

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ARITILMIŞ  
ATIKSULARINDA RENK ve ÖNCELİKLİ  
KİRLİTİCİLERİN OZON TEKNOLOJİSİ  
İLE GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Elif Burcu BAHADIR**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Süreyya MERİÇ  
PAGANO**

**T.C.  
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ARITILMIŞ ATIKSULARINDA RENK ve ÖNCELİKLİ  
KİRLETİCİLERİN OZON TEKNOLOJİSİ İLE GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**ELİF BURCU BAHADIR**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO**

**TEKİRDAĞ-2012**

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO danışmanlığında, Elif Burcu BAHADIR tarafından hazırlanan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO *İmza :*

Üye : Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI *İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Günay YILDIZ TÖRE *İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU  
**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması

Elif Burcu BAHADIR

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

Tekstil endüstrisi atıksuları genel olarak üretim, hammadde, su kullanımı ve kullanılan teknolojiler yönünden farklılık gösterir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular yüksek konsantrasyonda organik ve inorganik kimyasallar ile oldukça kuvvetli renk ve kalıntı KOİ'ye sahiptirler. Tekstil endüstrisi atıksularından renk ve KOİ giderimi özellikle kullanılan boyalar, veya hazırlanan reçeteler üzerinde yürütülen çalışmalar ile yoğunluk kazanmıştır. Renk ve KOİ gideriminde yüksek verimliliği ile kimyasal oksidasyon prosesi olan ozonlama ile ileri oksidasyon teknikleri bu çalışmaların çok büyük bölümünü oluşturmaktadır. Ozon ile renk ve KOİ giderimi çalışmalarının çok az bir bölümü arıtılmış atıksular üzerinde olup öncelikli kirleticilerin de ayrıca irdelenmesini içermemektedirler. Bu konuda bölgemizde bir ilk oluşturmayı hedefleyen bu tez kapsamında, iki farklı tekstil endüstrisi arıtılmış atıksularında atıksularında ozon teknolojisi ile renk ve KOİ giderimi ile öncelikli kirleticilerin giderimi izlenmiştir. İlk atıksu kaynağı Dokunmuş Kumaş Endüstrisi Alt Kategorisinde yer alan bir denim yıkama fabrikası olup tesiste kimyasal ve biyolojik arıtma çıkışından 4 kez numune alınmıştır. Bu endüstride pH ayarı yapılmadan 0,96 mg/Ldk ozon debisi ile %37 KOİ giderimi ve %75 renk giderimi elde edilmiştir. İkinci atıksu kaynağı ise Sentetik Tekstil Terbiyesi alt kategorisine giren bir pamuk ve polyester boyama yapan tekstil fabrikası olup bu tesisten biyolojik arıtma girişi ve çıkışından farklı zamanlarda 3 kez numune alınmıştır. Bu endüstride atıksuların pH ayarı yapılmadan 10,8 mg/Ldk uygulanan ozon debisi ile %63,9 KOİ giderimi, %99 renk giderimi elde edilmiştir. Ayrıca tekstil endüstrisinde bulunan nonilfenol, nonilfenol etoksilat, oktilfenol ve oktilfenol etoksilat gibi öncelikli kirleticilerin oluşumu ve giderimi GC-MS analizi ile incelenmiştir. Ozonlama sonucu oluşan sülfat, nitrat, asetat, okzalit gibi iyonlar İyon kromatografisi (IC) ile ölçülmüştür. Ayrıca ozonlama süreci *Daphnia magna* toksisite testi ile irdelenmiş olup, atıksuya bağlı ozonlama öncesi ve sonrası toksisite belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tekstil endüstrisi, öncelikli kirleticiler, KOİ ve renk giderimi, ileri oksidasyon prosesleri, ozon, *Daphnia magna*

2012, 140 sayfa

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

An investigation on color, COD and priority pollutants removal with ozone technology in treated effluents from two textile industries

Elif Burcu BAHADIR

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Sureyya MERİÇ PAGANO

Textile industry is, in general, represented by high water usage and vary interms of Technologies, raw material used in the process. Wastewaters from textile industry with a high concentration of organic and inorganic chemicals have strong color and residual COD. Chemical oxidation, ozonation process techniques constitute a large propotion this studies conducted on textile wastewater to remove COD and color. This thesis aims to create a first in this manner with the scope of that the treated effluents of two textile industry effluents were submitted to ozonation to remove COD, color and priority pollutants. The first source of wastewater was a denim factory characterised in woven fabcic subcategory. Four samplings were performed in this factory from chemical and biological treatment units. The second factory was processing cotton and polyester dyeing subcategorized in synthetic textile finishing. Three samples were taken from pre- and after biological treatment of this factory. The samples were submitted to ozone recations without pH adjustment. A 0,96 mg/Ldk ozone dose proved a 37% of COD and a 75% colour removal for the first factory while a 10,8 mg/Ldk ozone flow rate proved 63,9 and 99% of COD and color removals, respectively for the second factory. In addition, priority pollutants such as nonylphenol, nonylphenol ethoxlate, octyl phenol and octyl phenol etoxylate were analysed by GC-MS analysis in raw and ozonated samples. Sulphate, nitrate, acetate and oxalate ions were measured using ion chromatography. Ozone dose was optimized on the based of colour and toxicity removal which was tested using *Daphnia magna*.

Key words: textile industry, priority pollutants, COD and color removal, advanced oxidation process, ozone, *Daphnia magna*

**2012, 140 pages**

## TEŞEKKÜR

Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans programından Lisans programı bilgi ve becerilerime almış olduğum katkılar yanında NKÜ BAP tarafından desteklenen ve benim Çevre Mühendisliği dalında uzmanlaşmamı sağlayan bu tez çalışması kapsamında Yüksek Lisans tezimi gerçekleştirmenin gururunu yaşamaktayım.

Tez çalışmam sırasında kıymetli görüşlerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO başta olmak üzere, beni Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans programına yönlendiren Doç. Dr. Mustafa Kemal SEZGİNTÜRK, yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Günay YILDIZ TÖRE ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Füsun EKMEKYAPAR, desteğini esirgemeyen Hayrabolu Ticaret Borsası Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Süreyya ÇİFTÇİOĞLU ve iş yükümü paylaşan değerli arkadaşım Burcu BAYDAR'a ve tüm çalışma arkadaşlarıma, hafta sonlarındaki çalışmalarında bana yardımcı olan Meryem YAŞAROĞLU ve Büşra İLHAN'a, iyon kromatografi analizlerinde destek olan Kırklareli Toprak Su Araştırma Enstitüsü Müdür Yardımcısı Dr. Mehmet Ali GÜRBÜZ ve çalışma arkadaşlarına ve ayrıca, bana gösterdikleri sonsuz destek için aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Elif Burcu BAHADIR

Tekirdağ-2012

## SİMGELER DİZİNİ

Askıda Katı Madde	AKM
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı	BOI
Toplam Organik Karbon	TOK
İleri Oksidasyon Prosesleri	AOPs
Total Kjeldahl Azotu	TKN
Ozon	O <sub>3</sub>
Dakika	dk
Litre	L
Miligram	mg
Milyonda bir kısım	ppm
Milyarda bir kısım	ppb
Ultraviyole	UV
Absorbans	A
İletkenlik Bandı	İB
Valens Bandı	VB
Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi	HPLC
İndüktif Eşleşmiş Plazma	ICP
Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi	GC-MS
Denim kimyasal arıtma çıkışı numune 1	DKN1
Denim kimyasal arıtma çıkışı numune 2	DKN2
Denim kimyasal arıtma çıkışı numune 3	DKN3
Denim kimyasal arıtma çıkışı numune 4	DKN4
Denim biyolojik arıtma çıkışı numune 1	DBN1
Denim biyolojik arıtma çıkışı numune 2	DBN2
Denim biyolojik arıtma çıkışı numune 3	DBN3
Denim biyolojik arıtma çıkışı numune 4	DBN4
Pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma öncesi numune 1	PÖN1
Pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma öncesi numune 2	PÖN2
Pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma öncesi numune 3	PÖN3
Pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma sonrası numune 1	PSN1
Pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma sonrası numune 2	PSN2
Pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma sonrası numune 3	PSN3

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
<b>1.0 GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi.....	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı.....	2
<b>2.0 KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>3</b>
2.1 Tekstil Endüstrisinin Tanımı.....	3
2.2 Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri.....	4
2.2.1 Haşılama.....	4
2.2.2 Yıkama ve Haşıl Giderme.....	5
2.2.3 Ağartma.....	5
2.2.4 Merserizasyon.....	6
2.2.5 Boyama.....	6
2.2.6 Apreleme.....	6
2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Karakteristikleri.....	6
2.3.1 Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları.....	6
2.3.2 Tekstil Endüstrisi Atıksu Karakteristikleri.....	7
2.3.2.1 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Bulunan Öncelikli Kirleticiler.....	10
2.4 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk Parametresi.....	13
2.4.1 Rengin Tanımı.....	13
2.4.2 Rengin Önemi.....	14
2.4.3 Renk Ölçüm Metotları.....	15
2.4.3.1 Görsel Karşılaştırma Metodu.....	16
2.4.3.2 Spektrofotometrik Metot.....	16
2.4.3.3 Tristumulus Filtre Metodu.....	17



