sulphonato(3-)]chromate(3-)

Kimyasal formülü :C₄₀H₂₂CrN₄O₁₀S₂.H.2Na

Şekil 3.8 Acid Blue 193'ün kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 3.8 Acid Blue 193 kimyasal yapısı (NCI 2010)

Örnek 7:

Color Index : Optical Brightener 28

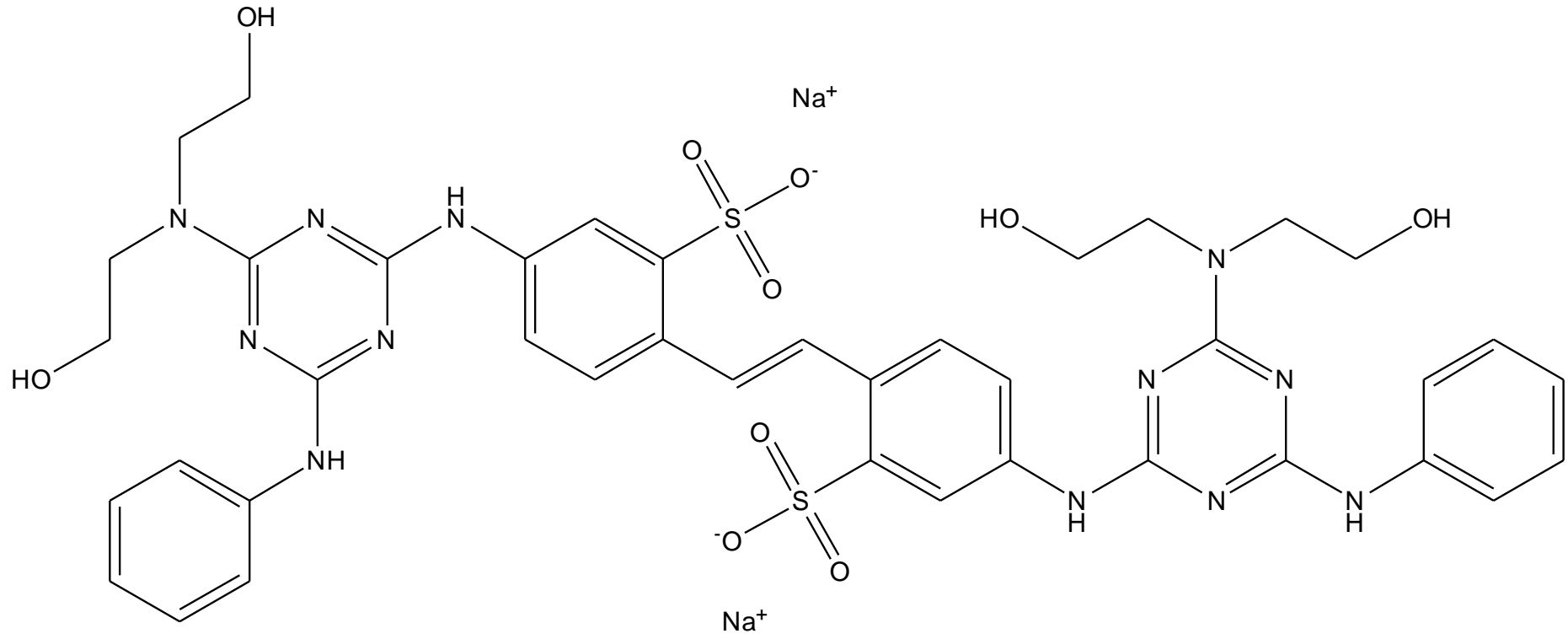
Cas numarası : 4193-55-9

EC numarası : 224-073-5

Kimyasal adı : Disodium 4,4'-bis[6-anilino-[4-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]stilbene-2,2'-disulphonate

Kimyasal formülü :C₄₀H₄₂N₁₂Na₂O₁₀S₂

Şekil 3.9 OBA (Optical Brightening Agent) 28'in kimyasal yapısını göstermektedir.

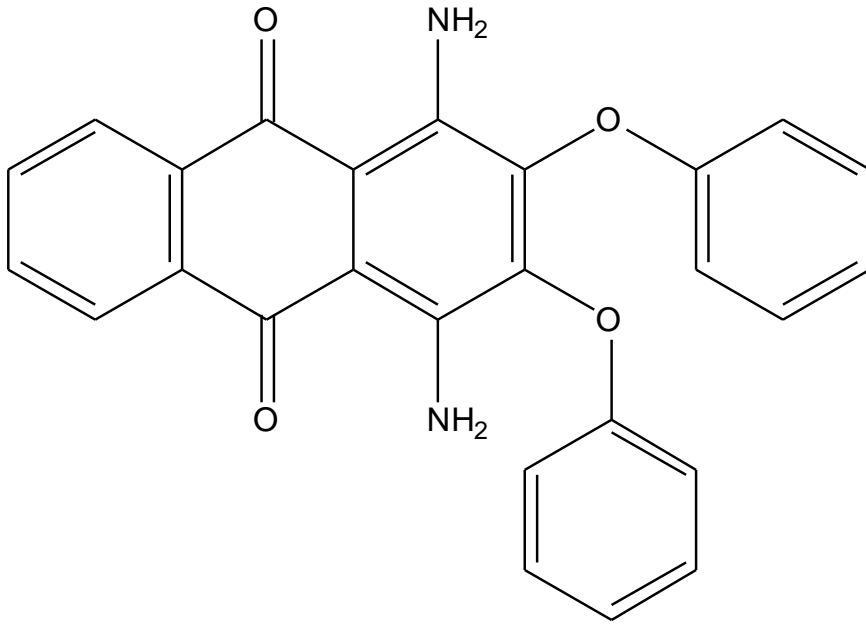


Şekil 3.9. OBA 28 kimyasal yapısı

Örnek 8:

Color Index : Disperse Violet 26
Cas numarası : 6408-72-6
EC numarası : 229-066-0
Kimyasal adı : 1,4-diamino-2,3-diphenoxyanthraquinone
Kimyasal formülü : C₂₆H₁₈N₂O₄

Şekil 3.10 Disperse Violet 26'nın kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 3.10. Disperse Violet 26 kimyasal yapısı

Örnek 9:

Color Index : Karışım
Cas numarası : -
EC numarası : -
Kimyasal adı : -
Kimyasal formülü : -

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Bazı Boya Gruplarının KOİ ve BOİ Ölçümleri

Reaktif boyar maddelerden Çizelge 4.1’de belirtilen Color Index örnekleri ile yine aynı çizelgede belirtilen oranlarda laboratuvar ölçeğinde kumaş numuneleri boyanmıştır. Boyama proseslerinden çıkan atık sular numune olarak alınmış ve kimyasal oksijen ihtiyacı ölçümü yapılmıştır. Ölçüm sonuçları yine Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Reaktif boyar maddelerin proses çıkış suyu KOİ değerlerine örnekler

Boya adı	Boyamada kullanılan oran, %	KOİ (mg O ₂ /l)
Reactive Yellow 176	2	6.288
Reactive Black 5	6	8.438
Reactive Red 195	2	6.904
Reactive Yellow 145	2	6.608

Talep edilen rengin elde edilebilmesi için boyama işleminde bazen aynı banyoda birden fazla Color Index kullanılır. Talep edilen renk standart bir pantone rengi de olabilir, müşterinin istediği özel bir renk de olabilir. Sonuçta sadece Color Index olarak bilinen boyaları kullanarak karışımlar elde edilir ve sayısız renk kombinasyonları yapılabilir. İstenen rengin elde edilmesinde kullanılacak her bir Color Index yüzdesinin belirlenmesinde spektrofotometre ölçümlerinden yararlanır. Rengin absorbans değerlerine göre kullanılması gereken oranları cihaz verir. Dispers boyar maddelerden Çizelge 4.2’de belirtilen Color Index örnekleri ve karışım yöntemi ile elde edilen reçetelerden laboratuvar ölçeğinde polyester boyama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Boyama prosesinden çıkan atık sular numune olarak alınmış ve kimyasal oksijen ihtiyacı ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları yine Çizelge 4.2’de listelenmiştir.

Çizelge 4.2. Dispers boyar maddelerin proses çıkış suyu KOİ değerlerine örnekler

Boya adı	Boyamada kullanılan oran, %	KOİ (mg O₂/l)
Disperse Yellow 241	0,025	6.804
Disperse Blue 79	0,12	
Disperse Red 54	0,34	
Disperse Orange 288	0,75	19.543
Disperse Violet 93	0,6	
Disperse Blue 291.1	0,27	
Disperse Blue 823	1,34	11.125
Disperse Blue 7	0,21	
Disperse Yellow 114	0,04	
Disperse Orange 44	0,39	6.315
Disperse Violet 93	0,39	
Disperse Blue 291.1	0,31	
Disperse Orange 31	0,26	
Disperse Blue 284	0,78	6.637
Disperse Red 311	0,26	
Disperse Blue 19.1	0,26	
Disperse Red 311	0,8	6.585
Disperse Violet 26	0,8	13.418
Disperse Red 356	3,5	6.564
Disperse Blue 284	3	6.559
Disperse Yellow 211	1	7.319
Disperse Red 73	1	20.603
Disperse Orange 30	1	6.437

Asit boyar maddelerden Çizelge 4.3’de belirtilen Color Index örneklerinden karışım yöntemi ile elde edilen reçetelerden laboratuvar ölçeğinde nylon boyama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Boyama prosesinden çıkan atık sular numune olarak alınmış ve kimyasal oksijen ihtiyacı ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları yine Çizelge 4.3’te görülmektedir.

Çizelge 4.3. Asit boyar maddelerin proses çıkış suyu KOİ değerlerine örnekler

Boya adı	Boyamada kullanılan oran, %	KOİ (mg O₂/l)
Acid Yellow 49	0,14	13.033
Acid Red 57	0,025	
Acid Blue 62	0,16	
Acid Yellow 49	0,011	6.225
Acid Red 57	0,005	
Acid Blue 62	0,0035	
Acid Yellow 49	0,018	5.965
Acid Red 57	0,022	
Acid Blue 62	0,0038	
Acid Yellow 151	0,025	10.350
Acid Blue 284	0,065	
Acid Blue 80	0,24	
Acid Yellow 151	0,13	14.634
Acid Blue 284	0,09	
Acid Blue 80	0,0105	

Optik beyazlatıcılardan Çizelge 4.4’de belirtilen Color Index örnekleri ve karışım yöntemi ile elde edilen reçetelerden laboratuvar ölçeğinde optik boyama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Boyama prosesinden çıkan atık sular numune olarak alınmış ve kimyasal oksijen ihtiyacı ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları yine Çizelge 4.4’te görülmektedir.

Çizelge 4.4. Optik beyazlatıcıların proses çıkış suyu KOİ değerlerine örnekler

Boya adı	Boyamada kullanılan oran, %	KOİ (mg O ₂ /l)
OBA 28	0,12	3.307
OBA 113	0,1	
OBA 28	0,04	942
OBA 28	0,06	924
OBA 28	0,09	891
OBA 28	0,18	896

Yukarıda örnekleri verilen her bir boyama süreci gerçek boyahane işlemlerinin boyama aşamasının prototipidir. Dolayısıyla boyama banyosundan alınan atık su numuneleri sadece boyar maddeler için atık suyu temsil etmektedir ve bitim işlemlerindeki yardımcı kimyasal girdisini kapsamaz. Çizelgelerde (4.1-4.4) listelenen KOİ değerleri boyama sürecinin sadece bir kısmından gelen kirliliği ifade etmektedir. Ancak bitim işlemlerinde oldukça fazla su tüketimi de yapıldığı için kirlilik çoğunlukla seyreltilmektedir.

Tekstil endüstrisinde gerek çevrenin korunması gerekse kimyasal yönetiminin daha bilinçli hale gelmesi için yapılan bazı düzenlemelerde atık suya katkı sağlayacak kirlilik girdisi olarak görülen bileşenlerin (boyar madde ve yardımcı kimyasal olmak üzere) kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyaçları sorgulanmaktadır. Bu girdilerin KOİ ve BOİ değerleri öğrenilerek tüm süreç basamaklarındaki seyreltme faktörleri, banyoda kalan miktarları, flotte oranları, atık su debisi gibi birçok parametrenin dahil olduğu bir hesaplama yöntemi geliştirilerek arıtma tesislerinde oluşacak kirliliğe dair bir öngörü elde edilmeye çalışılmaktadır. Boyahanelerden gelen bu talep doğrultusunda boyar maddelerin direkt olarak toz formları kullanılarak hazırlanan deneysel çalışma sonucunda kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyolojik oksijen ihtiyacı ölçümü yapılmıştır. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.5’de görülmektedir.

Çizelge 4.5. Boyar maddelerin direkt ölçümleri ile elde edilen KOİ ve BOİ değerleri

Boyar madde	KOİ (mg O₂/l)	BOİ (mg O₂/l)
Acid Black 194	1.637.812	28.750
Disperse Brown 19	2.250.000	20.000
Disperse Red 311	2.250.000	20.000
Disperse Yellow 114	2.191.185	17.500
Reactive Black 5	1.021.802	6.000
Reactive Blue 19	2.014.686	6.000
Reactive Blue 220	435.409	3.000

4.2. Boyar Madde Gruplarının Ozon Oksidasyonu ile Arıtılmaları, KOİ ve Renk Giderimi

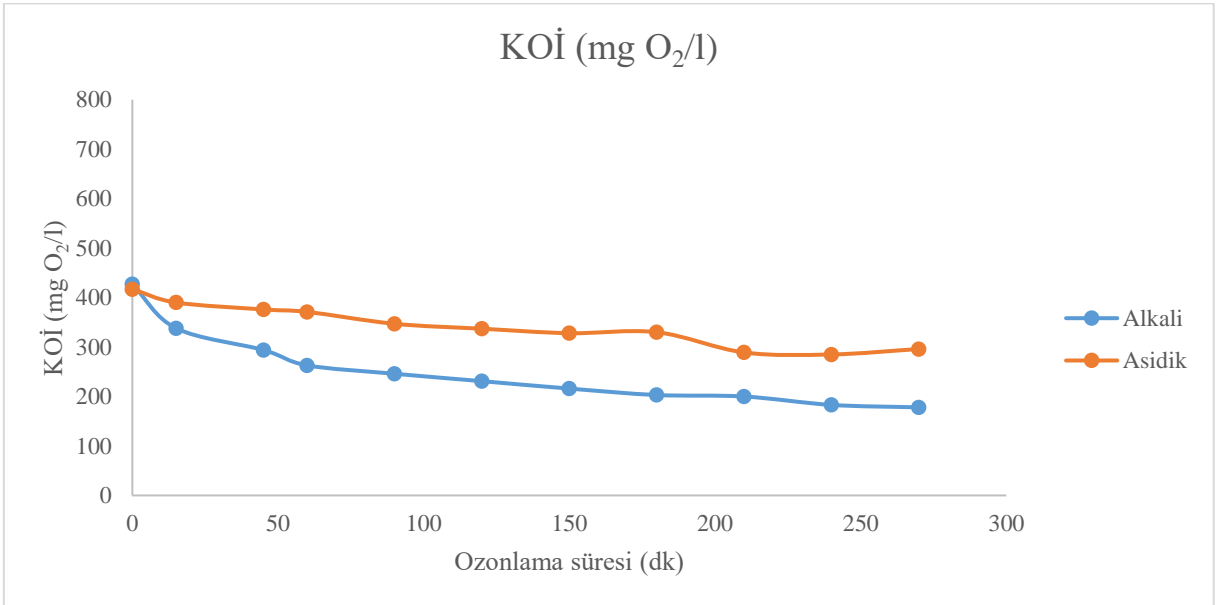
Ozon oksidasyonu sırasında materyal ve yöntem kısmında belirtilen zaman aralıklarında alınan numunelerde KOİ ve renk ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları her deney için ayrı ayrı çizelge ve şekillerle verilmiştir. Deneylerde WTW pH 315i marka pH metre kullanılarak pH ölçümü ve ayarlaması yapılmıştır. KOİ ölçümleri LCK 514 kitleri ile (ISO 6060-1989, DIN 38409-H41- H44) metoduna göre küvet test olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir boyar madde pH ayarlaması yapmadan kendi dengesindeki pH değerinde ve boya çözeltisini alkali değere yükselterek pH:10'da ozonlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Alkali ortam deneylerinde sonuç tablolarında belirtilen ozonlama sürelerinde her numune alımı evresinde asidik olan pH değeri 6 N NaOH çözeltisi ile alkali yapılmıştır. Ancak ozonlama süresi arttıkça hidrojen iyonlarının artmasıyla pH değerinin asidik aralığa kaydığı her deney örneğinin çizelgelerinde listelenen pH değerlerinden anlaşılmaktadır.

Örnek 1:

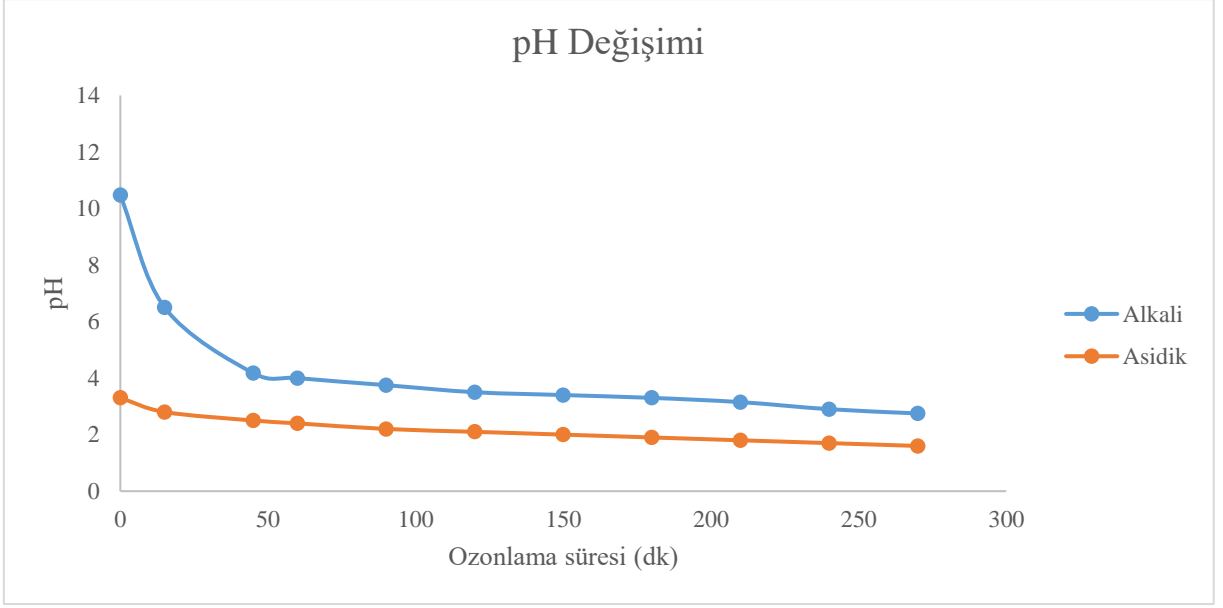
C.I. Reactive Black 5 olarak ifade edilen boyar maddeden 0,5 g/l sulu çözelti hazırlanıp ozon oksidasyonu düzeneği kuruldu. Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlama işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen KOİ ve pH değerleri değişimi Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6. 0,5 g/l Reactive Black 5 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları

Numune No	Uygulanan Ozon (mg)	Ozonlama Süresi (dk)	KOİ (mg O ₂ /l)		pH	
			Asidik ortam	Alkali ortam	Asidik ortam	Alkali ortam
1	0	0	417	427	3,3	10,47
2	500	15	390	338	2,8	6,5
3	1500	45	376	294	2,5	4,18
4	2000	60	371	263	2,4	4,0
5	3000	90	347	246	2,2	3,75
6	4000	120	337	231	2,1	3,5
7	5000	150	328	216	2,0	3,4
8	6000	180	330	203	1,9	3,3
9	7000	210	289	200	1,8	3,15
10	8000	240	285	183	1,7	2,9
11	9000	270	296	178	1,6	2,75



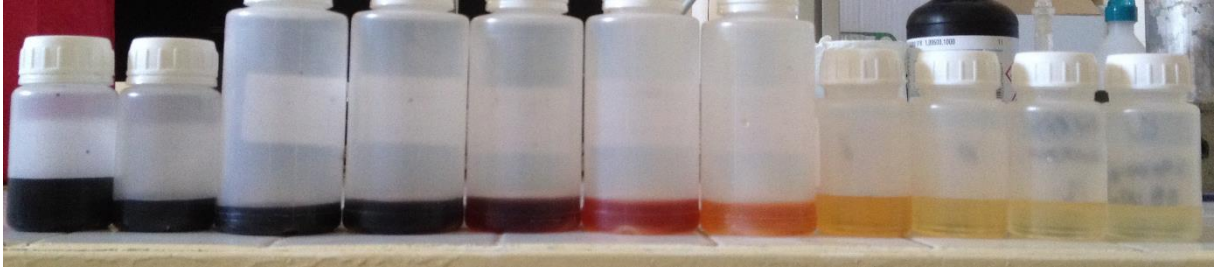
Şekil 4.1. Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi



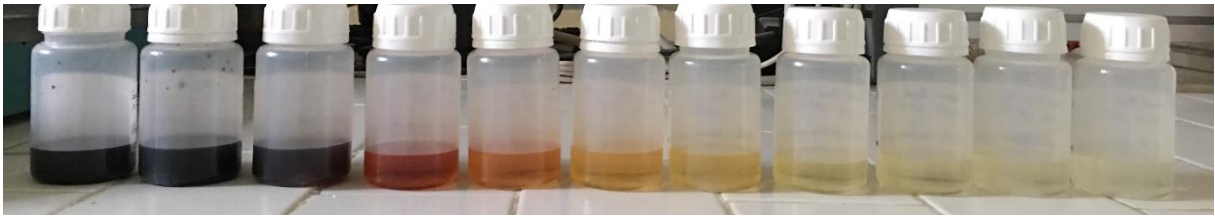
Şekil 4.2. Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi

Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimleri Şekil 4.1'de görülmektedir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre alkali ortamda daha düşük KOİ değerlerine düşüldüğü görülmektedir. Kirliliğin giderilmesi ise her iki süreç arasındaki verim farklılığı ile anlaşılmaktadır. Reactive Black 5'in asidik ortamda 270 dakika boyunca ozona tabi tutulması ile KOİ gideriminde %29 oranında bir verim elde edilirken, aynı işlem alkali ortam pH 10'da gerçekleştirildiğinde verim %58 oranına yükselmiştir. Şekil 4.2 Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Her iki ortamda da yükseltgenme reaksiyonu sonucu pH asidik değerlerde seyretmektedir.

Şekil 4.3 ve 4.4 Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlardaki renk giderimine ait görselleri sunmaktadır. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi düşük pH ortamında devam eden oksidasyon ile 150 dakika sonra gözle görülür halde renk değişimi meydana gelmiş, Şekil 4.4'de ise yüksek pH ortamında gerçekleşen oksidasyon ile 90 dakika sonra gözle görülür halde renk değişimi meydana gelmiştir. Reactive Black 5'in ozon oksidasyonu ile renk giderimi yüksek pH ortamında daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 4.3. Reactive Black 5'in asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli



Şekil 4.4. Reactive Black 5'in alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli

Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderimi Renklilik Sayısı (RES) ile belirlenmiştir. Çizelge 4.7 ve 4.8 sırasıyla asidik ve alkali ortam numunelerinin absorban ölçümlerini, RES hesabı sonucu bulunan değerleri ve bu değerlerden hesaplanmış renk giderim verimini göstermektedir. Bu değerler grafik üzerinde Şekil 4.5'de şematize edilmiştir. RES değerinin dalga boylarına göre limit değerlere uygunluğu kontrol edildiğinde 270 dk sonucunda $10,08 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değeri 436 nm için limit üstü kalmıştır ($>7 \text{ m}^{-1}$). Sırasıyla $2,17 \text{ m}^{-1}$ ve $0,67 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değerleri 525 nm ($<5 \text{ m}^{-1}$) ve 620 nm ($<3 \text{ m}^{-1}$) dalga boyları için limit değerinin altındadır. Avrupa standardına göre tam olarak deşarj kriterlerine uygun değildir. 270 dk sonucunda sırasıyla $3,86 \text{ m}^{-1}$, $0,79 \text{ m}^{-1}$ ve $0,20 \text{ m}^{-1}$ bulunan alkali ortam RES değerleri her üç dalga boyu sınır değerinin altındadır (436 nm ($<7 \text{ m}^{-1}$), 525 nm ($<5 \text{ m}^{-1}$) ve 620 nm ($<3 \text{ m}^{-1}$)), renksizlik kriteri uyumludur. Renk giderim verimleri karşılaştırıldığında ise % 90 civarı renk verimine asidik ortamda 210 dakikadan sonra ulaşılırken alkali ortamda 150 dakikadan sonra ulaşılmıştır. 270 dakika

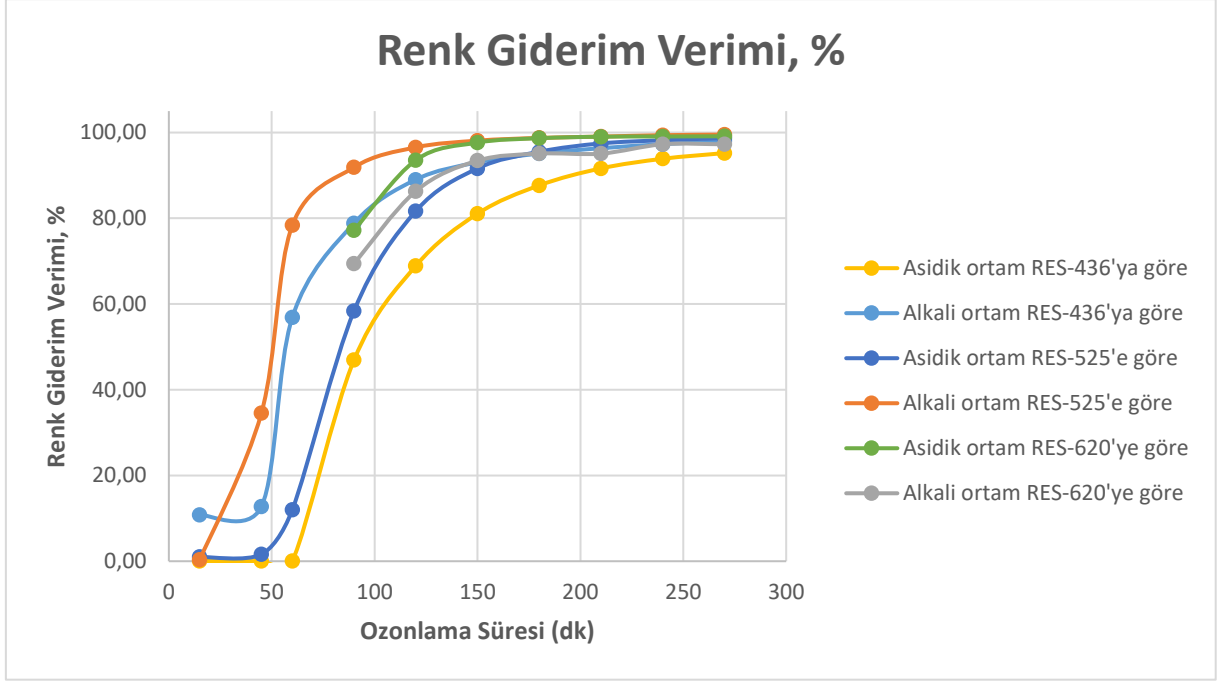
sonunda her iki ortamda da % 95 üzeri verim elde edilmiş olsa da Reactive Black 5'in renk giderimi alkali ortamda daha kısa sürede yüksek oranda verime ulaştırmıştır.

Çizelge 4.7. Reactive Black 5'in asidik ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,346	4,221	-	210,47	166,18	0,00			
15	5,343	4,179	-	210,35	164,53	0,00	0,06	1,00	
45	5,345	4,153	-	210,43	163,50	0,00	0,02	1,61	
60	5,344	3,714	1,958	210,39	146,22	77,09	0,04	12,01	
90	2,836	1,756	0,447	111,65	69,13	17,60	46,95	58,40	77,17
120	1,663	0,774	0,126	65,47	30,47	4,96	68,89	81,66	93,56
150	1,012	0,353	0,046	39,84	13,90	1,81	81,07	91,64	97,65
180	0,659	0,189	0,026	25,94	7,44	1,02	87,67	95,52	98,67
210	0,447	0,107	0,019	17,60	4,21	0,75	91,64	97,47	99,03
240	0,327	0,076	0,018	12,87	2,99	0,71	93,88	98,20	99,08
270	0,256	0,055	0,017	10,08	2,17	0,67	95,21	98,70	99,13

Çizelge 4.8. Reactive Black 5'in alkali ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	4,875	4,229	-	191,93	166,50	0,00			
15	4,348	4,215	-	171,18	165,94	0,00	10,81	0,33	
45	4,253	2,767	0,928	167,44	108,94	36,54	12,76	34,57	
60	2,102	0,915	0,183	82,76	36,02	7,20	56,88	78,36	
90	1,031	0,343	0,056	40,59	13,50	2,20	78,85	91,89	69,40
120	0,535	0,146	0,025	21,06	5,75	0,98	89,03	96,55	86,34
150	0,339	0,08	0,012	13,35	3,15	0,47	93,05	98,11	93,44
180	0,239	0,053	0,009	9,41	2,09	0,35	95,10	98,75	95,08
210	0,178	0,04	0,009	7,01	1,57	0,35	96,35	99,05	95,08
240	0,132	0,026	0,005	5,20	1,02	0,20	97,29	99,39	97,27
270	0,098	0,02	0,005	3,86	0,79	0,20	97,99	99,53	97,27



Şekil 4.5. Reactive Black 5'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri

Asidik pH aralığında gerçekleştirdiği (pH 1,88 – 6,1) Reactive Black 5 renk giderimi çalışmasında Bilinska ve ark. (2017) ozon oksidasyonunun birinci dereceden bir kinetik reaksiyona sahip olduğunu belirtmişler ve reaksiyon denkleminin sabitlerini tespit etmeye çalışmışlardır. Elde ettikleri modelleme sonucuna göre 1,88'den 4,0'a kadar olan pH değerleri için tahmin ve deneysel veriler arasında iyi bir eşleşme sağlamışlar ve Reactive Black 5'in ayrışmasının ana yolunun ozon molekülü tarafından doğrudan oksidasyonu olduğunu söylemişlerdir.

Bazı boyaların ozonla oksidasyonu, olefinik bağın bozunmasının azobenzen ve karbonil bileşikleri ile sonuçlandığını göstermiştir. Azoik bağ ($-N=N-$), karbon-karbon çift bağından ($-C=C-$) daha az reaktiftir. Azo boyaların yapısının ozon ile tepkimelerinin kinetiğini etkilediği, çünkü naftalen halkaları olan boyaların benzen halkaları ile karşılaştırıldığında daha hızlı oksitlendiği görülmüştür. Ayrıca, ozonla boya reaktivitesinin grubun büyüklüğü ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, aşağıdaki bileşikler için reaktivite sırası şudur: benzen <naftalen <fenantren <piren <antrasen (Ulson de Souza ve ark. 2010).

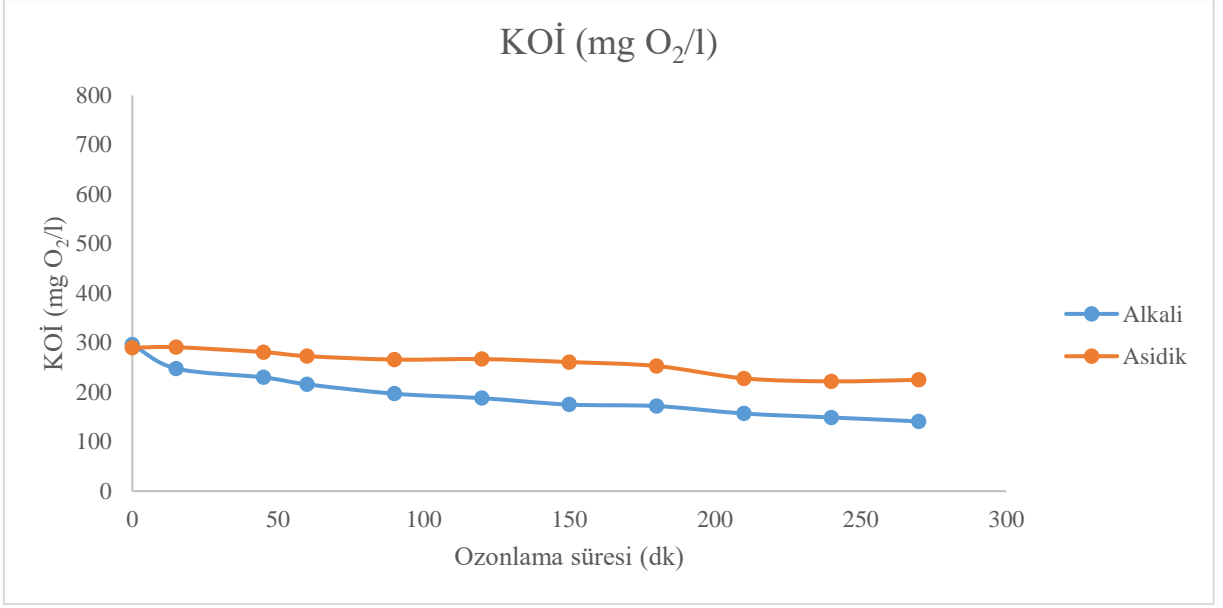
Örnek 2:

C.I. Reactive Yellow 176 olarak ifade edilen boyar maddeden 0,5 g/l sulu çözelti hazırlanıp ozon oksidasyonu düzeneği kuruldu. Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozonlama işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen KOİ ve pH değerleri değişimi Çizelge 4.9'da görülmektedir.

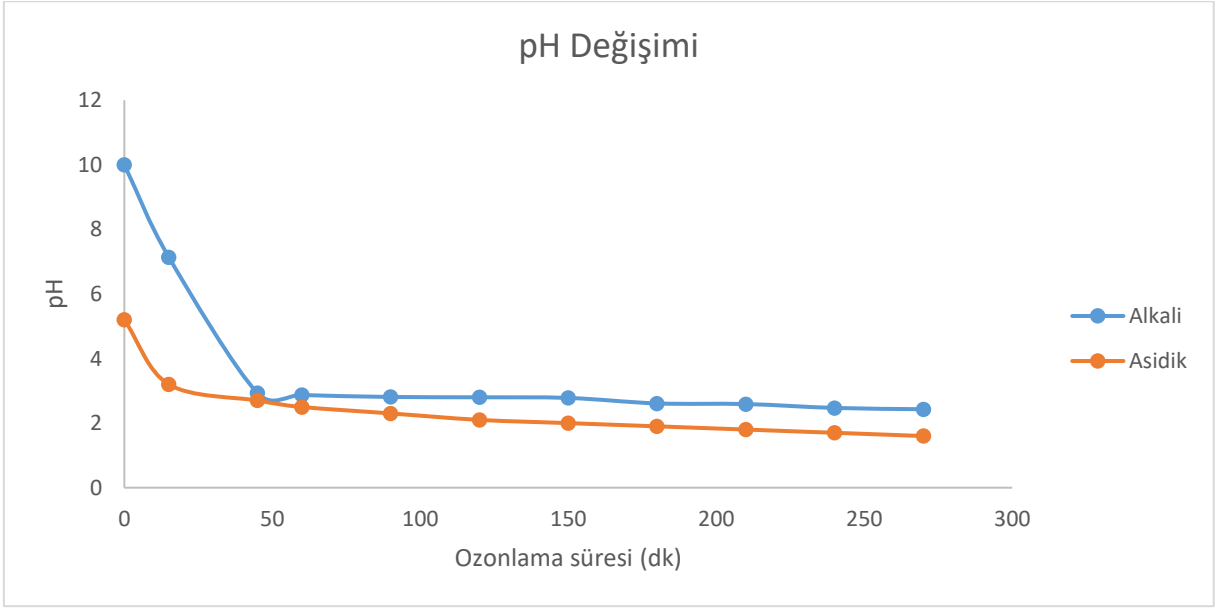
Çizelge 4.9. 0,5 g/l Reactive Yellow 176 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları

Numune No	Uygulanan Ozon (mg)	Ozonlama Süresi (dk)	KOİ (mg O ₂ /l)		pH	
			Asidik ortam	Alkali ortam	Asidik ortam	Alkali ortam
1	0	0	290	296	5,2	10
2	500	15	291	248	3,2	7,14
3	1500	45	281	230	2,7	2,93
4	2000	60	273	216	2,5	2,87
5	3000	90	266	197	2,3	2,81
6	4000	120	267	188	2,1	2,80
7	5000	150	261	175	2,0	2,78
8	6000	180	253	172	1,9	2,61
9	7000	210	228	157	1,8	2,59
10	8000	240	222	149	1,7	2,47
11	9000	270	225	141	1,6	2,43

Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimleri Şekil 4.6'da görülmektedir. Reactive Yellow 176 isimli boya yapısı ile ilgili literatürde arıtma yöntemlerinin sonuçlarına rastlanmamıştır. Ancak bu boya da Reactive Black 5 yapısına benzer "vinyl sulphone" bir boyadır ve yine ozonla kuvvetli yükseltgenme reaksiyonuna girme davranışı göstermiştir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre alkali ortamda daha düşük KOİ değerlerine düştüğü görülmektedir. Kirliliğin giderilmesi ise her iki süreç arasındaki verim farklılığı ile anlaşılmaktadır. Reactive Yellow 176'nın asidik ortamda 270 dakika boyunca ozona tabi tutulması ile KOİ gideriminde %22 oranında bir verim elde edilirken, aynı işlem alkali ortam pH 10'da gerçekleştirildiğinde verim %52 oranına yükselmiştir. Şekil 4.7 Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Her iki ortamda da yükseltgenme reaksiyonu sonucu pH asidik değerlerde seyretmektedir.