2.4.3.4 Renklilik sayısı (RES).....	17
2.5 Tekstil Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	18
2.5.1 Boyar Maddelerin çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	21
2.5.1.1 Suda Çözünen Boyar Maddeler.....	21
2.5.1.2 Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler.....	21
2.5.2 Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	22
2.5.2.1 Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler.....	22
2.5.2.2 Asit Boyar Maddeler.....	23
2.5.2.3 Direk Boyar Maddeler.....	23
2.5.2.4 Mordan Boyar Maddeler.....	23
2.5.2.5 Reaktif Boyar Maddeler.....	24
2.5.2.6 Vat Boyar Maddeler.....	25
2.5.2.7 Dispers Boyar Maddeler.....	26
2.5.2.8 Sülfür Boyar Maddeler.....	26
2.5.2.9 Geliştirilmiş Boyar Maddeler.....	26
2.5.2.10 Anilin Siyahı.....	26
2.5.3 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	26
2.6 Tekstil Atıksularında Renk Giderimi ile İlgili Arıtma Teknolojileri.....	27
2.6.1 Fiziksel Arıtma Prosesleri.....	28
2.6.1.1 Membran Prosesler.....	28
2.6.2 Kimyasal Arıtma Prosesleri.....	29
2.6.2.1 Adsorpsiyon.....	29
2.6.2.2 Koagülasyon – Flokülasyon.....	30
2.6.3 Biyolojik Arıtma Prosesleri.....	34
2.6.4 Kimyasal Oksidasyon Prosesleri.....	36
2.6.4.1 Ozonlama.....	36
2.6.5 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	47
2.6.5.1 Fenton Prosesi.....	47
2.6.5.2 Katalitik Ozon Prosesi.....	49
2.6.5.3 UV Oksidasyon Prosesleri.....	49
2.6.5.4 Islak Hava Oksidasyonu ve Katalitik Hava Oksidasyonu.....	56
2.6.5.5 Ultrasonik Prosesler.....	57
2.6.5.6 Elektrokimyasal Prosesler.....	57
2.7 Tekstil Endüstrisi Atıksuları ile İlgili Mevzuat.....	60

2.8 Toksikite İzleme Yaklaşımı.....	62
<b>3.0 MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>64</b>
3.1 Materyal.....	64
3.1.1. Numune Alma Noktaları.....	64
3.1.1.1 Denim Yıkama Endüstrisi Numune Alma Noktaları.....	64
3.1.1.2 Pamuk ve Poliester Boyama Endüstrisi Numune Alma Noktaları.....	65
3.1.2 Numune Alma Programı.....	66
3.1.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	66
3.1.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	67
3.2 Yöntem.....	67
3.2.1 Atıksuların Karakterizasyonu.....	67
3.2.1.1 Amonyak Azotu ve Toplam Kjeldahl Azotu Tayini.....	67
3.2.2 Ozonlama.....	68
3.2.3 Ozonlama ara ve son ürünlerinin ölçümü.....	70
3.2.4 Ağır Metal Ölçümü.....	71
3.2.5 Renk Ölçümü.....	72
3.2.6 Toksikite Ölçümü.....	72
3.2.7 İstatiksel değerlendirme.....	73
<b>4.0 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>74</b>
4.1 Endüstrilerin genel atıksu karakterizasyonu.....	74
4.2 Kimyasal arıtılabilirlik sonuçları.....	75
4.2.1 Denim Yıkama Atıksu Ozonlama Sonuçları.....	75
4.2.2 Pamuklu ve Poliester Boyama Atıksu Ozonlama Sonuçları.....	86
4.3. Tartışma.....	92
<b>5.0 SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>98</b>
<b>6.0 KAYNAKLAR.....</b>	<b>100</b>
<b>EK 1.....</b>	<b>111</b>
<b>EK 2.....</b>	<b>114</b>
<b>EK 3.....</b>	<b>115</b>
<b>EK4.....</b>	<b>118</b>
<b>EK5.....</b>	<b>124</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>125</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirletici bileşenleri.....	7
Şekil 2.2 Nonilfenol yapısı.....	12
Şekil 2.3 Azo, antrakinon, vat boya yapıları.....	20
Şekil 2.4 Reaktif boyar maddelerin karakteristik yapısı.....	24
Şekil 2.5 İndigo boya yapısı.....	25
Şekil 2.6 Tekstil endüstrisinde kullanılan boya giderim teknikler.....	27
Şekil 2.7 Kullanılan prosese göre literatüre geçen boya giderim tekniklerinin kullanım yüzdeleri.....	28
Şekil 2.8 Kimyasal koagülantların etkilere göre karakterizasyonu.....	31
Şekil 2.9 Boyanın II elektronu ile polisakkaridin hidroksil iyonu arasındaki moleküler içi etkileşimi.....	33
Şekil 2.10 Guar gum ve arap zımkı ile boya etkileşimi.....	33
Şekil 2.11 Kitosan oluşumu ve boya etkileşimi.....	34
Şekil 2.12 Ksantum gum ile boya molekülü arasındaki mümkün etkileşimi.....	34
Şekil 2.13 Ozonun rezonans yapısı.....	36
Şekil 2.14 Ozon oksidasyon mekanizması.....	38
Şekil 2.15 TiO <sub>2</sub> 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi.....	54
Şekil 2.16 (a) Membran fotokatalitik reaktörün (MPR) şematik gösterimi (b) RB5 boyanın yapısı.....	56
Şekil 3.1 Denim yıkama fabrikası kimyasal çıkış.....	65
Şekil 3.2 Denim yıkama fabrikası biyolojik çıkış.....	65
Şekil 3.3 Deneylerde kullanılan Kjeldahl yakma ve distilasyon ünitesi.....	67
Şekil 3.4 Deney düzeneği.....	69
Şekil 3.5 Laboratuvarda mevcut ozon reaktörü.....	69
Şekil 3.6 Ozonlama reaktöründeki kabarcıkların görünümü.....	70

Şekil 3.7 Deneylerde kullanılan ICP ve İyon kromatografi cihazları.....	71
Şekil 3.8 Toksikite deneylerinin yürütülüşü.....	73
Şekil 3.9 <i>D. magna</i> yaşam reaktörleri.....	73
Şekil 4.1 DKN1 (Denim kimyasal arıtma çıkışı numune 1) ozon ile arıtım sonuçları (0,96 mg/L dk ozon dozu).....	76
Şekil 4.2 DKN1 transfer edilen ozon dozu (0,96 mg/L dk ozon dozu).....	76
Şekil 4.3 DKN1 absorbans giderimi (0,96 mg/L dk ozon dozu).....	76
Şekil 4.4 DBN1 (Denim biyolojik arıtma çıkışı numune 1) ozon ile arıtım sonuçları (0,96 mg/L dk ozon dozu).....	77
Şekil 4.5 DBN1 transfer edilen ozon dozu (0,96 mg/L dk ozon dozu).....	77
Şekil 4.6 DBN1 absorbans giderimi (0,96 mg/L dk ozon dozu).....	77
Şekil 4.7 DKN2 ve DBN2 ozon ile arıtım sonuçları (4,8 mg/Ldk).....	78
Şekil 4.8 DKN2 ve DBN2 ozon ile arıtım sonuçları (10,8 mg/Ldk).....	79
Şekil 4.9 DKN2 ve DBN2 transfer edilen ozon dozu (4,8 mg/Ldk).....	79
Şekil 4.10 DKN2 ve DBN2 transfer edilen ozon dozu (10,8 mg/Ldk).....	80
Şekil 4.11 DKN2 ve DBN2 absorbans giderimi (4,8 mg/Ldk).....	80
Şekil 4.12 DKN2 ve DBN2 absorbans giderimi (10,8 mg/Ldk).....	81
Şekil 4.13 DKN3 ozon ile arıtım sonuçları (0,96 mg/L dk ozon dozu).....	82
Şekil 4.14 DKN3 transfer edilen ozon dozu (0,96 mg/L dk ozon dozu).....	82
Şekil 4.15 DKN3 absorbans giderimi (0,96 mg/L dk ozon dozu).....	83
Şekil 4.16 DKN3 numunesi iyon kromatografi sonuçları.....	83
Şekil 4.17 DBN3 numunesi iyon kromatografi sonuçları.....	83
Şekil 4.18 DKN4 ozon ile arıtım sonuçları (4,8 mg/L dk ozon dozu).....	85
Şekil 4.19 DKN4 transfer edilen ozon dozu (4,8 mg/L dk ozon dozu).....	85
Şekil 4.20 DKN4 absorbans giderimi (4,8 mg/L dk ozon dozu).....	86
Şekil 4.21 PSN1(Pamuk ve poliester kimyasal arıtma sonrası numune 1) ozon ile arıtım sonuçları (10,8 mg/L dk ozon dozu).....	87

Şekil 4.22 PSN1 transfer edilen ozon dozu (10,8 mg/L dk ozon dozu).....	87
Şekil 4.23 PSN1 absorbans giderimi (10,8 mg/L dk ozon dozu).....	88
Şekil 4.24 PSN2 ozon ile arıtım sonuçları (10,8 mg/L dk ozon dozu).....	89
Şekil 4.25 PSN2 transfer edilen ozon dozu (10,8 mg/L dk ozon dozu).....	89
Şekil 4.26 PSN2 absorbans giderimi (10,8 mg/L dk ozon dozu).....	89
Şekil 4.27 PSN3 ozon ile arıtım sonuçları (10,8 mg/L dk ozon dozu).....	90
Şekil 4.28 PSN3 transfer edilen ozon dozu (10,8 mg/L dk ozon dozu).....	90
Şekil 4.29 PSN3 absorbans giderimi(10,8 mg/L dk ozon dozu).....	90
Şekil 4.30 PSN3 iyon kromatografi sonuçları (10,8 mg/L dk ozon dozu).....	91

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Tekstil endüstrisinde atıksu oluşturan işlemler.....	8
Çizelge 2.2 Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan kimyasallar.....	9
Çizelge 2.3 Nonilfenollerin kimyasal özellikleri.....	12
Çizelge 2.4 Adsorplanan ve yansıtılan dalga boylarına göre renk oluşumu.....	14
Çizelge 2.5 Tekstil boyar maddelerin uygulama alanlarına göre Sınıflandırılması.....	19
Çizelge 2.6 Çeşitli tipteki boyar maddelerin içerikleri.....	22
Çizelge 2.7 Kimyasal koagülantların performansı.....	32
Çizelge 2.8 Literatürde bulunan biyolojik arıtma proseslerine örnekler.....	35
Çizelge 2.9 Bağlı oksidasyon potansiyelleri.....	36
Çizelge 2.10 Ozonun suda çözünürlüğü.....	37
Çizelge 2.11 Ozonun diğer fiziksel özellikleri.....	37
Çizelge 2.12 Farklı tekstil endüstrisi atıksularının ozon oksidasyon ile renk giderimi çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar.....	42
Çizelge 2.13 Literatürde bulunan fenton proses uygulamalarından örnekler.....	49
Çizelge 2.14 Literatürde bulunan H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV proses uygulamaları örnekleri.....	53
Çizelge 2.15 Literatürde bulunan heterojen fotokimyasal oksidasyon proseslerine örnekler.....	55
Çizelge 2.16 Literatürde bulunan elektrooksidasyon uygulama örnekleri.....	58
Çizelge 2.17 Literatürde bulunan elektrokoagülasyon uygulama örnekleri.....	60
Çizelge 2.18 Tablo 10.2: Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş kumaş terbiyesi ve Benzerleri.....	61
Çizelge 2.19 Tablo 10.5: Sektör: Tekstil Sanayii (Örgü kumaş terbiyesi ve Benzerleri.....	61
Çizelge 2.20 Tablo 10.2: Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik tekstil terbiyesi ve Benzerleri.....	61
Çizelge 3.1 Deneyde kullanılan kimyasallar.....	66
Çizelge 3.2 Deneylerde kullanılan cihazlar.....	66

Çizelge 3.3 Atıksuların karakterizasyonu için ölçülen parametreler.....	68
Çizelge 4.1 Denim yıkama endüstrisi atıksu karakterizasyonu.....	74
Çizelge 4.2 Pamuk ve poliester boyama endüstrisi atıksularının karakterizasyonu.....	75
Çizelge 4.3 Deneyleerde kullanılan numunelere ait ozon ile oksidasyon koşulları.....	75
Çizelge 4.4 DKN3 ve DBN3 numunleri GC-MS sonuçları.....	83
Çizelge 4.5 DKN3 ve DBN3 numuneleri ağır metal ölçümleri.....	84
Çizelge 4.6 PSN3 numunesi GC-MS sonuçları.....	92
Çizelge 4.7 DSN3 ağır metal ölçümleri.....	92
Çizelge 4.8 Ozon ile Oksidasyon Sonuçları.....	93
Çizelge 4.9 Denim yıkama atıksu absorbans giderim hız sabitleri.....	95
Çizelge 4.10 Denim yıkama atıksu deşredasyon hız sabitleri.....	95
Çizelge 4.11 İngiliz Teknoloji Grubu tekrar kullanım limitleri.....	96
Çizelge 4.12 Pamuk ve poliester boyama atıksu absorbans giderim hız sabitleri.....	97
Çizelge 4.13 Pamuk ve poliester boyama atıksu deşredasyon sabitleri.....	97

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günümüzde dünyadaki hızlı nüfus artışı ve endüstriyel alandaki hızlı gelişmeler, doğanın asimile edebileceği miktarın çok üstünde atıksu oluşumuna neden olmaktadır. Bu atıksuların, deşarj edildikleri alıcı ortamlarda meydana getirdikleri kirlilik, alıcı ortamın üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuları genel olarak üretim, hammadde, su kullanımı ve kullanılan teknolojiler yönünden farklılıklar göstermektedir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular yüksek konsantrasyonda organik ve inorganik kimyasallar içerirler. Ayrıca oldukça kuvvetli renk ve kalıntı KOI ile karakterize edilirler. Her ne kadar dünyada üretilen boyaların miktarı ve sayısı tam olarak bilinmese de, 100000 den fazla boyanın var olduğu ve yılda yaklaşık  $7 \times 10^5$  ton boyar maddenin üretildiği bilinmektedir. Tekstil boyalarının biyolojik olarak ayrışmaya karşı dirençli olması tekstil atıksularından rengin giderilmesini daha da zor hale getirmiştir. Tekstil endüstrisinden deşarj edilen boyalı atıksular yeterli oranda bertaraf edilmediğinde çevre için tehlikeli olmaktadır. Oldukça renkli olan bu sular alıcı su ortamlarına deşarj edildikleri zaman alıcı ortamın oksijen kazanma kapasitesini düşürmekte, güneş ışığının geçişini keserek su içerisindeki biyolojik yaşamın durmasına sebep olmaktadır. Atıksu içerisindeki boyalardan kaynaklanan renkler çıplak gözle rahatlıkla görülebildiğinden estetik açıdan da problem yaratmaktadır.

Genelde boyalı atıksular koagülasyon, flokülasyon ve filtrasyonu izleyen konvensiyonel arıtma sistemleri ile arıtılabilmektedir. Fakat bu konvensiyonel prosesler oldukça büyük miktarda çamur oluşturmakta ve bu çamurun bertarafı da ayrı bir sorun haline gelmektedir. Diğer taraftan renk giderimi için aktif karbon üzerinde adsorpsiyon yöntemi etkili bir metot olarak gösterilmektedir. Fakat giriş renk seviyesi ve boyar maddenin yapısı aktif karbonun ömrünün çok kısa olmasına yol açmaktadır. Aktif karbonun rejenerasyonu verimsiz ve oldukça pahalıdır. Membran filtrasyonu gibi diğer arıtma metotları ise verimli olmasına karşın pahalıdır.

Son on yıl içerisinde fotokatalitik oksidasyon, ozonlama, ultrases ve fenton sistemi gibi birçok homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularından toksisite ve rengin gideriminde etkili bir şekilde kullanılmaktadır.  $O_3$ , UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$  gibi ileri oksidasyon prosesleri (AOPs) yeraltı suları ve endüstriyel atıksular içerisindeki organik maddelerin ayrıştırılmasında geniş bir alanda kullanılmaktadır.



Gelişmiş ülkelerin atıksuların kanalizasyona ve alıcı ortama deşarjında renk parametresine getirdiği sınırlamalar ile konvansiyonel parametrelerin limit değerlerinin de azaltılması, klasik arıtma sistemlerinin dışında yeni ve renk giderimi açısından etkili proseslerin araştırılması yolunu açmıştır.

Bu nedenle bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasına toksisite bazlı olarak yaklaşılmış renk parametresinin sadece estetik açıdan değil atıksu deşarj standartları içerisinde ekotoksikolojik bakımdan da değerlendirilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

## **1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı**

Bu çalışmanın amacı tekstil endüstrisi atıksularındaki renk ve nonilfenol, nonilfenol etoksilat, oktilfenol ve oktilfenol etoksilat gibi öncelikli kirleticilerin giderimini ozon teknolojisi sağlamaktır. Bu ereve de iki tekstil endüstrisi arıtılmış atıksularında proseste kullanılan tekstil boyları, yardımcı kimyasalların atıksuda oluşturdukları öncelikli kirleticilerin ve toksisite giderilmesinde ozon teknolojisinin yeri açıklanmaktadır.