Şekil 4.6. Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi

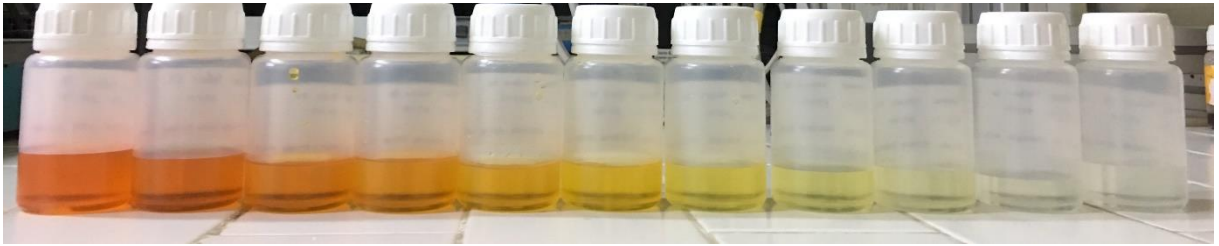


Şekil 4.7. Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi

Şekil 4.8 ve 4.9 Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlardaki renk giderimine ait görselleri sunmaktadır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi düşük pH ortamında gerçekleşen oksidasyon ile 270 dakika sonunda hala gözle görülür halde sarı rengin varlığı mevcuttur. Şekil 4.9'da ise yüksek pH ortamında gerçekleşen oksidasyon ile 150 dakikadan sonra sarı rengin berraklaştığı gözle görülmektedir. Reactive Yellow 176'nın ozon oksidasyonu ile renk giderimi yüksek pH ortamında daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 4.8 Reactive Yellow 176'nın asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli



Şekil 4.9. Reactive Yellow 176'nın alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli

Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderimi Renklilik Sayısı (RES) ile belirlenmiştir. Çizelge 4.10 ve 4.11 sırasıyla asidik ve alkali ortam numunelerinin absorbans ölçümlerini, RES hesabı sonucu bulunan değerleri ve bu değerlerden hesaplanmış renk giderim verimini göstermektedir. Bu değerler grafik üzerinde Şekil 4.10'da şematize edilmiştir. RES değerinin dalga boylarına göre limit değerlere uygunluğu kontrol edildiğinde 270 dk sonucunda $23,98 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değeri 436 nm için limit üstü kalmıştır ($>7 \text{ m}^{-1}$). Sırasıyla $1,89 \text{ m}^{-1}$ ve $0,12 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değerleri 525 nm ($<5 \text{ m}^{-1}$) ve 620 nm ($<3 \text{ m}^{-1}$) dalga boyları için limit değerinin altındadır. Avrupa standardına göre tam olarak deşarj kriterlerine uygun değildir. 270 dk sonucunda

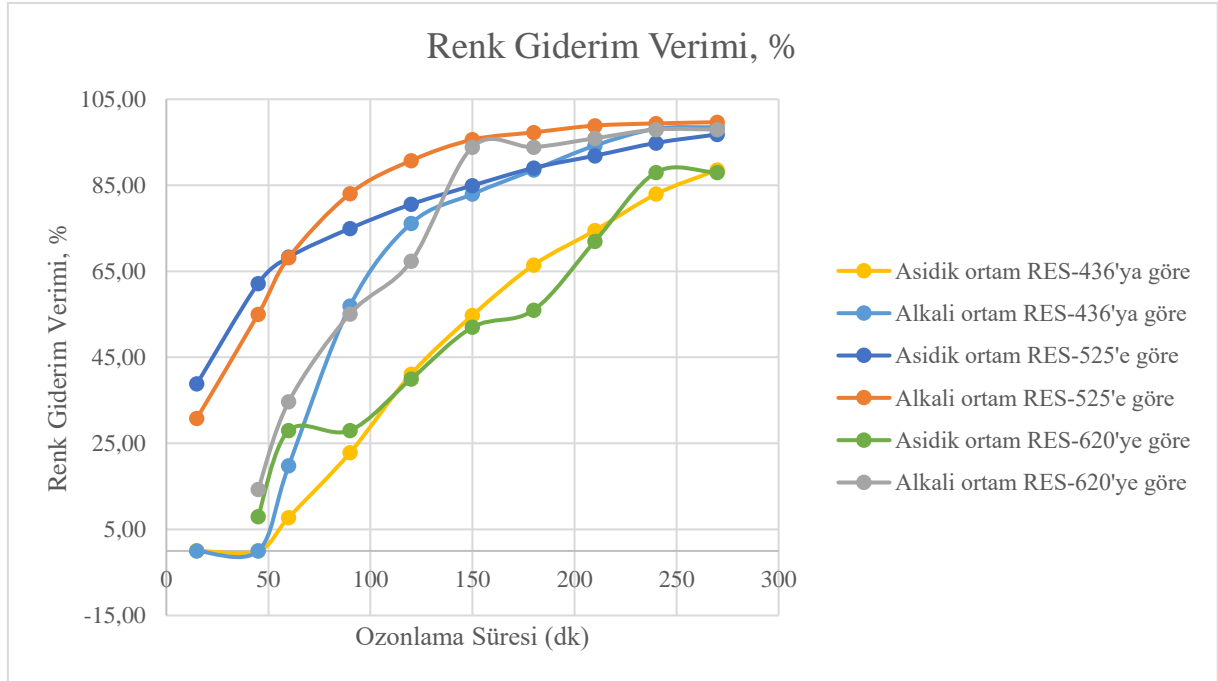
sırasıyla 3,15 m⁻¹; 0,24 m⁻¹ ve 0,04 m⁻¹ bulunan alkali ortam RES değerleri her üç dalga boyu sınır değerinin oldukça altında kalmıştır (436 nm (<7 m⁻¹), 525 nm (<5 m⁻¹) ve 620 nm (<3m⁻¹)), renksizlik kriteri uyumludur. Renk giderim verimleri karşılaştırıldığında ise asidik ortamda 436 nm ve 620 nm ölçümlerine göre 270 dakika sonunda % 90 verimin altında kalırken, 525 nm ölçümlerine göre % 92 oranında renk verimine 210 dakikadan sonra ulaşılmıştır. Bu sonuç atık suyun bir miktar daha sarı ve mavi dalga boylarında renk molekülleri barındırdığını göstermektedir. Alkali ortamda ise 210 dakikadan sonra üç dalga boyu için de % 90 üzerinde renk giderim verimi görülmektedir. 270 dakika sonunda her iki ortamda da % 95 üzeri verim elde edilmiş olsa da Reactive Yellow 176'nın renk giderimi alkali ortamda daha kısa sürede yüksek oranda verime ulaştırmıştır.

Çizelge 4.10. Reactive Yellow 176'nın asidik ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m⁻¹) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,333	1,514	-	209,96	59,61	0,00			
15	5,330	0,926	0,025	209,84	36,46	0,98	0,06	38,84	-
45	5,330	0,573	0,023	209,84	22,56	0,91	0,06	62,15	8,00
60	4,918	0,480	0,018	193,62	18,90	0,71	7,78	68,30	28,00
90	4,115	0,379	0,018	162,01	14,92	0,71	22,84	74,97	28,00
120	3,140	0,294	0,015	123,62	11,57	0,59	41,12	80,58	40,00
150	2,413	0,228	0,012	95,00	8,98	0,47	54,75	84,94	52,00
180	1,788	0,166	0,011	70,39	6,54	0,43	66,47	89,04	56,00
210	1,361	0,123	0,007	53,58	4,84	0,28	74,48	91,88	72,00
240	0,909	0,078	0,003	35,79	3,07	0,12	82,96	94,85	88,00
270	0,609	0,048	0,003	23,98	1,89	0,12	88,58	96,83	88,00

Çizelge 4.11. Reactive Yellow 176'nın alkali ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorpsiyon değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,334	1,774		210,00	69,84	0,00			
15	5,333	1,227	0,049	209,96	48,31	1,93	0,02	30,83	
45	5,333	0,798	0,042	209,96	31,42	1,65	0,02	55,02	14,29
60	4,278	0,564	0,032	168,43	22,20	1,26	19,80	68,21	34,69
90	2,297	0,3	0,022	90,43	11,81	0,87	56,94	83,09	55,10
120	1,272	0,164	0,016	50,08	6,46	0,63	76,15	90,76	67,35
150	0,909	0,078	0,003	35,79	3,07	0,12	82,96	95,60	93,88
180	0,609	0,048	0,003	23,98	1,89	0,12	88,58	97,29	93,88
210	0,308	0,02	0,002	12,13	0,79	0,08	94,23	98,87	95,92
240	0,1	0,011	0,001	3,94	0,43	0,04	98,13	99,38	97,96
270	0,08	0,006	0,001	3,15	0,24	0,04	98,50	99,66	97,96



Şekil 4.10. Reactive Yellow 176'nın asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri

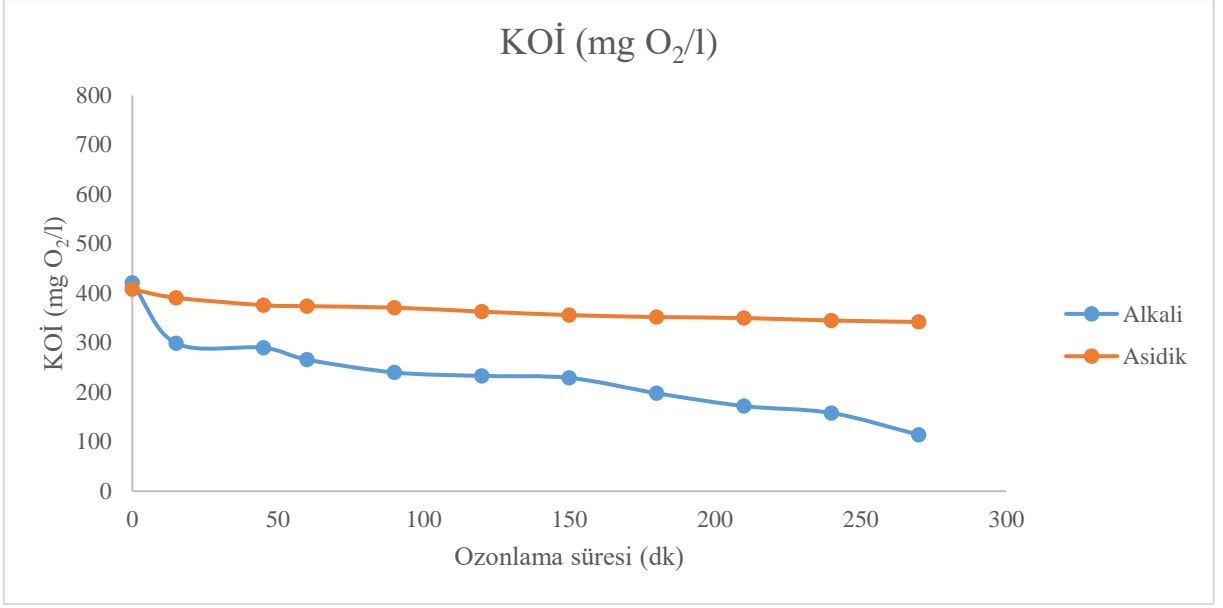
Örnek 3:

C.I. Reactive Blue 250 olarak ifade edilen boyar maddeden 0,5 g/l sulu çözelti hazırlanıp ozon oksidasyonu düzeneği kuruldu. Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozonlama işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen KOİ ve pH değerleri değişimi Çizelge 4.12'de görülmektedir.

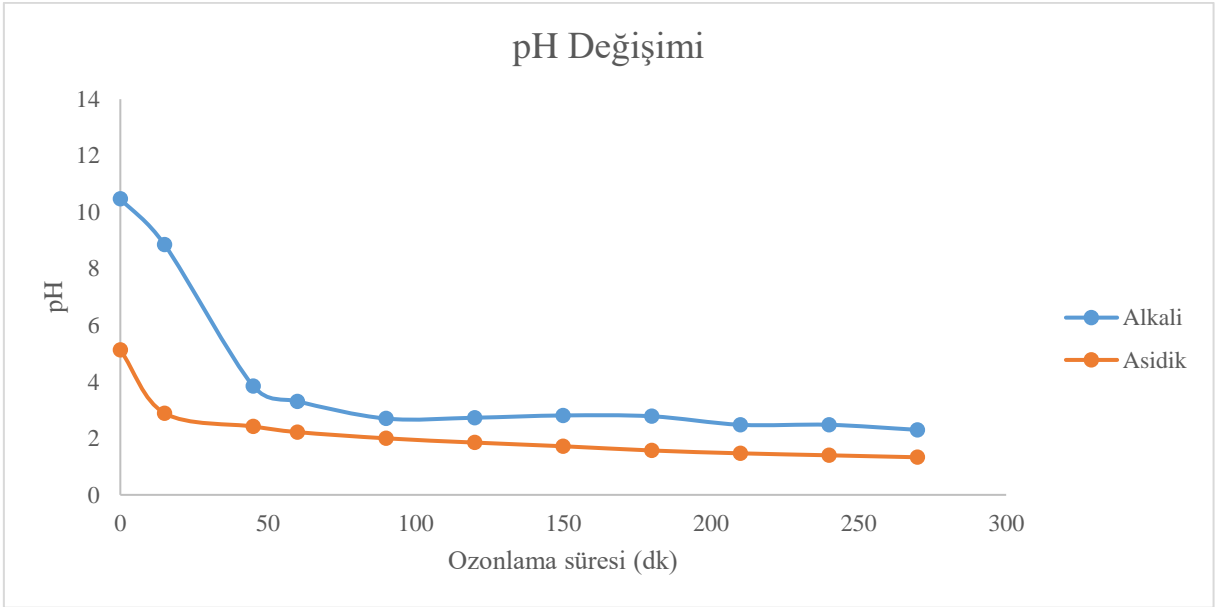
Çizelge 4.12. 0,5 g/l Reactive Blue 250 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları

Numune No	Uygulanan Ozon (mg)	Ozonlama Süresi (dk)	KOİ (mg O ₂ /l)		pH	
			Asidik ortam	Alkali ortam	Asidik ortam	Alkali ortam
1	0	0	408	421	5,13	10,47
2	500	15	391	299	2,89	8,85
3	1500	45	376	290	2,42	3,85
4	2000	60	374	266	2,22	3,31
5	3000	90	371	240	2,00	2,70
6	4000	120	363	233	1,85	2,73
7	5000	150	356	229	1,72	2,81
8	6000	180	352	198	1,57	2,78
9	7000	210	350	172	1,47	2,48
10	8000	240	345	158	1,40	2,48
11	9000	270	342	114	1,33	2,30

Reactive Blue 250 isimli boya yapısı ile ilgili literatürde arıtma yöntemlerinin sonuçlarına rastlanmamıştır. Ancak bu boya Reactive Black 5 yapısına benzer “vinyl sulphone” bir boyadır ve yine ozonla kuvvetli yükseltgenme reaksiyonuna girme davranışı göstermiştir. Hem renk giderimi hem de KOİ değişimlerine bakıldığında alkali ortamda hidroksil radikallerinin de reaksiyona etkisi ile verim artmıştır. Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi Şekil 4.11, pH değişimi ise Şekil 4.12'de görüldüğü gibidir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre ozonlama süresi sonunda alkali ortamda çok daha düşük KOİ değerine ulaşılmıştır. Kirliliğin giderilmesi ise her iki süreç arasındaki verim farklılığı ile anlaşılmaktadır. Reactive Blue 250'nin asidik ortamda 270 dakika boyunca ozona tabi tutulması ile KOİ gideriminde %16 oranında bir verim elde edilirken, aynı işlem alkali ortam pH 10'da gerçekleştirildiğinde verim %73 gibi bir orana yükselmiştir. Şekil 4.12 Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Her iki ortamda da pH kuvvetli asidik alana düşmüştür.



Şekil 4.11. Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi

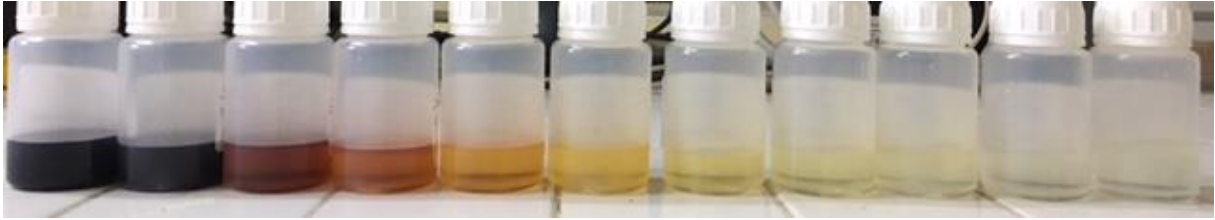


Şekil 4.12. Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi

Şekil 4.13 ve 4.14 Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlardaki renk giderimine ait görselleri sunmaktadır. Şekil 4.13'de görüldüğü gibi düşük pH ortamında gerçekleşen oksidasyon ile 270 dakika sonunda gözle görülür bir giderim sağlanamamıştır. Şekil 4.14'de ise yüksek pH ortamında gerçekleşen oksidasyon ile 45 dakikadan sonra koyu mavi atık su renginin sarıya döndüğü, 90 dakikadan sonra ise bu sarı rengin berraklaştığı gözle görülmektedir. Reactive Blue 250'nin ozon oksidasyonu ile renk giderimi yüksek pH ortamında daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 4.13. Reactive Blue 250'nin asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli



Şekil 4.14. Reactive Blue 250'nin alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli

Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderimi Renklilik Sayısı (RES) ile belirlenmiştir. Çizelge 4.13 ve 4.14 sırasıyla asidik ve alkali ortam numunelerinin absorban ölçümlerini, RES hesabı sonucu bulunan değerleri ve bu değerlerden hesaplanmış renk giderim verimini göstermektedir. Bu değerler grafik üzerinde Şekil 4.15'de şematize edilmiştir. RES değerinin dalga boylarına göre limit değerlere uygunluğu kontrol edildiğinde 270 dk sonucunda $79,84 \text{ m}^{-1}$, $38,86 \text{ m}^{-1}$ ve $5,87 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değerleri her üç dalga boyu için de limit üstü kalmıştır. Avrupa standardına göre istenen deşarj kriterlerine uygun olması için daha uzun süre ozonlama yapılarak sonuç yeniden değerlendirilmelidir. 270 dk sonucunda sırasıyla $2,24 \text{ m}^{-1}$; $0,16 \text{ m}^{-1}$ ve $0,04 \text{ m}^{-1}$ bulunan

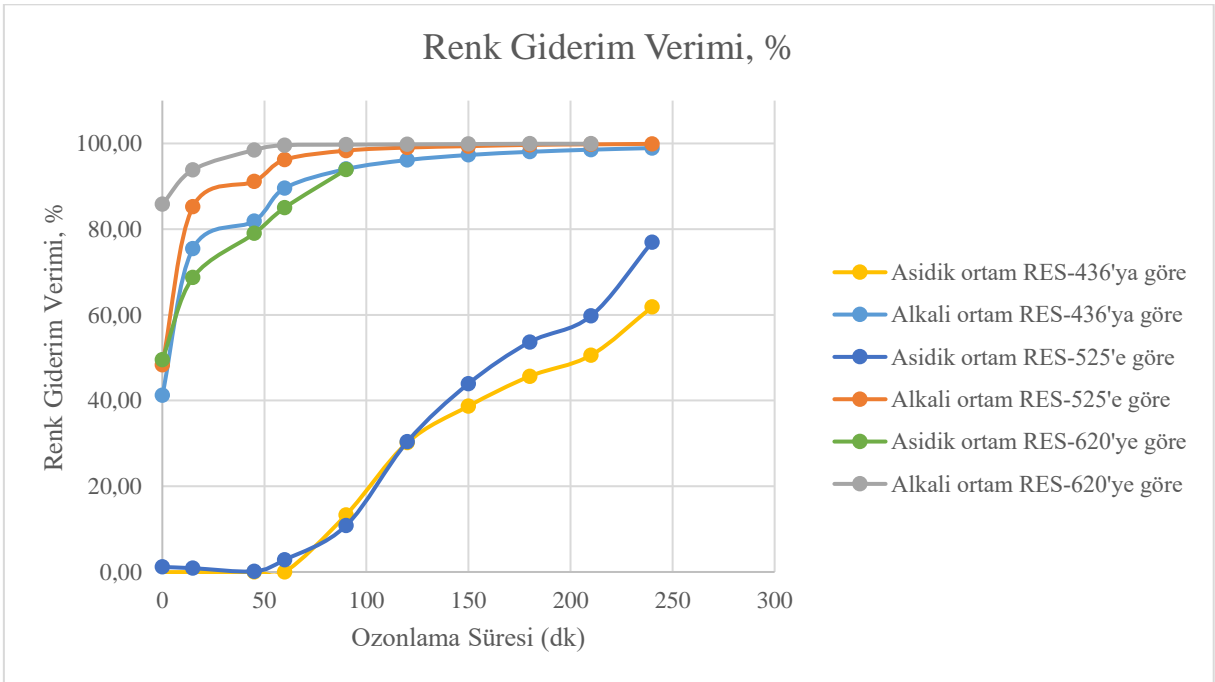
alkali ortam RES değerleri her üç dalga boyu sınır değerinin oldukça altında kalmıştır (436 nm ($<7 \text{ m}^{-1}$), 525 nm ($<5 \text{ m}^{-1}$) ve 620 nm ($<3 \text{ m}^{-1}$)), renksizlik kriteri uyumludur. Renk giderim verimleri karşılaştırıldığında ise asidik ortamda 436 nm ve 525 nm ölçümlerine göre 270 dakika sonunda % 90 verimin altında kalırken, 620 nm ölçümüne göre % 94 oranında renk verimine ulaşılmıştır. Bu sonuç atık suyun bir miktar daha sarı ve kırmızı dalga boylarında renk molekülleri barındırdığını göstermektedir. Alkali ortamda ise 90 dakikadan sonra üç dalga boyu için de % 90 üzerinde renk giderim verimi görülmektedir. 270 dakika sonunda alkali ortamda % 100 verim elde edilmiştir. Reactive Blue 250'nin renk giderimi alkali ortamda daha kısa sürede yüksek oranda verime ulaştırmıştır.