Bu amaçlar doğrultusunda Bölüm 2’de genel olarak tekstil endüstrisinin özellikleri verildikten sonra tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler tanıtılmış ve tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en çok uygulanan arıtma teknikleri açıklanmıştır. Tekstil atıksularının arıtımı toksisite bazlı incelendiğinden toksisite izleme metodu da irdelenmiştir.

Bölüm 3’te deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde takip edilen aşamalar anlatılmıştır. Bu amaçla öncelikle incelenen tekstil fabrikalarının atıksuları hakkında bilgi verilmiş, ardından öncelikli kirletici ve renk giderilmesinde ozonlama tekniklerinin uygulanmasında takip edilecek materyal ve yöntem açıklanmıştır.

Bölüm 4’te incelenen endüstrilerin genel atıksu karakterizasyonu açıklandıktan sonra ozonlama ile renk ve öncelikli kirleticilerinin giderimi ve toksisite ölçümü sonuçları verilerek deney sonuçları yorumlanmıştır.

Bölüm 5’te elde edilen deney sonuçları birbiriyle karşılaştırılmalı olarak yorumlanmış ve çalışmanın sonunda elde edilen verilerin genel bir değerlendirmesi yapılmıştır.

Son olarak yapılan değerlendirmenin ışığında elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve ileride yapılabilecek çalışmalara ilişkin bir takım öneriler getirilmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Tekstil Endüstrisinin Tanımı

Tekstil endüstrisi doğal ve sentetik elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünlerini imal eden bir endüstri dalıdır. Tekstil endüstrisi doğal ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içerir (Göknil ve arkadaşları 1984).

Tekstil endüstrisinde hammadde olarak kullanılan elyaflar farklı uzunlukta flamanlar şeklindedir ve üç grupta incelenmektedir (Tünay ve arkadaşları 1996, Şahin 2006).

#### 1. Doğal elyaflar:

- Hayvansal kökenli elyaflar: Yün, ipek gibi protein elyaflardır.
- Bitkisel kökenli elyaflar: Pamuk, keten, jüt.

#### 2. Sentetik elyaflar

- Sentetik Polimerden Elde Edilen Elyaflar: Poliakrilonitril, poliamid, poliester, polipropilen, poliüreten-elestomer, polivinilklorür.
- Sentetik Olarak Üretilen inorganik Elyaf: Cam elyafı, karbondan ve metalden elde edilen elyaf.

#### 3. Yapay Elyaflar: Doğal elyaftan kimyasal proseslerin uygulanması sonucu elde edilen viskoz rayon, asetat rayon gibi elyaflardır.

Üretimde yer alan proses ve işlemler elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerdir. Yıkama, boyama, baskı gibi temel proseslere tekstil endüstrisinin bütün kollarında yer verilir. Ancak, kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak farklı üretim proseslerine de rastlanabilir. Yünlü ürünlere uygulanan karbonizleme ve dinkleme, pamuklu ürünlere uygulanan merserizasyon işlemleri farklı üretim prosesleri oluşturan uygulamalardır. Ayrıca farklı elyaflar için farklı kimyasal maddeler kullanıldığından endüstride yer alan proses ve işlemlerin en çok kullanılan elyaf türlerine göre ele alıp incelemek gereklidir.

Endüstriler, atıksu karakterizasyonu, tesis içi kontrol, proses farklılıktan gibi faktörler göz önüne alınarak bir sınıflandırmaya tabi tutulduğunda, arıtma sistemi seçiminde kolaylıklar sağlanacaktır. Arıtma kademelerinin belirlenmesinden sonra endüstrilerin sağlaması gereken standartlar oluşturulabilir. Bu yaklaşım, kirlenme bazlı alt kategorizasyonun amacını oluşturmaktadır.

Diğer bir yaklaşım şekli ise alt kategorizasyonun imalat proseslerine, kullanılan hammaddelere, son ürünlere, su kullanımına ve atık karakteristiklerindeki benzerliklere

dayandırılarak yapılmasıdır. Burada kullanılan alt kategorizasyon kirlilik bazlı olup, Tekstil Endüstrisinde bu amaçla on alt kategori kullanılmaktadır.

I. Yapağı Yıkama Alt Kategorisi

II. Yünlü Kumaş Son işlemler Alt Kategorisi

III. Az Su Kullanılan İşlemler Alt Kategorisi

IV. Dokunmuş Kumaş Son İşlemler Alt Kategorisi

V. Örgü Kumaş Son işlemler Alt Kategorisi

VI. Halı Üretimi Son işlemler Alt Kategorisi

VII. Stok ve Elyaf Son İşlemler Alt Kategorisi

VIII. Dokusuz Yüzeyle Kumaş Üretimi Alt Kategorisi

IX. Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi Alt Kategorisi

X. Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi Alt Kategorisi (Dikmen 1998; Göknil ve arkadaşları, 1984; Yapraklı 1997).

Tekstil atıksuları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. Temel kirletici parametreler BOI<sub>5</sub>, KOI, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Atıklar, kirlilik yoğunluğu ve hacim bakımından ekstrem değerler gösterir; ayrıca bazen toksik bileşikler de ihtiva edebilir. Atıksuyun miktar ve kalite özelliklerini belirleyen temel faktörler aşağıda sıralanmıştır ( Göknil 1984)

1. Üretilen elyafın cinsi,
2. Tüm tekstil prosesinin kapsayan temel işlemler,
3. Proseslerde kullanılan kimyasal maddeler,
4. Tesis iş kontrollerin uygulanma derecesi.

## **2.2 Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri**

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler, işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerler. Endüstride uygulanan ana işlemler; haşılama, haşıl sökme, ağartma, mersevizasyon, boyama, apreleme olmak üzere sınıflandırılabilirler (Birgül 2006).

### **2.2.1 Haşılama**

İnce kumaşların dokunması sırasında çok ince iplik kullanılır. Fakat bu incelikteki iplik, dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisi ile kopar. Bu tür durumlarda, nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanılarak kumaş geçici olarak sağlamlaştırılır. Bu işleme haşılama denir (EPA 1997, EPA 2000, Birgül 2006).

Haşıl maddesi dokuma sırasında meydana gelebilecek aşınma ve kopmaları önlemek için çözgü ipliklerine uygulanır. Böylece çeşitli mekanik zorlamalara karşı karşıya kalan lifler

birbirine daha iyi yapışarak, daha kapalı, daha sağlam bir hale gelir ve kayganlıklarının artması sağlanarak dokumada performans artırılır (Kanlıoğlu 2000).

Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, modifiye selülozlar ve sentetiklerdir. Sentetik ipliklerde haşıl maddesi olarak nişasta bileşikleri yerine polivinil alkol (PVA), karboksi metil selüloz ve poliakrilik asit gibi maddelerin kullanımı biyolojik oksijen ihtiyacını artırır. Ayrıca bu atıksuların kimyasal oksijen ihtiyacı ve askıda katı madde miktarı da yüksektir (Birgöl 2006).

### **2.2.2 Yıkama ve Haşıl Giderme**

Boyama ve apreleme kumaş hazırlamak için, haşılama operasyonundan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekir. Bu işlem, tekstil atıksularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık %50'sini oluşturur. Boyama ve apreleme için temiz kumaş hazırlamak amacıyla sodyum hidroksit, klor, silikatlar, sodyum bisülfid ve deterjanlar, nişastanın hidrolizi için asitler ve enzimler kullanılır. Uygulanan elyafın cinsine göre; kullanılacak kimyasal, suyun sıcaklığı ve temas süreleri değişir. Yıkama toplam atık yükünün %30 artmasına sebep olur. Boyama proseslerinden önce haşıl maddelerinin giderilmesi önemlidir. Aksi halde haşıl maddeleri boyanın elyafa nüfuz etmesini engeller veya boyanın rengini değiştirir (EPA 1999, EPA 2000, Birgöl 2006).

### **2.2.3 Ağartma**

Bu proste kullanılan kimyasallar, ipliklerin renginin ve pisliklerinin giderilmesi amacıyla kullanılır. Başlıca kullanılan ağartma maddeleri; güçlü oksitleyici maddeler olan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bu maddeler, aşırı şekilde bu proste giderilen pisliklerle birlikte çıktı olarak deşarj edilir. Bu ağartıcı maddelerden özellikle hidrojen peroksit pamuklu kumaşların ağartılmasında kullanılır. Peroksit su ve oksijene bozunur ve çözünmemiş katı parçalar ya da gözlenebilen artıklar bırakır. Peroksit ilavesi ile atık akımında oksijen miktarını artırır (EPA 1997, EPA 2000).