Çizelge 4.13. Reactive Blue 250'nin asidik ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,317	4,285	-	209,33	168,70	-			
15	5,319	4,235	-	209,41	166,73	-	-0,04	1,17	
45	5,318	4,247	-	209,37	167,20	-	-0,02	0,89	
60	5,317	4,278	-	209,33	168,43	-	0,00	0,16	
90	5,317	4,163	-	209,33	163,90	-	0,00	2,85	
120	4,609	3,822	2,442	181,46	150,47	96,14	13,32	10,81	
150	3,713	2,983	1,233	146,18	117,44	48,54	30,17	30,39	49,51
180	3,259	2,402	0,764	128,31	94,57	30,08	38,71	43,94	68,71
210	2,889	1,986	0,513	113,74	78,19	20,20	45,66	53,65	78,99
240	2,628	1,725	0,366	103,46	67,91	14,41	50,57	59,74	85,01
270	2,028	0,987	0,149	79,84	38,86	5,87	61,86	76,97	93,90

Çizelge 4.14. Reactive Blue 250'nin alkali ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorpsiyon değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,32	4,299	-	209,45	169,25				
15	3,128	2,221	1,431	123,15	87,44	56,34	41,20	48,34	
45	1,305	0,635	0,203	51,38	25,00	7,99	75,47	85,23	85,81
60	0,963	0,38	0,088	37,91	14,96	3,46	81,90	91,16	93,85
90	0,555	0,163	0,022	21,85	6,42	0,87	89,57	96,21	98,46
120	0,318	0,072	0,006	12,52	2,83	0,24	94,02	98,33	99,58
150	0,206	0,041	0,004	8,11	1,61	0,16	96,13	99,05	99,72
180	0,143	0,027	0,003	5,63	1,06	0,12	97,31	99,37	99,79
210	0,104	0,014	0,002	4,09	0,55	0,08	98,05	99,67	99,86
240	0,077	0,009	0,001	3,03	0,35	0,04	98,55	99,79	99,93
270	0,057	0,004	0,001	2,24	0,16	0,04	98,93	99,91	99,93



Şekil 4.15. Reactive Blue 250'nin asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri

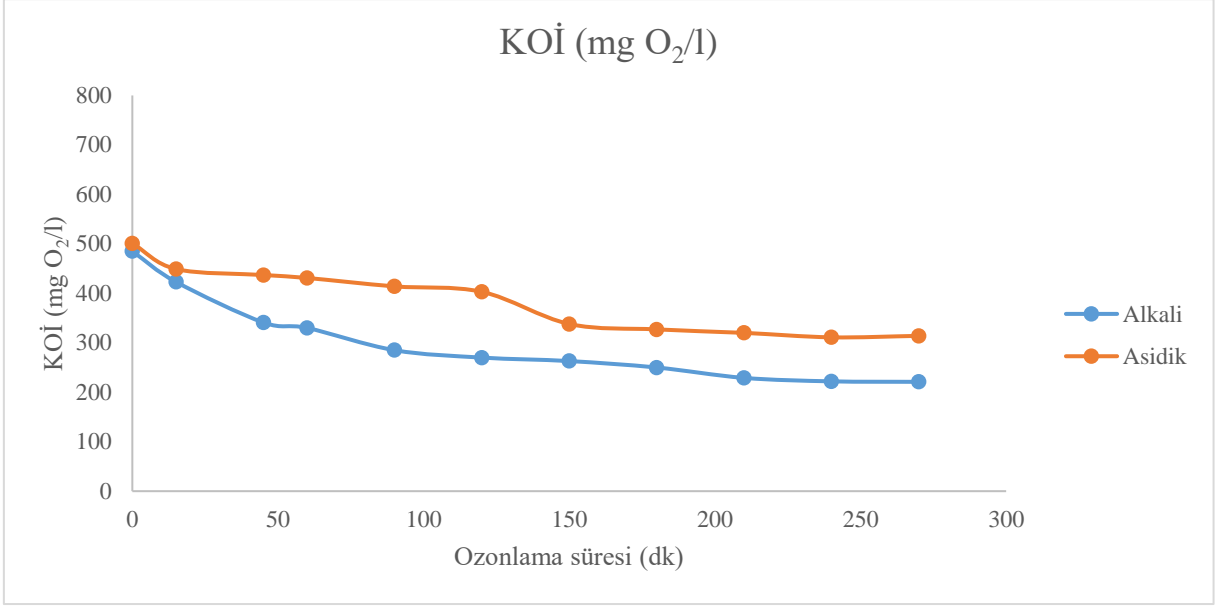
Örnek 4:

C.I. Acid Yellow 151 olarak ifade edilen boyar maddeden 0,5 g/l sulu çözelti hazırlanıp ozon oksidasyonu düzeneği kuruldu. Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlama işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen KOİ ve pH değerleri değişimi Çizelge 4.15'de görülmektedir.

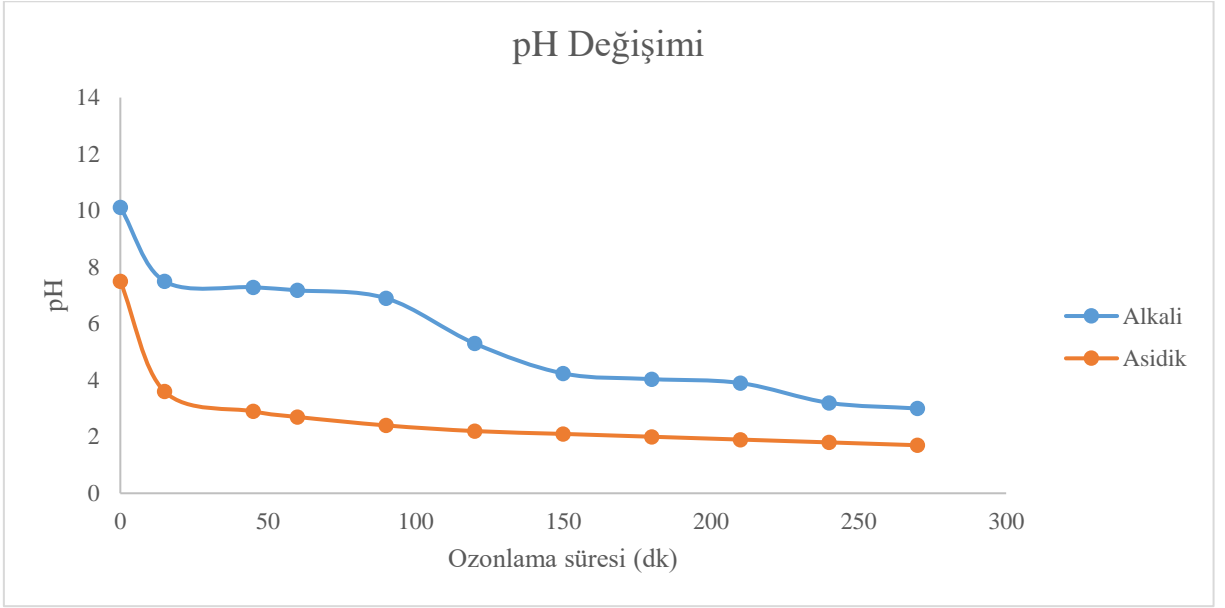
Çizelge 4.15. 0,5 g/l Acid Yellow 151 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları

Numune No	Uygulanan Ozon (mg)	Ozonlama Süresi (dk)	KOİ (mg O ₂ /l)		pH	
			Asidik ortam	Alkali ortam	Asidik ortam	Alkali ortam
1	0	0	501	485	7,5	10,12
2	500	15	449	423	3,6	7,50
3	1500	45	437	341	2,9	7,29
4	2000	60	431	330	2,7	7,18
5	3000	90	414	285	2,4	6,9
6	4000	120	403	270	2,2	5,3
7	5000	150	338	263	2,1	4,24
8	6000	180	327	250	2,0	4,04
9	7000	210	320	229	1,9	3,9
10	8000	240	311	222	1,8	3,2
11	9000	270	314	221	1,7	3,0

Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi Şekil 4.16'da görüldüğü gibidir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre ozonlama süresi sonunda alkali ortamda bir miktar daha düşük KOİ değerine ulaşılmıştır. Kirliliğin giderilmesi ise her iki süreç arasındaki verim farklılığı ile anlaşılmaktadır. Acid Yellow 151'in asidik ortamda 270 dakika boyunca ozona tabi tutulması ile KOİ gideriminde %37 oranında bir verim elde edilirken, aynı işlem alkali ortam pH 10'da gerçekleştirildiğinde verim %54 gibi bir orana yükselmiştir. Diğer asit boya grubu örneklerine göre karşılaştırıldığında KOİ değerinde her iki ortamda da yüksek verim elde edilmesindeki neden boyar maddenin yapısında yer alan kobalt metalinin ozon oksidasyonu mekanizmasında katalizör görevi üstlenmiş olabileceğidir. Şekil 4.17 Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Her iki ortamda da pH kuvvetli asidik alana düşmüştür.

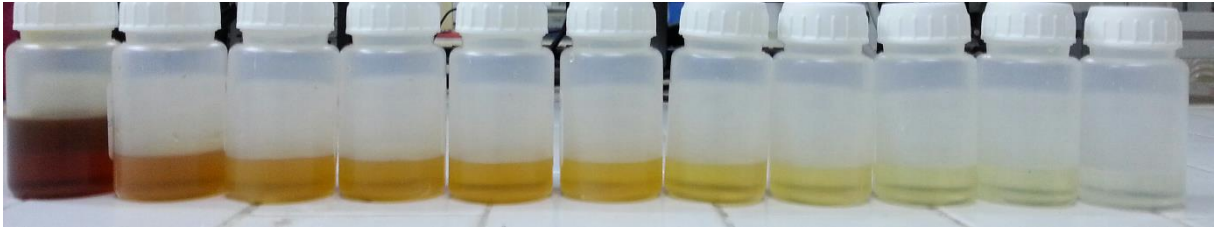


Şekil 4.16. Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değışımi

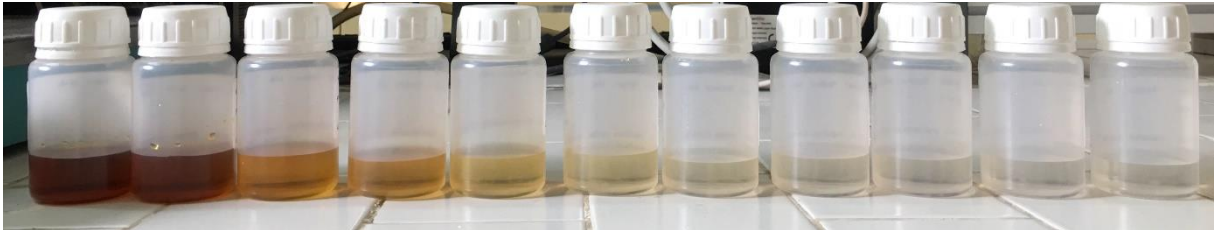


Şekil 4.17. Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değışımi

Şekil 4.18 ve 4.19 Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlardaki renk giderimine ait görselleri sunmaktadır. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi düşük pH ortamında gerçekleşen oksidasyon ile 270 dakika sonunda gözle görülür bir giderim sağlanmıştır. Ancak Şekil 4.19'da görüldüğü gibi yüksek pH ortamında gerçekleşen oksidasyon ile aynı berraklık 120 dakikadan sonra sağlanmıştır. Acid Yellow 151'in ozon oksidasyonu ile renk giderimi yüksek pH ortamında daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 4.18. Acid Yellow 151'in asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli



Şekil 4.19. Acid Yellow 151'in alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli

Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderimi Renklilik Sayısı (RES) ile belirlenmiştir. Çizelge 4.16 ve 4.17 sırasıyla asidik ve alkali ortam numunelerinin absorbans ölçümlerini, RES hesabı sonucu bulunan değerleri ve bu değerlerden hesaplanmış renk giderim verimini göstermektedir. Bu değerler grafik üzerinde Şekil 4.20'de şematize edilmiştir. RES değerinin dalga boylarına göre limit değerlere uygunluğu kontrol edildiğinde 270 dk sonucunda $13,35 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değeri 436 nm için limit üstü kalmıştır ($>7 \text{ m}^{-1}$). Sırasıyla $2,87 \text{ m}^{-1}$ ve $0,67 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değerleri 525 nm ($<5 \text{ m}^{-1}$) ve 620 nm ($<3 \text{ m}^{-1}$) dalga boyları için limit değerinin altındadır. Avrupa standardına göre tam olarak deşarj kriterlerine uygun değildir. 270 dk sonucunda sırasıyla $2,13 \text{ m}^{-1}$; $0,83 \text{ m}^{-1}$ ve $0,28 \text{ m}^{-1}$ bulunan alkali ortam RES değerleri her üç dalga boyu sınır değerinin oldukça altında kalmıştır (436 nm ($<7 \text{ m}^{-1}$), 525 nm ($<5 \text{ m}^{-1}$) ve 620 nm ($<3 \text{ m}^{-1}$)).

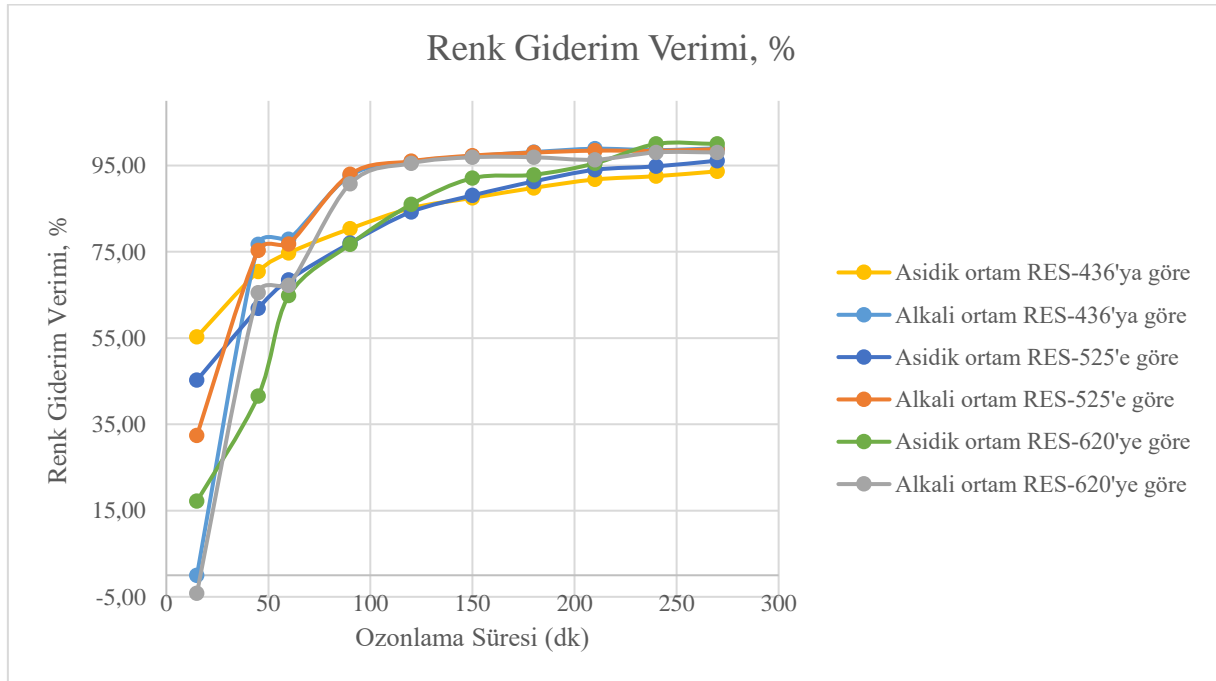
¹)), renksizlik kriteri uyumludur. Renk giderim verimleri karşılaştırıldığında ise asidik ortamda 180 dakikadan sonra % 90 verim ve üzerine çıkılırken, alkali ortamda bu verime 90 dakikadan sonra ulaşıldığı görülmektedir. 270 dakika sonunda her iki ortamda da % 95 üzeri verim elde edilmiş olsa da Acid Yellow 151'in renk giderimi alkali ortamda daha kısa sürede yüksek oranda verime ulaştırmıştır.

Çizelge 4.16. Acid Yellow 151'in asidik ortamda ozonlaması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,343	1,886		210,35	74,25	0,00			
15	2,390	1,033		94,09	40,67	0,00	55,27	45,23	17,20
45	1,579	0,719	0,378	62,17	28,31	14,88	70,45	61,88	41,53
60	1,349	0,595	0,313	53,11	23,43	12,32	74,75	68,45	64,81
90	1,050	0,434	0,221	41,34	17,09	8,70	80,35	76,99	76,72
120	0,796	0,297	0,133	31,34	11,69	5,24	85,10	84,25	85,98
150	0,668	0,225	0,088	26,30	8,86	3,46	87,50	88,07	92,06
180	0,544	0,164	0,053	21,42	6,46	2,09	89,82	91,30	92,86
210	0,440	0,113	0,030	17,32	4,45	1,18	91,76	94,01	95,50
240	0,399	0,098	0,027	15,71	3,86	1,06	92,53	94,80	100,00
270	0,339	0,073	0,017	13,35	2,87	0,67	93,66	96,13	100,00

Çizelge 4.17. Acid Yellow 151'in alkali ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorbands değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,331	1,748	0,357	209,88	68,82	14,06			
15	5,334	1,182	0,372	210,00	46,54	14,65	-0,06	32,38	-4,20
45	1,241	0,432	0,123	48,86	17,01	4,84	76,72	75,29	65,55
60	1,177	0,405	0,117	46,34	15,94	4,61	77,92	76,83	67,23
90	0,393	0,123	0,033	15,47	4,84	1,30	92,63	92,96	90,76
120	0,22	0,070	0,016	8,66	2,76	0,63	95,87	96,00	95,52
150	0,151	0,047	0,011	5,94	1,85	0,43	97,17	97,31	96,92
180	0,100	0,035	0,011	3,94	1,38	0,43	98,12	98,00	96,92
210	0,059	0,027	0,013	2,32	1,06	0,51	98,89	98,46	96,36
240	0,076	0,028	0,007	2,99	1,10	0,28	98,57	98,40	98,04
270	0,054	0,021	0,007	2,13	0,83	0,28	98,99	98,80	98,04



Şekil 4.20. Acid Yellow 151'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri

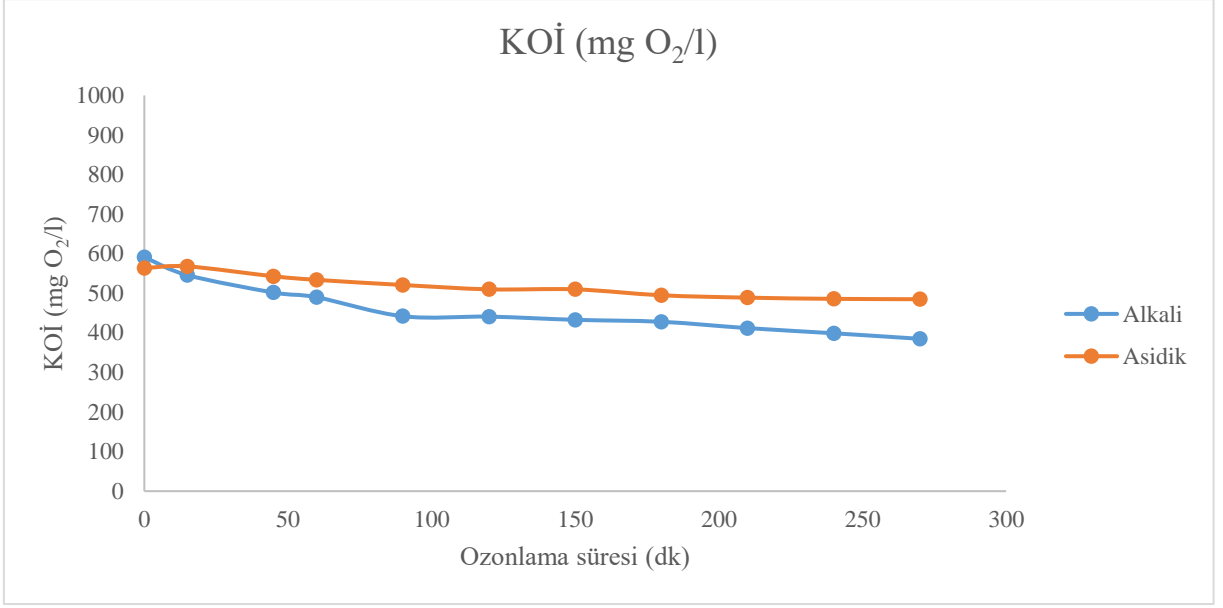
Örnek 5:

C.I. Acid Yellow 49 olarak ifade edilen boyar maddeden 0,5 g/l sulu çözelti hazırlanıp ozon oksidasyonu düzeneği kuruldu. Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozonlama işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen KOİ ve pH değerleri değişimi Çizelge 4.18'de görülmektedir.

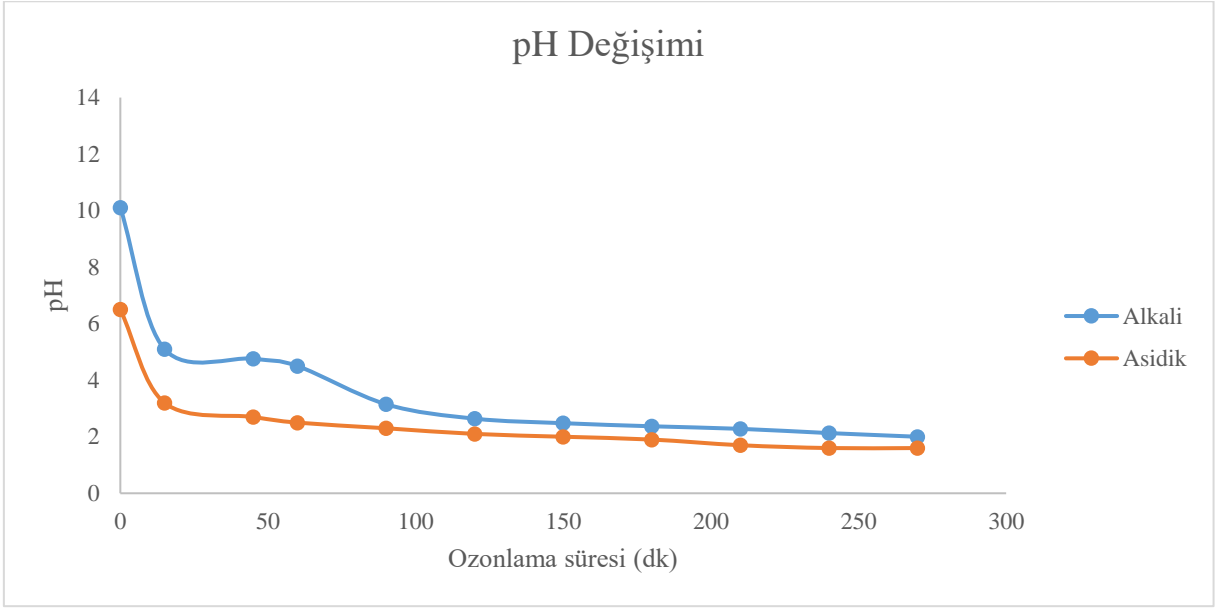
Çizelge 4.18. 0,5 g/l Acid Yellow 49 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları

Numune No	Uygulanan Ozon (mg)	Ozonlama Süresi (dk)	KOİ (mg O ₂ /l)		pH	
			Asidik ortam	Alkali ortam	Asidik ortam	Alkali ortam
1	0	0	564	591	6,5	10,11
2	500	15	568	546	3,2	5,1
3	1500	45	543	502	2,7	4,76
4	2000	60	534	490	2,5	4,5
5	3000	90	521	442	2,3	3,15
6	4000	120	510	441	2,1	2,64
7	5000	150	510	433	2,0	2,48
8	6000	180	495	428	1,9	2,37
9	7000	210	489	412	1,7	2,28
10	8000	240	486	399	1,6	2,13
11	9000	270	485	385	1,6	2,0

Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi Şekil 4.21'de görüldüğü gibidir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre ozonlama süresi sonunda alkali ortamda bir miktar daha düşük KOİ değerine ulaşılmıştır. Kirliliğin giderilmesi ise her iki süreç arasındaki verim farklılığı ile anlaşılmaktadır. Acid Yellow 49'un asidik ortamda 270 dakika boyunca ozona tabi tutulması ile KOİ gideriminde %14 oranında bir verim elde edilirken, aynı işlem alkali ortam pH 10'da gerçekleştirildiğinde verim %35 gibi bir orana yükselmiştir. Şekil 4.22 Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Her iki ortamda da pH kuvvetli asidik alana düşmüştür.



Şekil 4.21. Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değışımi



Şekil 4.22. Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değışımi

Şekil 4.23 ve 4.24 Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlardaki renk giderimine ait görselleri sunmaktadır. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi düşük pH ortamında gerçekleşen oksidasyon ile 270 dakika sonunda gözle görülür bir sarılık kalmıştır. Ancak Şekil 4.24'de görülen görselde yüksek pH ortamında oksidasyon ile atık su numunesi başlangıçta biraz koyulaşmış olsa da 270 dakika sonunda berrak bir görünüm kazanmıştır. Acid Yellow 49'un ozon oksidasyonu ile renk giderimi yüksek pH ortamında daha fazla renk verimi ile gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 4.23. Acid Yellow 49'un asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli



Şekil 4.24. Acid Yellow 49'un alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli

Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderimi Renklilik Sayısı (RES) ile belirlenmiştir. Çizelge 4.19 ve 4.20 sırasıyla asidik ve alkali ortam numunelerinin absorbans ölçümlerini, RES hesabı sonucu bulunan değerleri ve bu değerlerden hesaplanmış renk giderim verimini göstermektedir. Bu değerler grafik üzerinde Şekil 4.25'de şematize edilmiştir. RES değerinin dalga boylarına göre limit değerlere uygunluğu kontrol edildiğinde 270 dk sonucunda $20,91 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değeri 436 nm için limit üstü kalmıştır ($>7 \text{ m}^{-1}$). Sırasıyla $3,31 \text{ m}^{-1}$ ve $0,98 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değerleri 525 nm ($<5 \text{ m}^{-1}$) ve 620 nm ($<3 \text{ m}^{-1}$) dalga boyları için limit değerinin altındadır. Avrupa standardına göre tam olarak deşarj kriterlerine uygun değildir. 270 dk sonucunda sırasıyla $5,12 \text{ m}^{-1}$; $1,22 \text{ m}^{-1}$ ve $0,12 \text{ m}^{-1}$ bulunan alkali ortam RES değerleri her üç dalga boyu

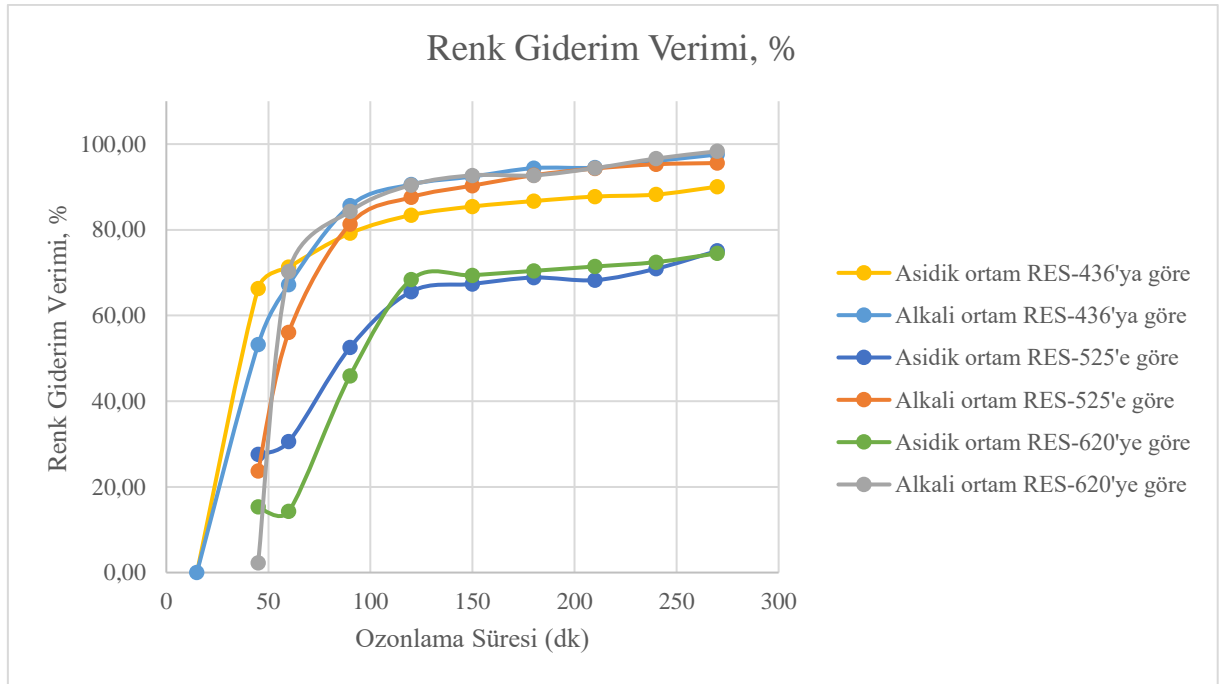
sınır değerinin oldukça altında kalmıştır (436 nm (<7 m⁻¹), 525 nm (<5 m⁻¹) ve 620 nm (<3m⁻¹)), rensizlik kriteri uyumludur. Renk giderim verimleri karşılaştırıldığında ise asidik ortamda 270 dakika sonunda % 90 verime ulaşılırken, alkali ortamda 120 dakikadan itibaren %90 ve üzeri verime ulaşıldığı görülmektedir. 270 dakika sonunda alkali ortamda % 95 üzeri verim elde edilmiştir. Acid Yellow 49'un renk giderimi alkali ortamda daha kısa sürede yüksek oranda verime ulaştırmıştır.

Çizelge 4.19. Acid Yellow 49'un asidik ortamda ozonlama sonucu ölçülen absorbands değerleri, RES sonuçları (m⁻¹) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,339			210,20	0,00	0,00			
15	5,342	0,337	0,098	210,31	13,27	3,86	-0,06		
45	1,8	0,244	0,083	70,87	9,61	3,27	66,29	27,60	15,31
60	1,534	0,234	0,084	60,39	9,21	3,31	71,27	30,56	14,29
90	1,111	0,16	0,053	43,74	6,30	2,09	79,19	52,52	45,92
120	0,885	0,116	0,031	34,84	4,57	1,22	83,42	65,58	68,37
150	0,778	0,11	0,03	30,63	4,33	1,18	85,43	67,36	69,39
180	0,71	0,105	0,029	27,95	4,13	1,14	86,70	68,84	70,41
210	0,654	0,107	0,028	25,75	4,21	1,10	87,75	68,25	71,43
240	0,629	0,098	0,027	24,76	3,86	1,06	88,22	70,92	72,45
270	0,531	0,084	0,025	20,91	3,31	0,98	90,05	75,07	74,49

Çizelge 4.20. Acid Yellow 49'un alkali ortamda ozonlama sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,33			209,84	0,00	0,00			
15	5,328	0,701	0,178	209,76	27,60	7,01	0,04		
45	2,495	0,535	0,174	98,23	21,06	6,85	53,19	23,68	2,25
60	1,748	0,308	0,053	68,82	12,13	2,09	67,20	56,06	70,22
90	0,767	0,131	0,028	30,20	5,16	1,10	85,61	81,31	84,27
120	0,502	0,087	0,017	19,76	3,43	0,67	90,58	87,59	90,45
150	0,404	0,068	0,013	15,91	2,68	0,51	92,42	90,30	92,70
180	0,299	0,051	0,013	11,77	2,01	0,51	94,39	92,72	92,70
210	0,293	0,04	0,01	11,54	1,57	0,39	94,50	94,29	94,38
240	0,211	0,033	0,006	8,31	1,30	0,24	96,04	95,29	96,63
270	0,13	0,031	0,003	5,12	1,22	0,12	97,56	95,58	98,31



Şekil 4.25. Acid Yellow 49'un asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri

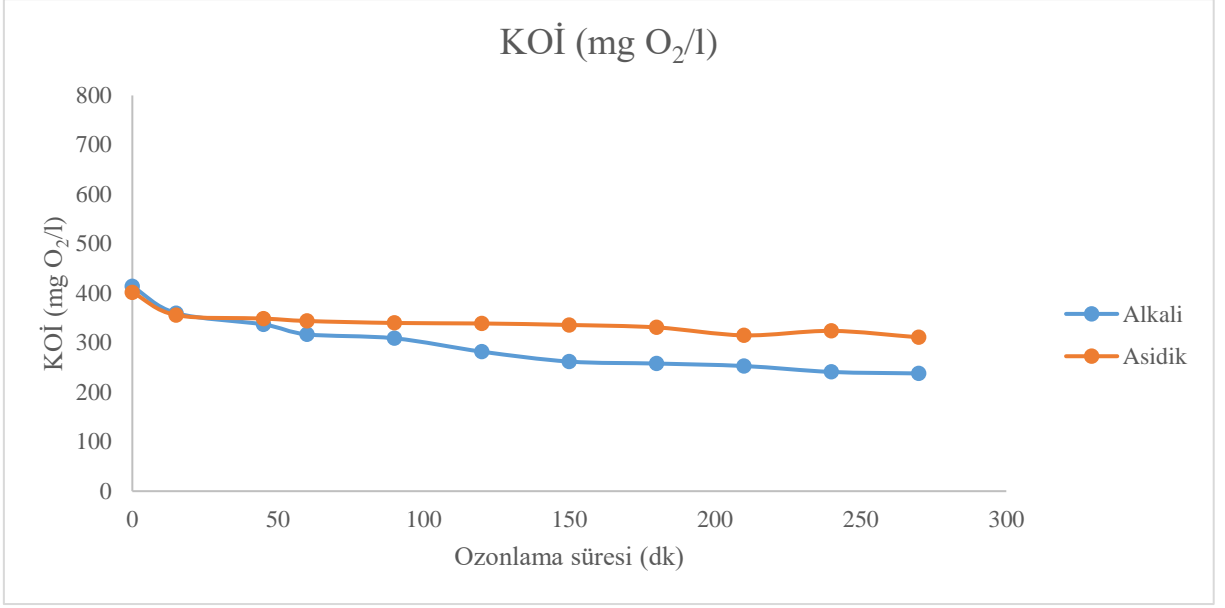
Örnek 6:

C.I. Acid Blue 193 olarak ifade edilen boyar maddeden 0,5 g/l sulu çözelti hazırlanıp ozon oksidasyonu düzeneği kuruldu. Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozonlama işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen KOİ ve pH değerleri değişimi Çizelge 4.21'de görülmektedir.

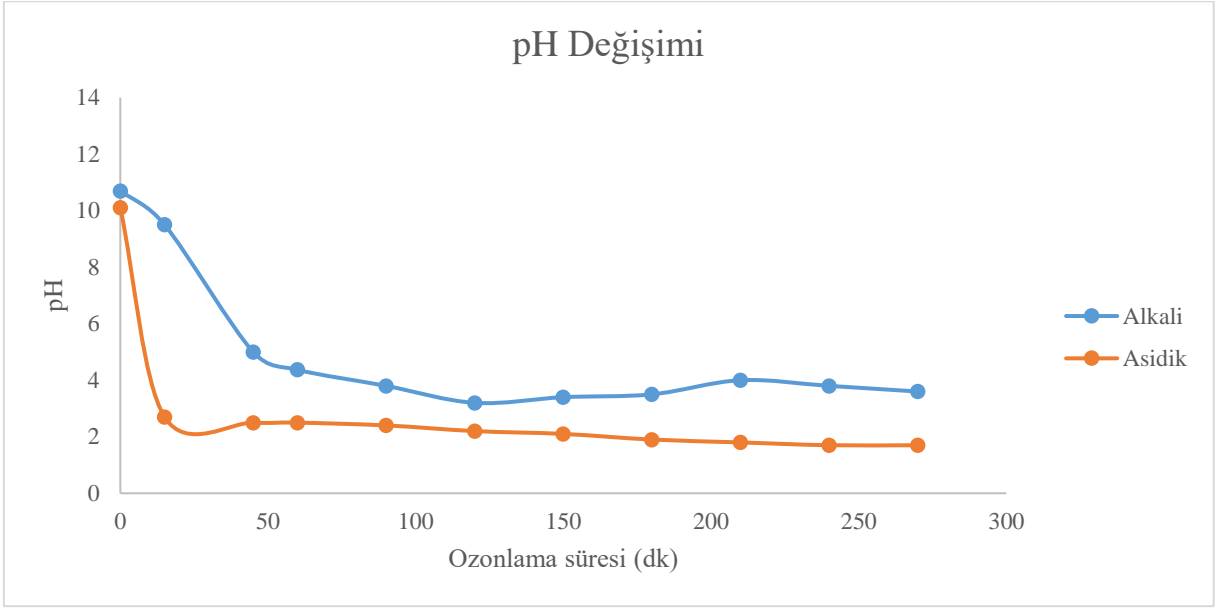
Çizelge 4.21. 0,5 g/l Acid Blue 193 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları

Numune No	Uygulanan Ozon (mg)	Ozonlama Süresi (dk)	KOİ (mg O ₂ /l)		pH	
			Asidik ortam	Alkali ortam	Asidik ortam	Alkali ortam
1	0	0	402	414	10,1	10,7
2	500	15	356	360	2,7	9,5
3	1500	45	349	337	2,5	5
4	2000	60	344	317	2,5	4,37
5	3000	90	340	309	2,4	3,8
6	4000	120	339	282	2,2	3,2
7	5000	150	336	262	2,1	3,4
8	6000	180	331	258	1,9	3,5
9	7000	210	315	253	1,8	4,0
10	8000	240	324	241	1,7	3,8
11	9000	270	311	238	1,7	3,6

Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi Şekil 4.26'da görüldüğü gibidir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre ozonlama süresi sonunda alkali ortamda bir miktar daha düşük KOİ değerine ulaşılmıştır. Kirliliğin giderilmesi ise her iki süreç arasındaki verim farklılığı ile anlaşılmaktadır. Acid Blue 193'ün asidik ortamda 270 dakika boyunca ozona tabi tutulması ile KOİ gideriminde %14 oranında bir verim elde edilirken, aynı işlem alkali ortam pH 10'da gerçekleştirildiğinde verim %35 gibi bir orana yükselmiştir. Şekil 4.27 Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Her iki ortamda da pH kuvvetli asidik alana düşmüştür.