Ağartma prosesi üç adımda gerçekleştirilir;

1.Kumaş, ağartıcı maddeler, aktifleştirici katkı maddeleri, stabilizatör ve diğer gerekli kimyasallarla doyurulur.

2.Kumaşın yeterli sıcaklıkta yeterli süre ağartıcı ile teması sağlanır.

3.Kumaş yıkanır ve kurutulur (EPA 1997, Birgöl 2006 ).

Tekstil atıksularında toplam BOİ'nin yaklaşık %5'i ağartma prosesinden gelmektedir (EPA 1997).

#### **2.2.4 Merserizasyon**

Malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için pamuklu iplik veya kumaşların işlenmesi işlemidir. Pamuklu iplik düşük sıcaklıklarda (15°C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve daha sonra alkalinitesinin giderilmesi için çalkalanır. Kumaş ise bu proseste yıkanır ve sülfürik veya hidroklorik asit kullanımı ile nötralize edilir. Böylece çıkış suyunda aşırı deşarj önlenir. Bu işlem maddeye parlaklık kazandırmak için yapılır (Pekel 2009).

#### **2.2.5 Boyama**

Kumaş ve ipliğe gerekli renklerin verilmesi için bu proses kullanılır. Boyama işlemi birçok yolla ve yeni boyalar, yardımcı kimyasallar eklenerek yapılır. Boyama genelde sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen proseslerde daima bazı boya maddeleri boya eriyiğinde kalacak ve bunlar çıkış suyunda yer alacaktır. Bu proseste kullanılan ve ürüne karışmamış boyanın oranı %40 gibi yüksek bir orana sahip olabilir. Fakat bu oran proseste gerçekleştirilecek denemeler ve dikkatli uygulamalar ile %5 seviyelerine çekilebilir. Böylece hem maliyetten tasarruf sağlanır hem de çevresel etki azaltılabilir (Birgül 2006).

#### **2.2.6 Apreleme**

Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi apreleme olarak adlandırılır. Apreleme işlemi ile görünüş, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzsüzlük ve parlaklık gibi özelliklerin daha iyi olması sağlanır. Kullanılan maddeler; nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar içerir. Bu kimyasalların kullanımı ile aşınma kalitesi düzelir, su geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır (Pekel 2009).

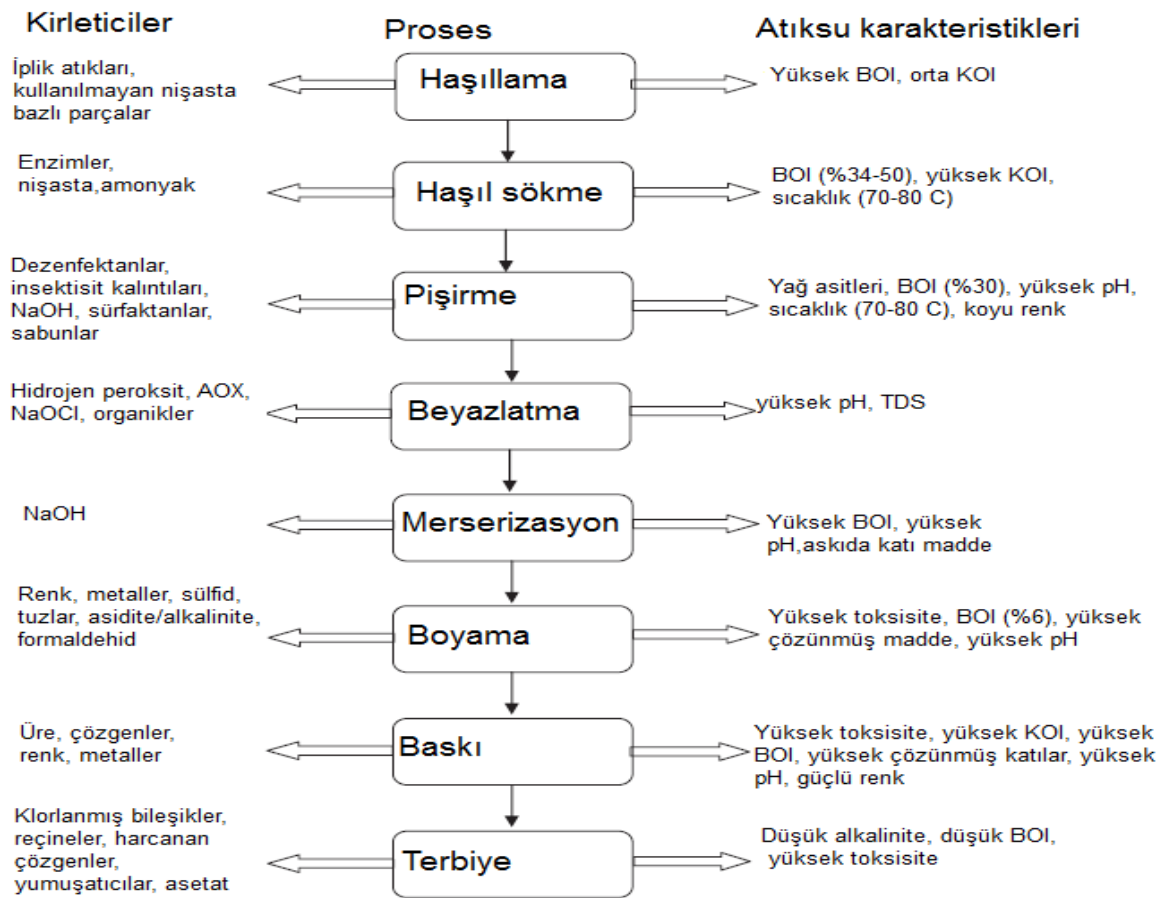
### **2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Karakteristikleri**

#### **2.3.1 Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları**

Tekstil terbiye endüstrisi biyolojik olarak parçalanabilen ya da parçalanamayan birçok bileşik kullanır. Atıksudaki yabancı maddelerin çoğu biyolojik olarak parçalanabilir olmamasına rağmen bazı durumlarda açık kanala deşarjlar, biyolojik ayrışma safhası boyunca kanalizasyon suyunun oksijen seviyesini, sağlıklı su kalitesi için gerekli değer altına düşürebilir ve suyun bozulmasına öncelikliük edebilir. Kimyasal madde ve suyun yoğun miktarda kullanımı, fazla miktarda ve çok kirli atıksuların oluşumuna neden olur. Dünya genelinde yılda 700000 ton boya üretildiği literatürde belirtilmiştir. Tekstil endüstrisi bir ton ürün başına tipik olarak 200-350 m<sup>3</sup> atıksu üretir, ortalama kirlilik her ton için 100 kg KOI olarak belirtilmiştir (Verma ve ark. 2012).

### 2.3.2 Tekstil Endüstrisi Atıksu Karakteristikleri

Tekstil endüstrisinde, haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, boyama, basma ve yıkama işlemleri sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmakta, bu nedenle oluşan atık suyun debisi de çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları içerdikleri çok çeşitli kimyasallardan ve özellikle boyarmaddelerden dolayı arıtılması zor olan endüstriyel atıksulardır. Değişik organik madde, ağır metal, çözülmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren, yüksek pH'larda ve 60-70 °C'a varan sıcaklıklarda dış ortama verilen bu sular birinci derecede arıtma ihtiyacı duyulan atıksulardır. Boyarmadde ve kumaşın türüne ve özelliklerine göre boyama esnasında çeşitli yardımcı maddelerin ilave edilmesi bu atıksuların arıtma işlemlerini daha da güçleştirmektedir. Çok çeşitli türde olan bu maddeler genelde uzun, birden fazla aromatik halka, birden fazla çift bağ ve 21 değişik fonksiyon grupları taşımaları nedeniyle biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, dayanıklı ve kalıcı çoğu zehirli kimyasal maddelerdir (Akın 2006). Şekil 2.3'te tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirletici bileşenleri belirtilmiştir.



Şekil 2.1 Tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirletici bileşenleri (Verma A K ve arkadaşları, 2012)

Tekstil atıksularında kirliliğe sebep olan prosesleri 4 ana gruba ayırabiliriz (Birgöl 2006).

- Ham materyalde bulunan safsızlıkları gidermek için yapılan prosesler,
- Renklendirme prosesleri,
- Buruşmazlık, yanmazlık gibi özellikleri kazandırmak için uygulanan prosesler,
- Kimyasal veya fiziksel özelliklerin değiştirilmesi prosesleri.

Ham madde ve üretim şemalarının çok fazla olması, tekstil endüstrisi atıksularının karakteristiklerinin tahmin edilmesini ve kirlenme kontrolü teknolojilerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. EPA (Enviromental Protection Agency) tekstil endüstrisinde atıksu oluşturan işlemleri Çizelge 2.1 belirlemiştir ( US EPA 1978).