Şekil 4.26. Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değışımi



Şekil 4.27. Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değışımi

Şekil 4.28 ve 4.29 Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlardaki renk giderimine ait görselleri sunmaktadır. Şekil 4.28'de görüldüğü gibi düşük pH ortamında gerçekleşen oksidasyon ile 270 dakika sonunda gözle görülür bir kıvıllık kalmıştır. Ancak Şekil 4.29'da görülen görselde ise yüksek pH ortamında oksidasyon ile atık su numunesi 120 dakikadan sonra berrak bir görünüm kazanmıştır. Acid Blue 193'ün ozon oksidasyonu ile renk giderimi yüksek pH ortamında daha fazla renk verimi ile daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 4.28 Acid Blue 193'ün asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli



Şekil 4.29. Acid Blue 193'ün alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli

Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderimi Renklilik Sayısı (RES) ile belirlenmiştir. Çizelge 4.22 ve 4.23 sırasıyla asidik ve alkali ortam numunelerinin absorban ölçümlerini, RES hesabı sonucu bulunan değerleri ve bu değerlerden hesaplanmış renk giderim verimini göstermektedir. Bu değerler grafik üzerinde Şekil 4.30'da şematize edilmiştir. RES değerinin dalga boylarına göre limit değerlere uygunluğu kontrol edildiğinde 270 dk sonucunda sırasıyla $9,88 \text{ m}^{-1}$ ve $7,68 \text{ m}^{-1}$ bulunan asidik ortam RES değeri 436 nm ($>7 \text{ m}^{-1}$) ve 525 nm ($>5 \text{ m}^{-1}$) için limit üstü kalmıştır. $1,61 \text{ m}^{-1}$ hesaplanan asidik ortam RES değeri 620 nm dalga boyu için limit değerinin altındadır ($<3 \text{ m}^{-1}$). Avrupa standardına göre tam olarak deşarj kriterlerine uygun değildir. 270 dk sonucunda sırasıyla $4,29 \text{ m}^{-1}$; $0,47 \text{ m}^{-1}$ ve $0,20 \text{ m}^{-1}$ bulunan alkali ortam RES değerleri her üç dalga boyu sınır değerinin oldukça altında kalmıştır (436 nm ($<7 \text{ m}^{-1}$), 525 nm ($<5 \text{ m}^{-1}$) ve 620 nm ($<3 \text{ m}^{-1}$)).

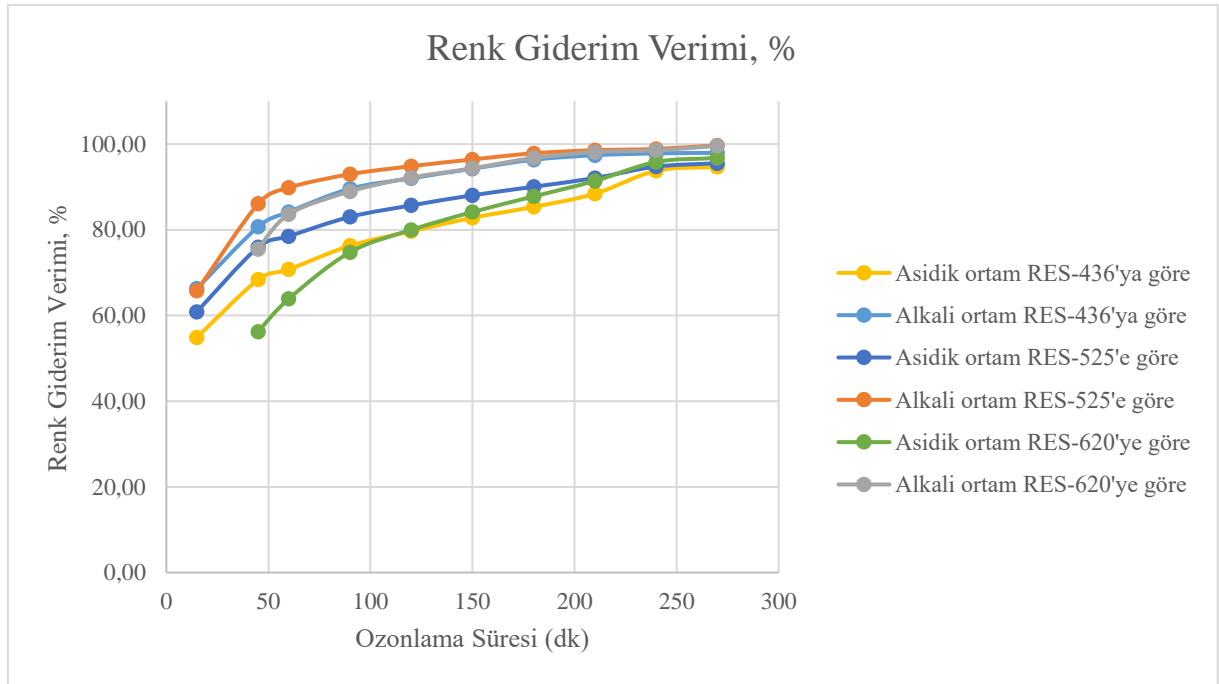
1)), renksizlik kriteri uyumludur. Renk giderim verimleri karşılaştırıldığında ise asidik ortamda 210 dakikadan sonra % 90 verime ulaşılırken, alkali ortamda bu orana 90 dakikadan itibaren ulaşıldığı görülmektedir. 270 dakika sonunda her iki ortamda da % 95 üzeri verim elde edilmiş olsa da Acid Blue 193'ün renk giderimi alkali ortamda daha yüksek oranda verimle kısa sürede sağlanmıştır.

Çizelge 4.22. Acid Blue 193'ün asidik ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	4,716	4,368	-	185,67	171,97	0,00			
15	2,128	1,709	1,268	83,78	67,28	49,92	54,88	60,87	-
45	1,492	1,051	0,555	58,74	41,38	21,85	68,36	75,94	56,23
60	1,380	0,940	0,458	54,33	37,01	18,03	70,74	78,48	63,88
90	1,119	0,742	0,32	44,06	29,21	12,60	76,27	83,01	74,76
120	0,959	0,625	0,254	37,76	24,61	10,00	79,66	85,69	79,97
150	0,811	0,522	0,201	31,93	20,55	7,91	82,80	88,05	84,15
180	0,691	0,435	0,155	27,20	17,13	6,10	85,35	90,04	87,78
210	0,546	0,346	0,109	21,50	13,62	4,29	88,42	92,08	91,40
240	0,294	0,230	0,053	11,57	9,06	2,09	93,77	94,73	95,82
270	0,251	0,195	0,041	9,88	7,68	1,61	94,68	95,54	96,77

Çizelge 4.23. Acid Blue 193'ün alkali ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorban değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,336	4,319		210,08	170,04	0,00			
15	1,799	1,479	1,239	70,83	58,23	48,78	66,29	65,76	
45	1,03	0,602	0,304	40,55	23,70	11,97	80,70	86,06	75,46
60	0,845	0,439	0,203	33,27	17,28	7,99	84,16	89,84	83,62
90	0,556	0,304	0,137	21,89	11,97	5,39	89,58	92,96	88,94
120	0,426	0,223	0,097	16,77	8,78	3,82	92,02	94,84	92,17
150	0,307	0,155	0,07	12,09	6,10	2,76	94,25	96,41	94,35
180	0,195	0,093	0,04	7,68	3,66	1,57	96,35	97,85	96,77
210	0,139	0,062	0,023	5,47	2,44	0,91	97,40	98,56	98,14
240	0,116	0,049	0,018	4,57	1,93	0,71	97,83	98,87	98,55
270	0,109	0,012	0,005	4,29	0,47	0,20	97,96	99,72	99,60



Şekil 4.30. Acid Blue 193'ün asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen renk giderim verimleri

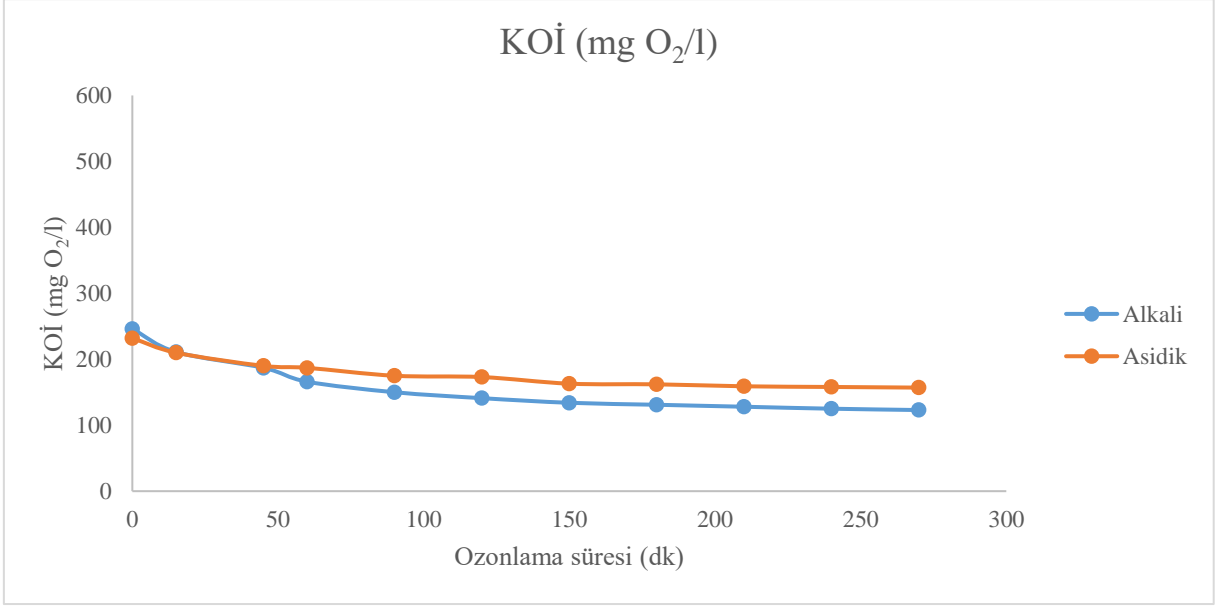
Örnek 7:

Optik beyazlatıcılar grubundan C.I. OBA 28 olarak adlandırılan boyar maddeden 0,5 g/l sulu çözelti hazırlanıp ozon oksidasyonu düzeneği kuruldu. Boyanın asidik ve alkali ortamlarda ozonlama işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen KOİ ve pH değerleri değişimi Çizelge 4.24’de görülmektedir.

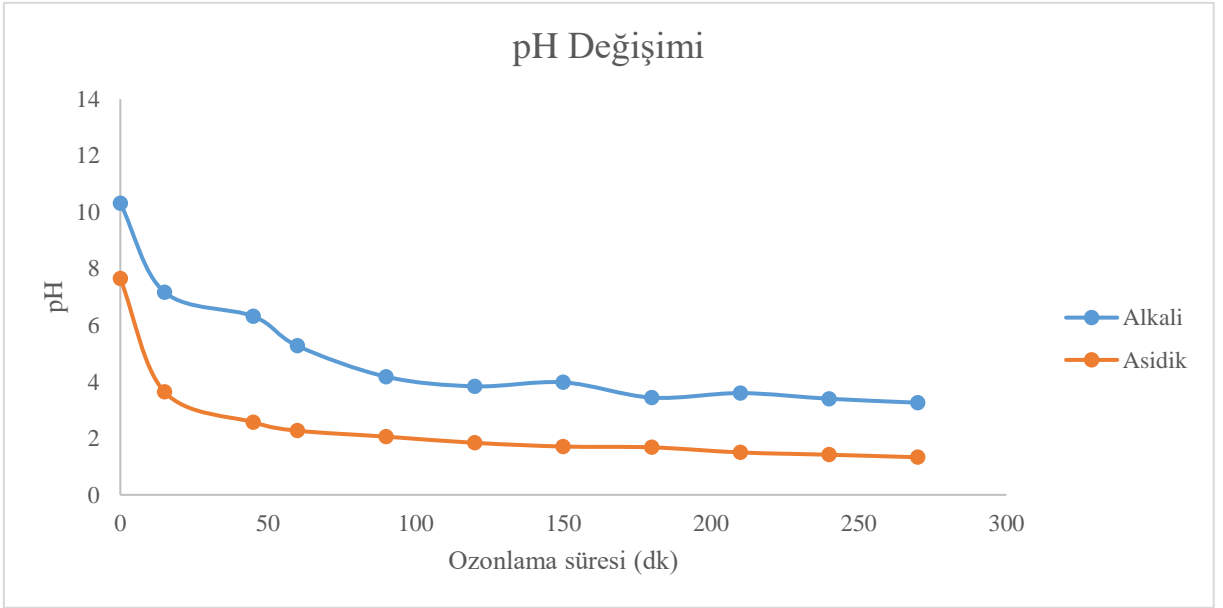
Çizelge 4.24. 0,5 g/l OBA 28 çözeltisinin 4,5 saat asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları

Numune No	Uygulanan Ozon (mg)	Ozonlama Süresi (dk)	KOİ (mg O ₂ /l)		pH	
			Asidik ortam	Alkali ortam	Asidik ortam	Alkali ortam
1	0	0	232	246	7,65	10,32
2	500	15	210	211	3,64	7,17
3	1500	45	190	187	2,57	6,32
4	2000	60	187	166	2,27	5,27
5	3000	90	175	150	2,06	4,18
6	4000	120	173	141	1,84	3,84
7	5000	150	163	134	1,71	3,98
8	6000	180	162	131	1,68	3,44
9	7000	210	159	128	1,50	3,60
10	8000	240	158	125	1,42	3,40
11	9000	270	157	123	1,33	3,26

OBA 28’in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi Şekil 4.31’de, ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi ise Şekil 4.32’de görülmektedir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre KOİ değerlerinde dramatik bir düşüş görülmemektedir. OBA 28’in asidik ortamda 270 dakika boyunca ozona tabi tutulması ile KOİ gideriminde %32 oranında bir verim elde edilirken, aynı işlem alkali ortam pH 10’da gerçekleştirildiğinde verim %50 oranına yükselmiştir. Şekil 4.32 OBA 28’in asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Her iki ortamda da pH asidik alana düşmüştür.

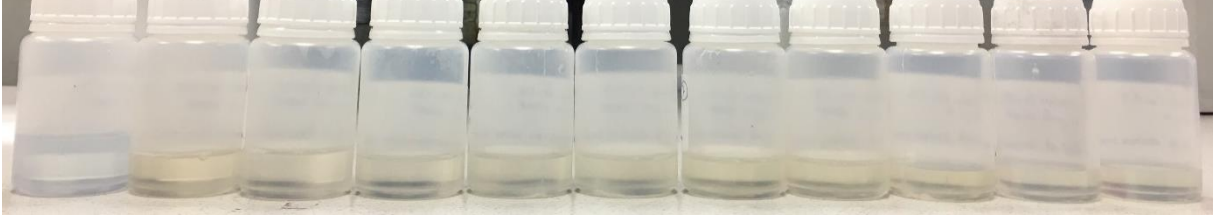


Şekil 4.31. OBA 28'in asidik ve alkali ortamlarda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değışimi



Şekil 4.32. OBA 28'in asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değışimi

Şekil 4.33 ve 4.34 OBA 28'in asidik ve alkali ortamlardaki renk giderimine ait görselleri sunmaktadır. Şekillerde görsel olarak da görüldüğü gibi OBA 28 isimli optik boyar madde formülü atık suya renk vermediği için renk gideriminden bahsetmek mümkün olmamaktadır.



Şekil 4.33. OBA 28'in asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli



Şekil 4.34. OBA 28'in alkali ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli

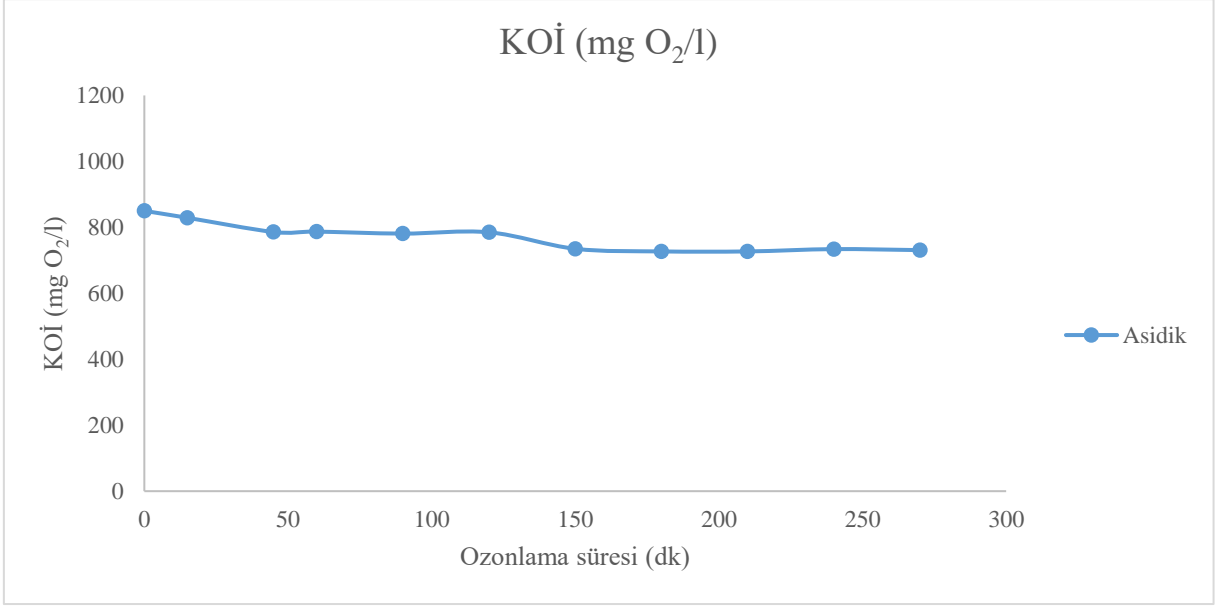
Örnek 8:

Dispers boya grubundan C.I. Disperse Violet 26 olarak adlandırılan boyar maddeden 0,5 g/l sulu çözelti hazırlanıp ozon oksidasyonu düzeneği kuruldu. Boyanın asidik ortamda ozonlama işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen KOİ ve pH değerleri değişimi Çizelge 4.25’de görülmektedir.

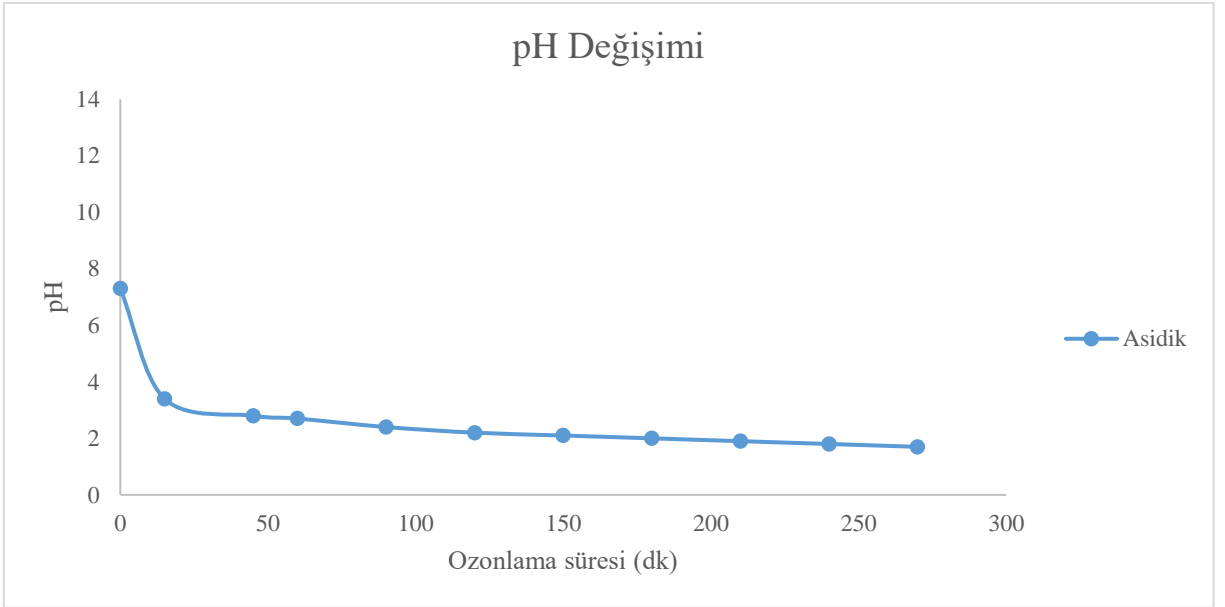
Çizelge 4.25. 0,5 g/l Disperse Violet 26 çözeltisinin 4,5 saat asidik ortamda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları

Numune No	Uygulanan Ozon (mg)	Ozonlama Süresi (dk)	KOİ (mg O₂/l)	pH
1	0	0	850	7,3
2	500	15	829	3,4
3	1500	45	786	2,8
4	2000	60	787	2,7
5	3000	90	781	2,4
6	4000	120	785	2,2
7	5000	150	735	2,1
8	6000	180	727	2,0
9	7000	210	727	1,9
10	8000	240	734	1,8
11	9000	270	731	1,7

Dispers Violet 26’nın asidik ortamda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi Şekil 4.35’de, ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi ise Şekil 4.36’da görülmektedir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre KOİ değerlerinde dramatik bir düşüş görülmemektedir. Bu sonuç zaten bilinen ozon oksidasyonu prosesinin dağılan boya grubu olan suda disperse olup çözünmeyen dispers boyar maddeler için çalışmadığını analiz ederek göstermiştir.

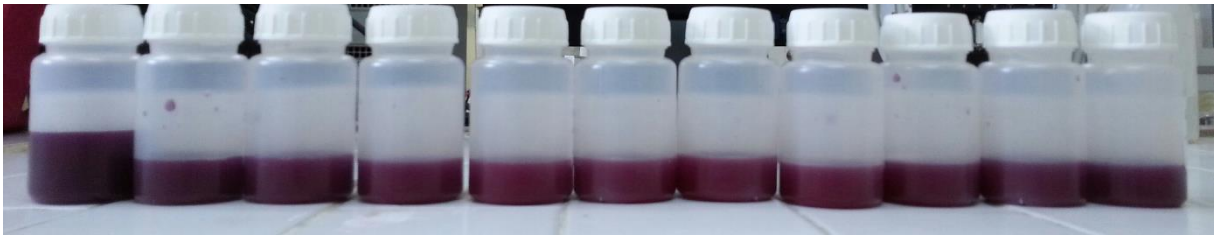


Şekil 4.35. Disperse Violet 26'nın asidik ortamda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değışı



Şekil 4.36. Disperse Violet 26'nın asidik ortamda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değışı

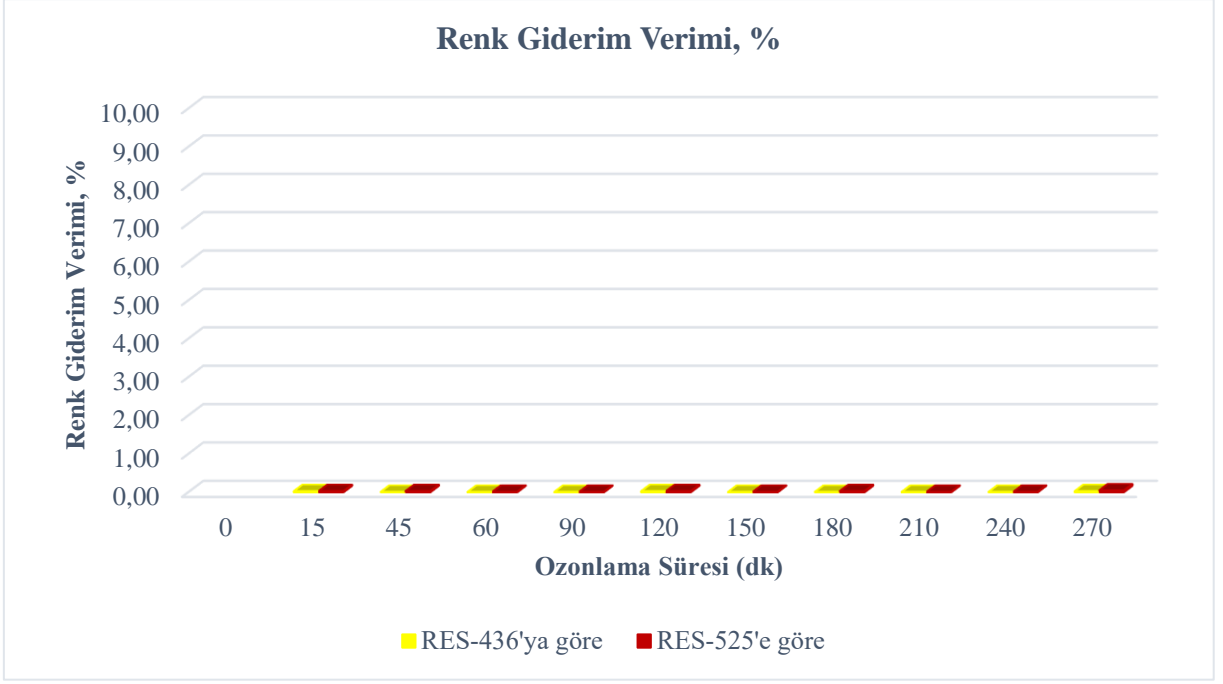
Şekil 4.37 Disperse Violet 26'nın asidik ortamdaki renk giderimine ait görseli sunmaktadır. Fotoğrafta görüldüğü gibi boya çözeltilisinin renginde hiçbir değişiklik olmamıştır. KOİ giderimindeki verimsizlik ile renk gideriminde de karşılaşılmıştır. Asidik ortamda ozonlanması sonucu elde edilen deney numunelerine renk giderimi Renklilik Sayısı (RES) ölçümü yapılmıştır. Çizelge 4.26'da görülen 436 nm ve 525 nm dalga boylarındaki absorbans ölçümleri her numune için sabit kalmış, renklilik sayıları $> 200 \text{ m}^{-1}$ hesaplanmıştır. 620 nm dalga boyunda hiç ölçüm yapılamamıştır. Verim %0'dır. Tablo sonuçları Şekil 4.38'de şematize edilmiştir.



Şekil 4.37. Disperse Violet 26'nın asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi

Çizelge 4.26. Dispers Violet 26'nın asidik ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,342	5,254	-	210,31	206,85	-			
15	5,341	5,253	-	210,28	206,81	-	0,02	0,02	-
45	5,342	5,253	-	210,31	206,81	-	0,00	0,02	-
60	5,344	5,255	-	210,39	206,89	-	-0,04	-0,02	-
90	5,342	5,254	-	210,31	206,85	-	0,00	0,00	-
120	5,341	5,253	-	210,28	206,81	-	0,02	0,02	-
150	5,344	5,255	-	210,39	206,89	-	-0,04	-0,02	-
180	5,342	5,253	-	210,31	206,81	-	0,00	0,02	-
210	5,344	5,255	-	210,39	206,89	-	-0,04	-0,02	-
240	5,343	5,255	-	210,35	206,89	-	-0,02	-0,02	-
270	5,341	5,252	-	210,28	206,77	-	0,02	0,04	-



Şekil 4.38. Dispers Violet 26'nın ozonlama sonucu renk giderim verimleri

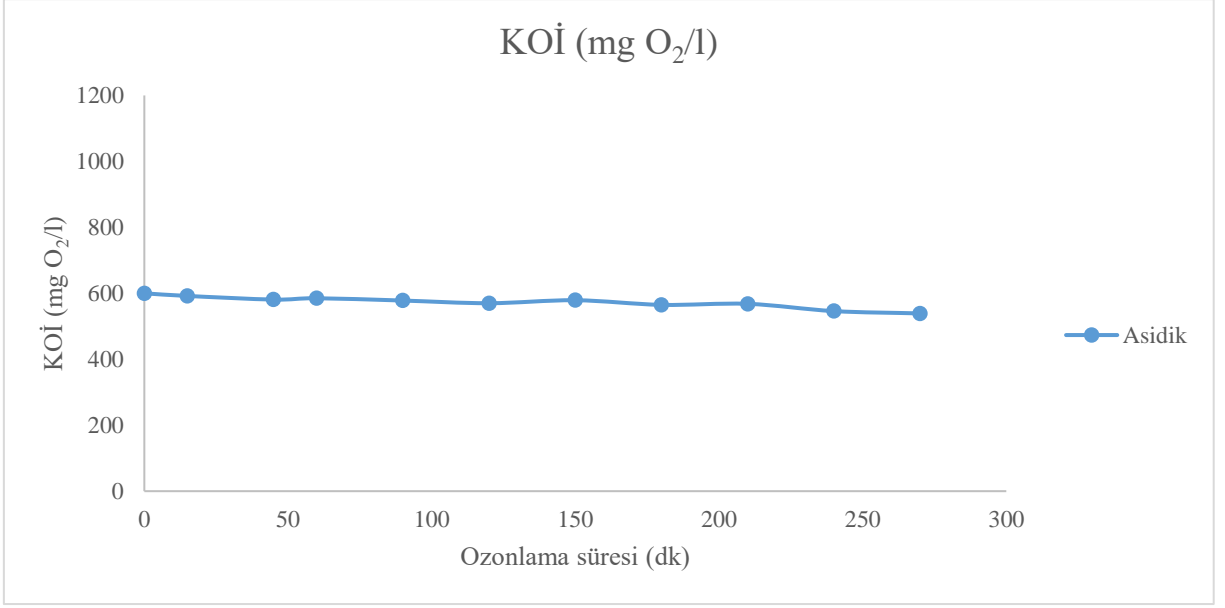
Örnek 9:

Dispers boya grubundan birkaç boyanın karışımı olduğu bilinen boyar maddeden 0,5 g/l sulu çözelti hazırlanıp ozon oksidasyonu düzeneği kuruldu. Boyanın asidik ortamda ozonlama işlemlerine tabi tutulması ile elde edilen KOİ ve pH değerleri değişimi Çizelge 4.27’de görülmektedir.

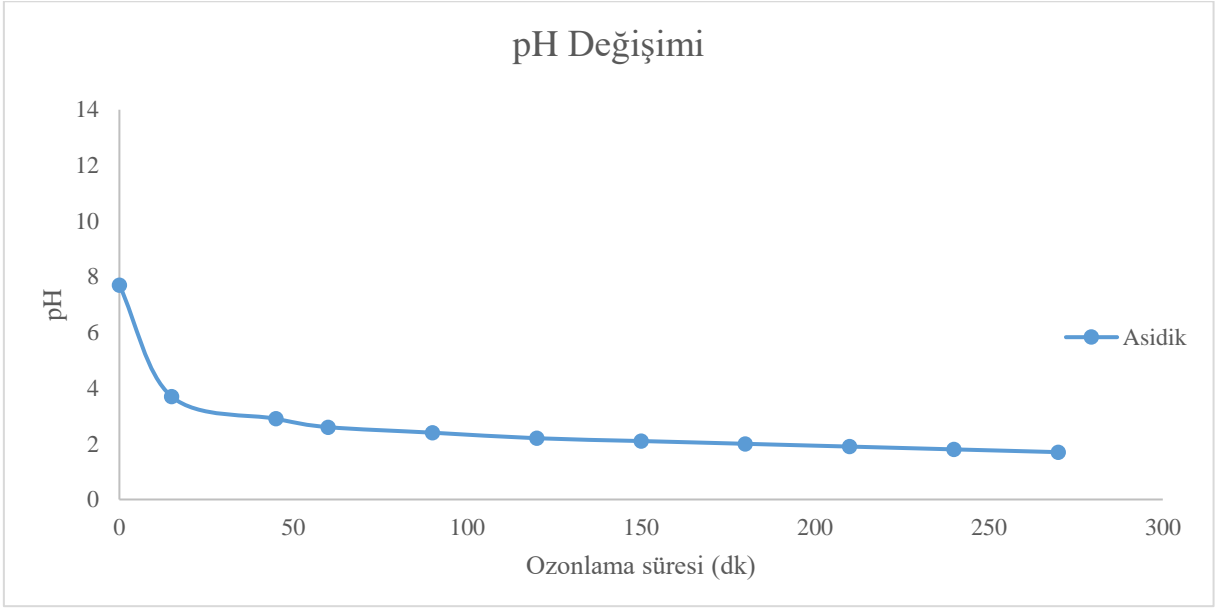
Çizelge 4.27. 0,5 g/l karışım dispers boya çözeltisinin 4,5 saat asidik ortamda ozonlanması boyunca alınan numune bulguları

Numune No	Uygulanan Ozon (mg)	Ozonlama Süresi (dk)	KOİ (mg O₂/l)	pH
1	0	0	600	7,7
2	500	15	592	3,7
3	1500	45	581	2,9
4	2000	60	585	2,6
5	3000	90	578	2,4
6	4000	120	570	2,2
7	5000	150	579	2,1
8	6000	180	565	2,0
9	7000	210	568	1,9
10	8000	240	546	1,8
11	9000	270	539	1,7

Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ değişimi Şekil 4.39’da, ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi ise Şekil 4.40’da görülmektedir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre KOİ değerlerinde dramatik bir düşüş görülmemektedir. Bu sonuç zaten bilinen ozon oksidasyonu prosesinin dağılan boya grubu olan suda disperse olup çözünmeyen dispers boyar maddeler için çalışmadığını analiz ederek göstermiştir.

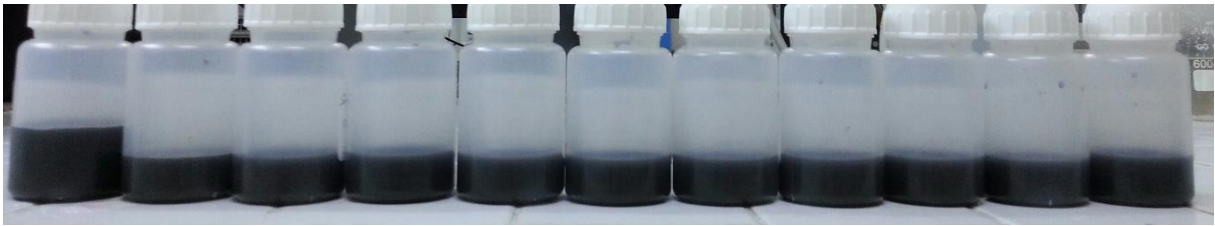


Şekil 4.39. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozonlanması sonucu elde edilen KOİ giderimi



Şekil 4.40. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozon oksidasyonu prosesinde zamana karşı pH değişimi

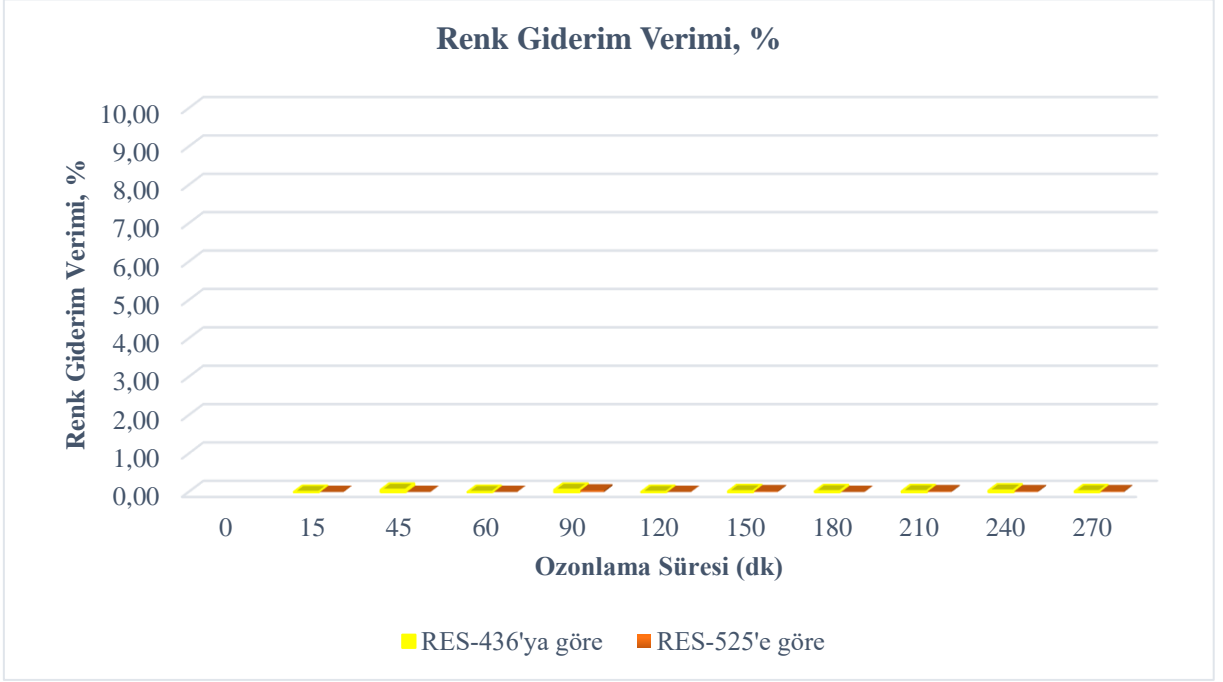
Şekil 4.41 karışım dispers boyanın asidik ortamdaki renk giderimine ait görseli sunmaktadır. Fotoğrafta görüldüğü gibi boya çözeltilisinin renginde hiçbir değişiklik olmamıştır. KOİ giderimindeki verimsizlik ile renk gideriminde de karşılaşılmıştır. Asidik ortamda ozonlanması sonucu elde edilen deney numunelerine renk giderimi Renklilik Sayısı (RES) ölçümü yapılmıştır. Çizelge 4.28’de görülen 436 nm ve 525 nm dalga boylarındaki absorbans ölçümleri her numune için sabit kalmış, renklilik sayıları $> 200 \text{ m}^{-1}$ hesaplanmıştır. 620 nm dalga boyunda hiç ölçüm yapılamamıştır. Verim %0’dır. Tablo sonuçları Şekil 4.42’de şematize edilmiştir.