**Çizelge 2.1** Tekstil endüstrisinde atıksu oluşturan işlemler ( US EPA 1978)

<b>Alt kategoriler</b>	<b>İşlemler</b>
Yapağı yıkama	Yıkama Durulama
Yünlü kumaş son işlemler	Boyama Ağartma Yıkama Durulama Karboniz ve yıkama Dinkleme ve yıkama
Az su kullanan işlemler	Haşılama
Dokunmuş kumaş son işlemler	Haşıl sökme Pişirme-yıkama Merzerizasyon-yıkama Ağartma-yıkama Boyama-yıkama Baskı Apre-ikmal
Örgü kumaş son işlemler	Yıkama Pişirme-ağartma Boyama Baskı Apre-ikmal
Halı üretimi son işlemler	Boyama ve baskı Kurutma Lateks kaplama
Stok ve elyaf son işlemler	Boyama Ağartma Merzerizasyon Yıkama
Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi	Yapıştırma
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	Durulamalar
Koza işleme ve doğal ipek üretimi	Pişirme İpek çekimi Serisin giderme Ağartma Boyama Yıkama Avivaj Şarj

Çizelge 2.2’de tekstil endüstrisi atıksularında bulunan kimyasallar, Çizelge 2.3’te tekstil endüstrisi işlemlerinden kaynaklanan kirleticiler gösterilmiştir.

**Çizelge 2.2** Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan kimyasallar (Sevimli 2000)

Tanımlama	Örnekler	Fonksiyon
Tuzlar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Soyum klorür</li> <li>• Sodyum sülfat</li> <li>• Magnezyum sülfat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boyanın elyafa geçirilmesi</li> <li>• Elyafın zeta potansiyelini nötralize etmek</li> <li>• Geciktirici</li> </ul>
Asitler (mineral)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidroklorik asit</li> <li>• Sülfürik asit</li> <li>• Fosforik asit</li> <li>• Borik asit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH kontrolü</li> <li>• Nötralizasyon</li> <li>• Reçine artıklarının temizlenmesi</li> <li>• Arta kalan boyalrın temizlenmesi</li> </ul>
Asitler (organik)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formik asit</li> <li>• Asetik asit</li> <li>• Oksalik asit</li> <li>• Sitrik asit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH kontrolü</li> <li>• Reçine küründe katalizör</li> </ul>
Alkaliler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kostik</li> <li>• Soda külü</li> <li>• Sodyum bikarbonat</li> <li>• Amonyak</li> <li>• Sodyum metasilikat</li> <li>• Potasyum ortosilikat</li> <li>• Sodyum pirofosfat</li> <li>• Boraks</li> <li>• Disodyum fosfat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH kontrolü</li> <li>• Reaktif boyalarla boyanan elyaflar için aktivatör</li> <li>• Nötralizasyon</li> <li>• Merserizasyon</li> </ul>
Tampon çözeltiler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Monosodyum fosfat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH kontrolü</li> </ul>
Ayraçlar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etildiamin tetraasetik asit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kompleks sertlik sağlama</li> <li>• Geciktirici</li> <li>• Boyanın elyafa uygulamasını düzenleme</li> </ul>
Disperse olan ve yüzey aktif maddeler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anyonik</li> <li>• Katyonik</li> <li>• Non-iyonik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dispers boyalar</li> <li>• Yumuşatıcılar</li> <li>• Boyanın elyafa uygulamasını düzenleme</li> </ul>
Oksidanlar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peroksit</li> <li>• Sodyum klorit</li> <li>• Sodyum hipoklorit</li> <li>• Perkarbonat</li> <li>• Perborat</li> <li>• Periyodat</li> <li>• Permanganat</li> <li>• Dikromat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arta kalan boyaların çıkarılması</li> </ul>
İndirgeyici	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sodyum hidrosülfid</li> <li>• Bisülfid</li> <li>• Tiyosülfat</li> <li>• Tiyöüre dioksit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vat ve sülfür boyaların çözündürülmesi</li> <li>• Arta kalan boyaların giderilmesi</li> </ul>
Taşıyıcılar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fenil fenoller</li> <li>• Klorlu benzenler</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absorbsiyonu artırıcı</li> </ul>
Ağır metaller	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bakır</li> <li>• Krom</li> <li>• Kobalt</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boyanın elyafa tutunmasını arttırmak</li> </ul>
Bükücü yağlar	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bükme prosesine ilave edilir</li> </ul>
Boyar maddeler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Çeşitli</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elyafı boyamak için</li> </ul>



### 2.3.2.1 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Bulunan Öncelikli Kirleticiler

Endokrin bozucu kimyasallar (EDC's) çevresel kirleticilerin belli kategorisi ve kimyasal doğaları tanımlanmamış maddelerin bir sınıfıdır, çevrede sürekli olarak bulunurlar ve endokrin sistem fonksiyonunu engeller. EDC'lerin ana grubuna ksenoestrogenler denir, bunlar insan vücudunda estrogenik etkileri ortaya koyar. Bunlar doğal ve sentetik steroid-estrogenleri içerir, estrogen reseptör ile etkileşebilir ve canlı sistemde negatif etkileri ortaya çıkarır; tekrar üretilebilir, neurojenik ve immunolojik fonksiyon ve kanser gibi çeşitli problemlere neden olur. Bu sebeplerden dolayı bu çevresel endokrin bozucuların gözlenmesi çok önemlidir. Bu ksenoestrogenlerin tespiti için metotlar gaz kromatografi ile birleştirilmiş (GC/MS), sıvı kromatografi ile elektrokimyasal tespit (LC/ED) ve gaz kromatografi ile birleştirilmiş kütle spektrometri (GC/MS), sıvı kromatografi ile birleştirilmiş kütle spektrometri (LC/MS). Bu metotlar çok duyarlı ve spesifik olmasına rağmen oldukça komplike, pahalı ve yerinde ölçümler için kullanışsızdır. Ksenoestrogenlerin yaygın çeşidi ile kompleks yapısal çeşitliliği yeni teknolojiler gerektirir, bu kimyasalların yaygın sınırdaki gözlenmesine uygundur.

Bazı bilinen EDClere selüler toksisiteye neden olur; DNA hasarı, protein hasarı, oksidatif hasar ve yağ asidi sınırlaması yüzünden membran hasarına neden olur. İnsanlarda, estrogenik etkilere ilave bu etkiler. Bisfenol A replikasyon sırasında DNA hasarına, nonilfenol hücresel membran içinde ayrılmadan sonra solunumu engeller. Benzer olarak, tributilin yüksek lipofiliktir ve protonfor hücresel membranda ayrılır ve solunumu engeller (Mozaz ve ark. 2006).

Bisfenol A, iki fenol ve polikarbonat moleküllerinin birleşmesiyle elde edilen bir tür organik bileşiktir. Özellikle plastik, naylon, poliester ve PVC gibi organik maddelerin üretilmesinde kullanılır. Literatürde birçok çalışmada bisfenol A'nın çoğalmayı indüklediği ve insan meme kanser MCF-7 hücrelerinin progesteron reseptörlerinin sentezini indükler. Esterojen reseptörlerden estradiol ayrılır, karaciğer hücrelerinde vitellogenin sentezini indükler ve rekombinant maya hücrelerinin transkripsiyonuna neden olur.

Bisfenol A sıklıkla sucul ortama endüstriyel deşarjlardan, deponi sahası sızıntı suyundan salınır. Konsantrasyon aralığı bölgesel değişimle birlikte, ppb düzeyini doğal sularda aşmaz, fakat endüstriyel atıksularda daha yüksek seviyede bulunurlar(Gültekin ve İnce 2007).

Ftalik asidin monohidrik alkoller ile yaptığı diesterlere Ftalatlar denir. 1900'lerin başında dietilftalat (DEP) ve dibütilftalat (DBP) üretilmeye başlanmıştır. DEP ısı tranfer yağı olarak, DBP ise patlayıcıların higroskopisitesini azaltmak amacıyla kullanılmıştır. Polivinil

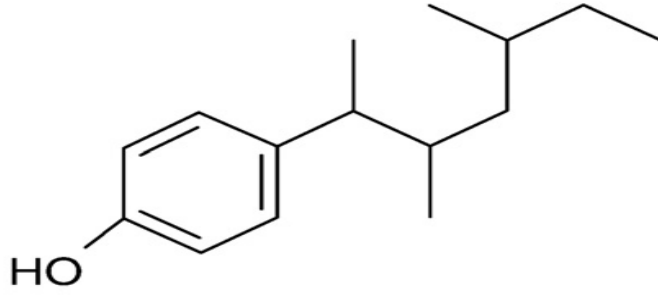
klorür (PVC) reçineler ve selüloz film kaplama olarak sık kullanılan kimyasal sınıftır. Çok az oranda kozmatiklerde, böcek kovucularda kullanılırlar. Dünya genelinde 60 farklı ftalat üretilir ve çeşitli amaçlarda tüketilir. En çok üretilen ve tüketilen ise 2-hexil ftalattır, başlıca PVC gibi plastik materyalin teknik özelliklerini geliştirmekte ve az oranda kozmetik, yapıştırıcılar, boyalar ve diğer günlük kullanılan kimyasallarda bulunur.