Şekil 4.41. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozonlanması ile elde edilen renk giderimi görseli

Çizelge 4.28. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozonlanması sonucu ölçülen absorbans değerleri, RES sonuçları (m^{-1}) ve renk giderim verimleri

Ozonlama Süresi (dk)	λ_{436}	λ_{525}	λ_{620}	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi, %		
							RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	5,344	5,255	-	210,39	206,89	-			
15	5,344	5,255	-	210,39	206,89	-	0,00	0,00	-
45	5,341	5,255	-	210,28	206,89	-	0,06	0,00	-
60	5,344	5,255	-	210,39	206,89	-	0,00	0,00	-
90	5,341	5,253	-	210,28	206,81	-	0,06	0,04	-
120	5,344	5,255	-	210,39	204,53	-	0,00	1,14	-
150	5,343	5,254	-	210,35	206,85	-	0,02	0,02	-
180	5,343	5,255	-	210,35	206,89	-	0,02	0,00	-
210	5,343	5,254	-	210,35	206,85	-	0,02	0,02	-
240	5,342	5,254	-	210,31	206,85	-	0,04	0,02	-
270	5,343	5,254	-	210,35	206,85	-	0,02	0,02	-



Şekil 4.42. Karışım dispers boyanın asidik ortamda ozonlama sonucu giderim verimleri

Ozon oksidasyonu işlemi ile muamele edilen bu iki dispers boyar madde analiz sonuçları ile de desteklenerek göstermiştir ki ozonlama yöntemi suda çözünmeyen moleküller için uygulanabilir değildir. Reaktif ve asit gibi suda çözünen molekül yapılarına sahip boyar maddeler için KOİ ve renk giderim verimi yüksek bir yöntem olduğu analiz sonuçlarıyla görülmüştür.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Su kirliliğinin kontrolü son yıllarda oldukça fazla önem kazanmaya başlamıştır. Boyar maddelerin çevreye salınımı su kirliliğinde sadece küçük bir oranını oluşturur. Ancak boyalar renklilik özellikleri nedeniyle az miktarlarda bile görünür haldedirler. Devlet mevzuatının sıkılaştırılması, tekstil endüstrilerini atık sularını gittikçe daha yüksek bir standarda göre arıtmaya zorlamaktadır. Halen, boyaların atık sulardan uzaklaştırılması fizyo-kimyasal yollardan sağlanmaktadır. Bu tür yöntemler genellikle çok maliyetlidir ve boyalar giderilmiş olsa da konsantre çamur birikimi bir bertaraf problemi yaratmaktadır. Boyaların büyük hacimli atık sulardan giderilmesinde etkili olan ve biyolojik ya da kombinasyon sistemleri gibi düşük maliyetli olan alternatif yöntemlerine ihtiyaç vardır (Robinson ve ark. 2001).

Joshi ve ark. (2004) ozon oksidasyonu yönteminin boyayı atık sudan uzaklaştırmak için başarıyla kullanıldığını bildirmiştir ve buna göre bazı boya sınıfları diğerlerine göre ozon oksidasyonuna daha kolay yanıt verir. Reaktif boyalar büyük ölçüde bozundurulurken kükürt, azoik ve bazik boya içeren atık suların arıtılmasında ozonlama orta derecede başarılıdır. Bununla birlikte, dispers boyalar ozona karşı zayıf tepki gösterirler. Boya içeren atık suya uygulanacak dozaj; kalıntı ve çamur oluşumu ve toksik metabolitler olmadan çıkarılacak toplam renge ve KOİ'ye bağlıdır. Ozonlama KOİ'yi azaltabilir ve atık akışının biyobozunurluğunu artırabilir ancak Toplam Organik Karbon'da çok az azalma sağlayabilir. Maliyet ve verimlilik ozon oksidasyonu prosesinin engelleridir. Bir başka önemli dezavantajı ise sürekli ozonlama gerektirmesidir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında 9 farklı boya molekülü ile hazırlanan sentetik atık su numuneleri üzerinde yürütülen asidik ve alkali ortamlarda ozon oksidasyonu deneyleri sonucunda görülmüştür ki suda dağılan boya grubu olan dispers boyalarda verim elde edilmemiştir. Literatürde yer alan birçok çalışmada belirtildiği gibi ozonun aktif olduğu suda çözünen molekül yapılarına sahip reaktif ve anyonik (asit) boya gruplarının kirlilik (KOİ) giderimlerinde alkali pH ortamında daha yüksek verime ulaşılmış ve bu verim % 35 ile % 73 arasında değişiklik göstermiştir. Çalışılan optik beyazlatıcı yapısında ise yine suda çözünme özelliği etkisi ile alkali ortamda % 50 KOİ giderim başarısı gözlenmiştir. Bahsedilen suda çözünen boya gruplarının renk giderimlerinde ise alkali ortamda rengin tamamen giderilmesini sağlayacak şekilde başarıya ulaşılmıştır. Bu çalışma içeriğinde yer alan her bir boyar madde türü tekstil endüstrisinde kullanıldıklarında arıtma tesislerinde giderilme süreçlerine nasıl etki edeceğine dair fikir vermesi ve literatür bilgisi oluşturması amacıyla yürütülmüştür. Reaksiyon

verimliliğini artıracakı öngörülen katalitik ozon oksidasyonu ve ozon ile kombine edilerek kullanılan H_2O_2 ya da UV etkileşimlerinin ayrı bir çalışma olarak gözlemlenmesi gerekmektedir. Ozon oksidasyonunun tüm literatür çalışmalarında da bahsedildiği gibi tek başına yeterli olan bir yöntem olmadığı, biyolojik arıtma öncesinde ve ön kimyasal arıtma sonrasında ileri arıtma yöntemi olarak kullanılabilmesi unutulmamalıdır. Tüm bu KOİ ve renk giderim performansının yanında boyar madde moleküllerinin parçalanması ile elde edilen daha küçük kimyasal moleküllerin toksisiteleri büyük önem aşmaktadır. Reaksiyon süresi boyunca alınan numunelerin analiz edilerek içeriğindeki parçalanmış moleküllerin tespiti ile oksidasyon boyunca ya da sonunda atık suyun toksik içerik barındırma riskinin incelenmesi sağlanmalıdır.

6. KAYNAKLAR

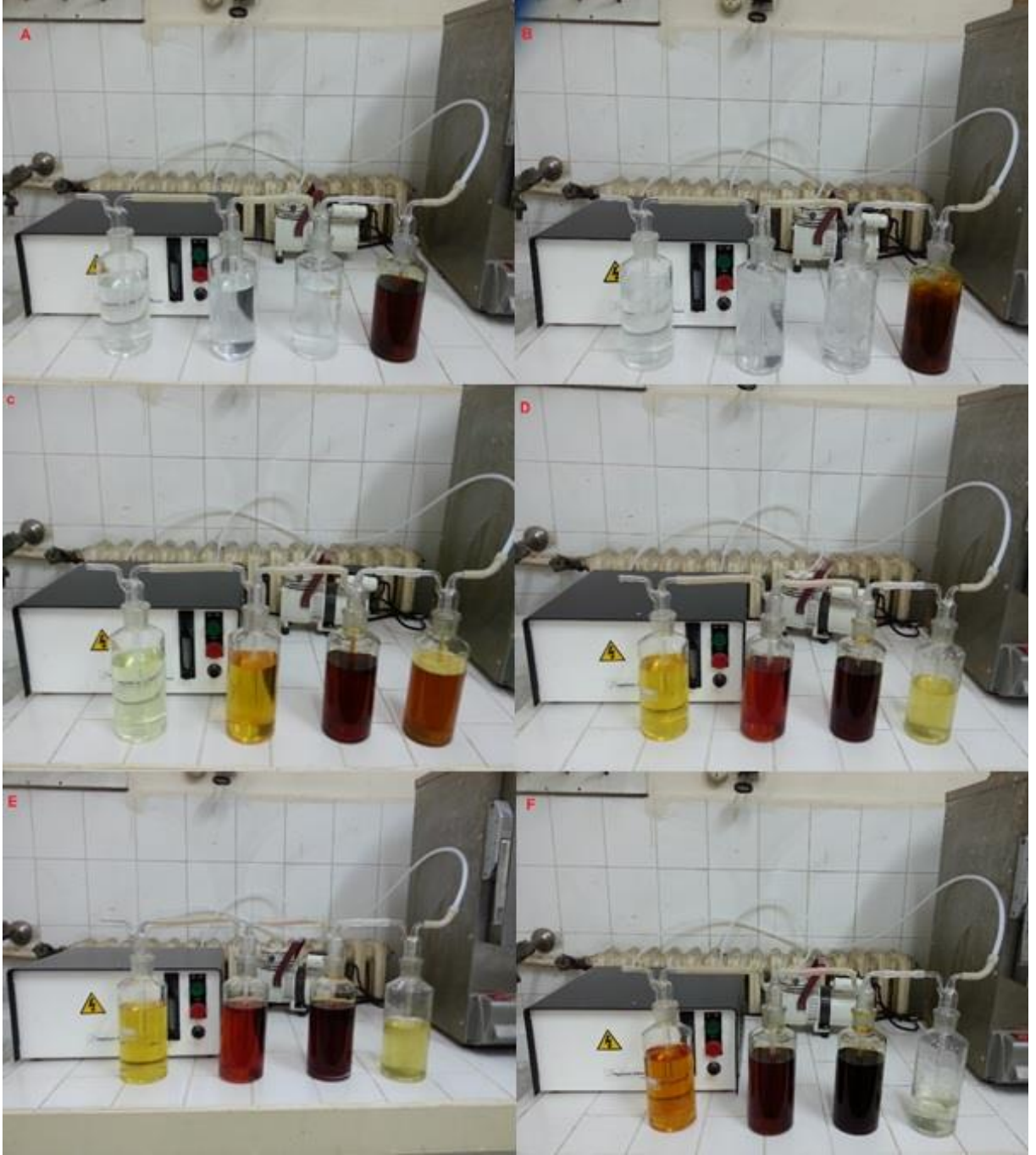
- Abdel-Shafy I H, Mansour M S M (2016). A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impact, Effect on Human Health and Remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25: 107–123.
- Akpor O B, Ohiobor G O, Olaolu T D (2014). Heavy Metal Pollutants in Wastewater Effluents: Sources, Effects and Remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2(4): 37-43.
- Alkan U (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, Türkiye
- Anonim (2018a). Selüloziklerin Reaktif Boyar Maddeler ile Boyanması. <https://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2013/01/seluloziklerin-reaktif-boyar-maddeler.html> (erişim tarihi, 17.03.2018).
- Anonim (2018b). Dispersiyon Boyar Maddeler ile Polyesteri Boyama. <https://tekstilsayfasi.blogspot.com.tr/2013/01/dispersiyon-boyarmaddeler-polyester.html> (erişim tarihi, 17.03.2018).
- Anonim (2018c). Boyar Madde Kimyası Ders Notları, Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği. <aves.erciyes.edu.tr/ImageOfByte.aspx?Resim=8&SSNO=3&USER=2153> (erişim tarihi, 17.03.2018).
- Anonim (2018d). ZDHC Atık Su Taslak Rehberi. http://www.roadmaptozero.com/fileadmin/content_2016/Files_2016/ZDHC_Wastewater_Guidelines.pdf (erişim tarihi, 25.3.2018).
- Anonim (2018e). Avrupa Kimyasal Ajansı. <https://echa.europa.eu/> (erişim tarihi, 25.3.2018).
- Anonim (2018f). The Detox Catwalk 2016 – Campaign and Criteria Explained. https://secured-static.greenpeace.org/international/Global/international/code/2016/Catwalk2016/pdf/Detox_Catwalk_Explained_2016.pdf (erişim tarihi, 7.4.2018).
- Anonim (2018g). Toxipedia. <http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Polycyclic+Aromatic+Hydrocarbons> (erişim tarihi, 18.4.2018).
- Anonim (2018h). Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinarmedizin (BGVV), 2001. Stilbenderivate als Textilhilfsmittel und als Bestandteil von Waschmitteln. <https://www.bfr.bund.de/cm/343/stilbenderivate.pdf> (erişim tarihi, 29.9.2018).
- Anonim (2019a). Chemical Book. https://www.chemicalbook.com/ProductCatalog_EN/161121.htm (erişim tarihi, 17.2.2019).

- Anonim (2019b). K p Boyar Maddeler ile Selüloz Boyama.
<https://tekstilsayfasi.blogspot.com/2013/01/kup-boyar-maddeler-seluloz-boyama.html> (erişim tarihi, 17.2.2019)
- Anonim (2019c). Chemical Book.
https://www.chemicalbook.com/ProductCatalog_EN/161116.htm (erişim tarihi, 18.2.2019).
- Anonim (2019d). Chlorophenols.
<https://www.roadmaptozero.com/fileadmin/layout/media/downloads/en/Chlorophenols.pdf> (erişim tarihi, 9.3.2019).
- Anonim (2019e). Chlorobenzenes.
<https://www.roadmaptozero.com/fileadmin/layout/media/downloads/en/Chlorobenzenes.pdf> (erişim tarihi, 9.3.2019).
- Apha, Awwa and Wef (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th Edition, Washington Dc, USA.
- Bahadır E B (2012). Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atık Sularında Renk ve  ncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Batıbay A (2008). Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Ozonlama ile KOİ ve Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik  niversitesi  evre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Bilinska L, Zylla R, Smolka K, Gmurek M, Ledakowicz S (2017). Modeling of Ozonation of C.I. Reactive Black 5 Through a Kinetic Approach. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 5(125): 54-60.
- Bişgin T (2006). Renk ve Ağır Metallerin Anaerobik Sistemde KOİ Giderimine Toksik Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Boczkaĵ G, Fernandes A (2017). Wastewater Treatment by Means of Advanced Oxidation Processes at Basic pH Conditions: A Review. Chemical Engineering Journal 320: 608-633
- ChemDraw Professional 16.0
- Christie, R M (2015). Color Chemistry. Royal Society of Chemistry 2nd Edition, Cambridge.
- Cırık K, Yiğit N  , Gören S (2013). Boyar Madde İçeren Atık Su Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı. 109G083 Nolu Tübitak Kamag Projesi.
- Clemente R A, Torres-Palma A R, Pe uela A G (2014). Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Environment by Chemical Treatments: A review. Science of the Total Environment, 478: 201–225.

- Doğruel S (2000). Bir Pamuklu Son İşlemleri Endüstrisinde Ozonlamanın KOİ Bileşenleri Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Field J A, Alvarez R S (2008). Microbial Degradation of Chlorinated Benzenes. *Biodegradation*, 19: 463–480.
- Hegazi A H (2013). Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Agricultural and Industrial Wastes as Adsorbents. *Housing and Building National Research Center*, 9: 276–282.
- Holkar C R, Jadhav A J, Pinjari D V, Mahamuni N M (2016). A Critical Review on Textile Wastewater Treatments: Possible Approaches. *Journal of Environmental Management*, 182: 351-366.
- Igbinosa E O, Odjadjare E E, Chigor V N, Igbinosa I H, Emoghene A O, Ekhaize F O, Igiehon N O, Idemudia O G (2013). Toxicological Profile of Chlorophenols and Their Derivatives in the Environment: The Public Health Perspective. Hindawi Publishing Corporation *The ScientificWorld Journal*, Volume 2013, Article ID 460215, 11 pages.
- Joshi M, Bansal R, Purwar R (2004). Colour Removal From Textile Effluents. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, Vol. 29: 239-259.
- Kılıç M Y, Kestioğlu K (2008). Endüstriyel Atık Suların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 13, Sayı 1.
- Kohla M, Marzinkowski J, Schafmeister C, Schwake M (2008). *Effizienzsteigerung in der Textilindustrie*. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- National Chemical Inventories (NCI), 2010, Issue 1.
- Nielsen E, Østergaard G, Thorup I, Ladefoged O, Jelnes O and J (2000). Toxicological Evaluation and Limit Values for Nonylphenol, Nonylphenol Ethoxylates, Tricresyl, Phosphates and Benzoic Acid.
- Oğuz E, Keskinler B (2008). Removal of Colour and COD From Synthetic Textile Wastewaters Using O₃, PAC, H₂O₂ and HCO₃⁻. *Journal of Hazardous Materials* 151: 753-760.
- Peker İ (2007). Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler. Birsen Yayınevi, 258s, İstanbul.
- Peña E I G, Segura P Z, Blanco P G, Poznyak T, Chairez ı (2012). Enhanced Phenol and Chlorinated Phenols Removal by Combining Ozonation and Biodegradation. *Water Air Soil Pollut*, 223: 4047-4064.
- Pugazhenthiran N, Anandan S, Ashokkumar M (2015). Removal of Heavy Metal from Wastewater- An Alternative Green Sonochemical Process Optimization and Pathway Studies. *Springer Science+Business Media*, 10.1007/978-981-287-470-2_58-1.
- Püntener A, Page C (2004). European Ban on Certain Azo Dyes. www.tfl.com

- Qiu H, LV L, Pan B, Zhang Q J, Zhang W, Zhang Q X (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5): 716-724.
- Ramanand K, Balba M T, Duffy J (1993). Reductive Dehalogenation of Chlorinated Benzenes and Toluenes under Methanogenic Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 59, No. 10: 3266-3272.
- Ribeiro A R, Nunes O C, Pereira M F R, Silva A M T (2015). An Overview on the Advanced Oxidation Processes Applied for the Treatment of Water Pollutants Defined in The Recently Launched Directive 2013/39/EU. *Environment International* 75: 33-51.
- Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative. *Bioresource Technology* 77: 247-255.
- Samsunlu A (2013). Çevre Mühendisliği Kimyası. Birsen Yayınevi, 398s, İstanbul.
- Sevimli M F (2000). Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Ozonlama İle Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Shriram B, Kanmani S (2014). Ozonation of Textile Dyeing Wastewater - A Review. Centre for Environmental Studies, Anna University, Volume 15: 46-50
- Tang C, Chen V (2002). Nanofiltration of Textile Wastewater for Water Reuse. *Desalination* 144 11-20.
- Turhan K, Durukan İ, Ozturkcan S A, Turgut Z (2012). Decolorization of Textile Basic Dye in Aqueous Solution by Ozone. *Dyes and Pigments* 92: 897-901.
- Turhan K, Ozturkcan S A (2013). Decolorization and Degradation of Reactive Dye in Aqueous Solution by Ozonation in a Semi-batch Bubble Column Reactor. *Water Air Soil Pollut*, 224:1353.
- Tünay O (1996). Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler. İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, Sayı:1582, İstanbul.
- Tünay O, Kabdaslı I, Eremektar G, Orhon D (1996). Color Removal From Textile Wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11): 9-16.
- Ulson de Souza S M A G, Bonilla K A S, Ulson de Souza A A (2010). Removal of COD and Color From Hydrolyzed Textile Azo Dye by Combined Ozonation and Biological Treatment. *Journal of Hazardous Materials* 179: 35-42.
- Warhurst A M (1995). An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols. Friends of the Earth Scotland, İskoçya.
- Ying G G, Williams B, Kookana R (2002). Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review. *Environment International*, 28: 215-226.

EKLER



Şekil Ek 1. Acid Yellow 151'in ozon oksidasyonu süresince renk giderimi (a,b-deneyin başlangıcı, c-90 dk ozonlama sonrası renk giderimi, d-150 dk ozonlama sonrası renk giderimi, e-180 dk ozonlama sonrası renk giderimi, f-270 dk ozonlama sonrası renk giderimi)

ÖZGEÇMİŞ

Meltem BAYRAM 1987 yılında Kırklareli’de doğdu. İlk ve orta öğrenimlerini Kırklareli’nin Demirköy ilçesinde tamamladı. 2001 yılında lise öğrenimini tamamlamak için ailesiyle birlikte Tekirdağ Çerkezköy’e taşındı. 2005 yılında Çerkezköy Pakize Narin Lisesi Yabancı Dil ağırlıklı programından okul birincisi derecesiyle mezun oldu. 2010 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği bölümünden bölüm dördüncüsü olarak mezun oldu. Aynı yılın sonunda Çerkezköy’de Setaş Kimya San. A.Ş.’de hammadde kalite kontrol analisti olarak işe başladı. Firmada devam eden çalışma sürecinde Ar-ge araştırmacısı ve proje yöneticisi olarak görev aldı. 2013 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Çalışma hayatı halen Setaş Kimya’da devam etmekte ve Ürün Güvenliği bölümünde uzman olarak görev almaktadır. Evli ve bir kız çocuğu vardır.