Ftalatlar, üretim ve kullanım sırasında kolaylıkla doğaya transfer edilir. Genellikle nonkovalent olarak bağlandığından esnektirler. Kısa zincirli ftalatlar, dimetil ftalat (DM) ve dietilftalat (DEP) yüzeysel sularda sık tespit edilmiştir (Gültekin ve İnce 2007) .

Alkilfenol etoksilatlar (APEOs), iyonik olmayan sürfaktantlardır ve sıklıkla endüstriyel proseslerde kullanılır. Nonilfenol etoksilatlar (NPEOs) ve oktilfenol etoksilatlar (OPEOs) en önemli sınıflarıdır. Bunlar ve bunların transformasyon ürünleri nonilfenol ve oktilfenoller tekstil endüstrisi atıksularında tespit edilmiştir (Rosales ve ark 2007, Berryman ve ark 2004).

Nonilfenoller, toksik ksenobiyotik bileşiklerdir ve çok sayıdaki canlıda hormonal sınıfı engelleyerek endokrin bozucu olarak sınıflandırılır. Nonilfenol etoksilatlarından orjinlenirler. Su çerçevesi Direktifi (Direktif 2000/60/EC, 2000) ve Avrupa 3. Çamur Taslak Çalışma Bildirisine göre öncelikli kirletici listesindedir (Soares ve ark. 2008) Ülkemizde Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü tarafından yayınlanan Ulusal Su Kalitesi Yönetim Strateji Belgesinde (2012-2023) öncelikli kirleticiler, mikro kirleticiler biyolojik kalite elementleri ile ilgili düzenli izleme neticeleri yer almadığı belirtilmektedir. Ayrıca, 76/464/EC Sayılı Tehlikeli Maddeler Direktifi (TMD) ve kardeş direktifleri ile birlikte yeniden düzenlemiş halleri olan 2006/11/EEC sayılı direktife ilave olarak, 2008/105/EC sayılı Çevresel Kalite Standardı (ÇKS) Direktifi Avrupa Birliği tarafından yayımlanmıştır. Söz konusu direktif, su kaynaklarının daha etkin bir şekilde korunabilmesi için deşarj standardı yerine sadece alıcı ortam bazlı deşarj standartlarına geçişi esas almaktadır. Bu direktifte 33 adet Öncelikli Madde için alıcı ortam standartları, diğer bir ifadeyle Çevresel Kalite Standartları (ÇKS) verilmiştir. Bu itibarla; Ülkemizde bir an önce 33 adet Öncelikli Madde Dışındaki Tehlikeli Maddeler için ÇKS'lerin belirlenmesi, sanayiden kaynaklı deşarjların lisanslandırılması için yalnız deşarj standardı yerine, ÇKS bazlı deşarj standardı uygulamasına geçilmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu kapsamda, "Tehlikeli Madde Kirliliğinin Kontrolü" konulu ulusal bir proje, Aralık 2011'de başlatılmış olup; Aralık 2013'te neticelendirilecektir

Nonil fenol, fenol halkası ve para pozisyonda 9 karbonlu zincirden oluşur. Şekil 2.2'de nonilfenolün yapısı ve Çizelge 2.3'te kimyasal özellikleri verilmiştir (Soares ve ark. 2008).



**Şekil 2.2** Nonil fenolün yapısı

**Çizelge 2.3** Nonilfenolün kimyasal özellikleri (Soares ve ark. 2008)

<b>Moleküler formül</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O</b>
Moleküler ağırlık	220,34 g/mol
25 °C'de yoğunluk	0,952 g/cm <sup>3</sup>
Sudaki çözünürlük	4,9 mg/l
Organik çözügede çözünürlük	Çoğu organik çözügede çözünür
pKa	10,28
Dağılım katsayısı (log K <sub>ow</sub> )	4,48
25 °C'de buhar basıncı	2,07.10 <sup>-2</sup>

Nonilfenoller, meme tümör hücrelerinin çoğalmasında tetikleyici rol oynar. Nonilfenol doğal hormon 17β-östradiol olarak davranır ve doğal östrojen ile reseptörün ilgili yerine bağlanmasında yarışır.

Nonilfenollerin giderimi aktif karbon filtreler, UV uygulaması ve ozonlama ile gerçekleştirilmiştir (Soares ve ark 2008). Bertanza ve ark (2011), kentsel atıksularında bulunan 4-nonilfenol (NP), 4-nonilfenol monoetoksilat (NP1EO), 4-nonilfenol dietoksilat (NP2EO) ve Bisfenol A gibi hedef endokrin bozucu bileşiklerin giderimini incelemiştir. Giderimleri için konvansiyonel aktif çamur sistemi ve membran biyoreaktör, ileri arıtım için ozon ile oksidasyon yöntemi kullanmışlardır. Yapılan bu çalışmada 8 mg/L ozon dozunda 80 dk ozonlama ve 11 mg/L ozon dozunda 27 dk ozonlama ile %90 giderim verimi sağlanmıştır. Pothitou ve Voutsas (2008), tekstil ve deri endüstrisi atıksularında 4-nonilfenol ve mono- ve dietoksilat türevleri, oktil fenol ve mono- ve dietoksilat türevleri, Bisfenol A, triklorosan gibi endokrin bozucu bileşikler tespit etmişler ve giderim verimlerini %66-97 olarak belirtmişlerdir.

Deponi sahası ve tekstil atıksularında GC-MS kullanarak nonilfenol, bis(2-etilheksil)ftalat, dibutil ve dietil ftalatlar gibi öncül kirleticileri tespit edildiği literatürde belirtilmiştir (Gomes ve ark. 2003).

Avilaja ve arkadaşları (2009), endüstriyel ve evsel atıksuların birlikte arıtıldığı atıksu arıtma tesislerinin giriş ve çıkışında ftalatlar, alkilfenoller, bisfenol A, poliaromatik hidrokarbonlar, poliklorlu bifeniller (PCBs) tespit etmişler ve bunların giderimini araştırmışlar. Alkilfenol, ftalat ve PAHlar 0,01-698 µg/L konsantrasyonlarında tespit edilmiştir. Bunların, birincil ve ikincil arıtma sırasında % 64-92 oranında giderildiği belirtilmiştir. Ancak, alkilfenoller, ftalatlar, bisfenol A ve iz miktarda PAHlar denize deşarj edilmiştir.

Castillo ve Barcelo (1997), endokrin bozucu etkiye sahip 4,4-(metiletilen)bisfenol, bis(1-metiletil)fenol, klorofenol türevleri, ftalatlar, fosfat türevleri gibi bileşikler endüstriyel atıksularda GC-MS ile tespit edebileceğini raporlamışlar.

Barnabe ve arkadaşları (2009), değeri yüksek ürünlerin (örneğin; biyopestisitler, mikrobiyal inokulantlar, endüstriyel enzimler) ham ve arıtılmış atıksu çamurlarından üretilmesi konusunda inceledikleri yayınında atıksularda di-2-etil-heksilftalat, bisfenol A, nonilfenoller ve nonilfenol etoksilatlar, PAHlar, poliklorlu bifeniller, poliklorlanmış dibenzodioksinler bulunduğunu belirmişler.

## **2.4 Tekstil Atıksularında Renk Parametresi**

Elyaf ve kumaşı renklendirmek için kullanılan maddeler boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Boyarmaddeler organik yapıda olup, çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmekte ve cismin yüzey yapısını değiştirerek rengi oluşturmaktadırlar (Şahin 2006).

### **2.4.1 Rengin tanımı**

Renk organik bileşiğin yapısında yer alan ve 'kromofor grup' adı verilen grupların özelliklerine bağlı olarak görünür ışığın belli dalga boyundaki kısımlarını yutması ve geri kalan dalga boylarını yansıtması sonucunda göz tarafından karakteristik renkte görülmesi şeklinde tanımlanabilir. Kromofor grupların görünür ışığı oluşturan dalga boylarında yuttuğu kısımlara 'absorblanan renk', yansıttığı kısımlara ise 'komplementer renk' adları verilir. Örnek olarak kromofor gruplar sadece sarı – yeşil renge karşı gelen ışınlar için dalga boyunu absorblarsa, diğer renklere karşı gelen dalga boylarını yansıtacağından menekşe renkli olarak görünür. Çizelge 2.4'te absorblanan dalga boylarına göre yansıtılan (komplementer) renkler verilmiştir (Sevimli 2000).

**Çizelge 2.4** Adsorblanan ve yansıtılan dalga boylarına göre renk oluşumu (Sevimli 2000)

<i>Dalga Boyu (nm)</i>	<i>Adsorbe Edilen Renk</i>	<i>Komplemeter Renk</i>
400-435	Menekşe	Sarı-yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil-mavi	Oranj
490-500	Mavi-yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Mor
560-580	Sarı-yeşil	Menekşe
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Oranj	Yeşil-mavi
605-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

Işık absorpsiyonu için molekülde doymamışlık şarttır. Absorpsiyonun tarifi için maddenin belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonunun maksimum şiddeti verilir. 2500 – 10000 Å<sup>0</sup> seçimli absorpsiyon yapan gruplara daha önce de belirtildiği gibi ‘kromofor gruplar’ denir. Üzerinde kromofor bir grup taşıyan bileşiğe ise ‘kromojen’ adı verilir. Kromofor grupları, nitro (R.NO<sub>2</sub>), nitrozo (-N<sub>2</sub>O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur.

Organik bir bileşiğin boyar madde olması için molekülde kromofordan başka oksokrom amino (-NH<sub>2</sub>), yer değiştiren amino (NHR, -NR<sub>2</sub>), hidroksil (-OH), metoksil (-OCH<sub>3</sub>), sülfonik (SO<sub>3</sub>H) ve karboksil (COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Asidik boyar maddelerin oksokrom grupları genellikle fenol hidroksili, bazik boyar maddelerin oksokromları ise -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, NHR gibi bazik gruplardır. Oksokromlar renkli organik bir bileşiğe iki sebeple boyar madde özelliği kazandırır;

1. Oksokrom gruplar elektron kaynağı olup ortaklanmamış elektron çift veya çiftleri içerir. Bu elektron çiftleri molekülün hem daha uzun dalga boyların absorplanmasını (rengin yoğunluğunun artışı) ve hem de az konsantrasyonda daha çok absorpsiyon yapmasını (rengin şiddetinin artışı) sağlar.
2. Oksokrom gruplar mordan boyar maddelerin kumaşla birleşmesini sağlar (Sevimli 2000).

#### **2.4.2 Rengin Önemi**

Tekstil mamullerinde renklendirme ticari başarı için anahtar faktördür. Bunun yanında mamul üzerindeki rengin yıkama, ışık, kuru temizleme ter v.b. dış faktörlere dayanımının, yani haslıklarının, yüksek olması amacıyla boyarmadde yapılarında yapılan modifikasyonlar bu boyarmaddelerin geleneksel atık su arıtım sistemlerine karşı da dayanım göstermelerine neden olmuştur.

Artan çevresel duyarlılık ile birlikte atıksu arıtımında atık suyun renginin de azaltılması üzerine bir görüş oluşmuştur. Atıksuda kalan boyarmadde düşük bir toksisite göstermektedir. Bu nedenle yasal anlamda atıksulara uygulanan renk limitleri toksisite

kaygılarından değil estetik kaygılardan doğmuştur. Bununla birlikte atıksudan nehirlere geçen rengin günışığını absorblaması ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır (Eren ve Anış 2006).

### 2.4.3 Renk Ölçüm Metotları

Renk ölçümü yapılmadan önce numunenin bulanıklığı giderilmelidir (ISO 7887). Bulanıklık giderilirken dikkat edilmesi gereken nokta rengin korunmasıdır. Bulanıklığın giderilmesi için filtrasyon ve santrifüj yöntemleri kullanılmaktadır. Filtrasyon ile bulanıklığın giderilmesi bazı durumlarda gerçek rengin de giderilmesini sağlar. Santrifüj yönteminde ise; santrifüj hızına, numunenin miktarına ve özelliğine bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilebilir.

Sularda renk tayini, görsel karşılaştırma metodu ile ve spektrofotometre, kolorimetre gibi renk ölçme cihazları yardımıyla enstrümental olarak gerçekleştirilir. Görsel karşılaştırma metodu içme suyunda renk tayini için uygun bir yöntemdir. Fakat endüstriyel atıksularda bu yöntem kullanılmaz. Endüstriyel atıksularda renk, renk ölçme cihazları yardımıyla tayin edilir

Amerikan Standart Metot 2120'ye göre ölçülen ADMI değeri (Hsu ve ark. 1998, Hsu ve ark. 2001), görünür bölgede oluşan absorbans eğrisinin altında kalan alanın hesaplandığı IUA değeri (Strickland ve Perkins 1995, Wu ve Wang 2001, Ciardelli ve Ranieri 2001) ve Alman atık su standartlarında belirtilen dalga boyları olan 436-525-620 nm'lerde yapılan absorbans ölçümleri (Alaton ve ark. 2002, Selçuk 2005) rengin tanımlanmasında kullanılabilse de en yaygın kullanılan metot ozonlanan çözeltilerin maksimum absorbans dalga boyunun tespit edilerek bu dalga boyundaki değişimin gözlenmesidir (Muthukumar ve Selvakumar 2004, Szpyrkowicz ve ark. 2001, Sevimli ve Sarıkaya 2002, Arslan ve Balcıoğlu 2000, Neamtu ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2004, Oğuz ve ark. 2005, Konsowa 2003, Koch ve ark. 2002, Ciardelli ve Ranieri 2001). Renk ölçümünde filtreleme yapılıp yapılmaması konusunda da farklı uygulamalar vardır. Filtreleme yapmadan doğrudan ölçüm yapılabildiği gibi (Szpyrkowicz ve ark. 2001) ozonlanmış atıksuyu gözenek çapı 0,45 µm (O'Neill ve ark. 1999, Sevimli ve Sarıkaya 2002, Neamtu ve ark. 2004, Selçuk 2005) ya da 0,1 µm (Zhang ve ark 2004) olan filtrelerden geçirdikten sonra renk ölçümü yapılabilmektedir.

Atık su rengine yönelik olarak gelişmiş ülkelerde sınırlamalar vardır. Almanya'da Federal Çevre Bakanlığının 2001 tarihli atık su yönetmeliğinde renk için sarı-kırmızı ve mavi renk bölgeleri olarak 436-525-620 nm'de sırasıyla 7-5-3 m<sup>-1</sup> spektral absorpsiyon limitleri getirilmiştir. (www.umweltdaten.de) İngiltere'de ise 400-700 nm arasında 50 nm aralıklarla limit değerler konulmuştur ve bu değerler bölgeler göre değişmektedir. İngiltere Çevre Bürosu tipik değerler olarak 400 nm'den itibaren her 50 nm için sırasıyla 0.115-0.085-0.065-

0.055-0.040-0.028-0.013 değerlerini vermiş olsa da boyahanelerin yoğun olduğu bölgelerdeki atık su arıtım işletmeleri tarafından daha düşük değerler (bu değerlerin yarısı hatta daha düşük) ilan edilmiştir. Aslında boşaltım yapılacak suyun özelliğine göre limitler değişebilmektedir

#### **2.4.3.1 Görsel Karşılaştırma Metodu**

Bu yöntemde renk, bilinen konsantrasyonlardaki renkli standart zltilelerle numunenin karşılaştırılması vasıtasıyla tespit edilir. Karşılaştırma işlemi özel olarak yapılmış ve uygun bir şekilde kalibre edilmiş renkli cam disklerle yapılır.

Platin-Kobalt metodu standart bir metottur. 1 mg/L platin ile üretilen renk, standart renk birimi olarak kabul edilir. lmlerde 500 mg/L platin içeren  $K_2PtCl_6$ 'dan stok zlti hazırlanır. Uygun tonu sağlamak için kobalt klorür eklenir. Stok zltinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları bu zlti seyreltilerek hazırlanır. Standart zltiler, "Nessler Tüpleri" olarak adlandırılan camdan yapılmış renk karşılaştırma tüplerine konur. 0'dan 70'e kadar olan tonlarda çalışılır. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölüm numunenin destile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçlar seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır.

Platin-kobalt metodu, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölümlerinde kullanılır. Aşını renkli ve endüstriyel atıksular için uygulanabilir değildir. Ayrıca bu yöntemde evre kirletici metaller kullanıldığı için özellikle Avrupa Birliği lkelerinde Hazen yöntemi terk edilmektedir. Bu amaçla RES (Renklilik Sayısı) parametresi önerilmiştir (Gnder 2004).

31.12.2004 - 25687 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne (SKKY) 24.04.2011 tarihinde 227914 sayılı Resmi Gazetede alıcı ortamlarda renk kirliliği ile ilgili düzenleme ile tekstil endüstrisi atıksuları alıcı ortam deşarj standartlarına Hazen (Pt-Co) renk ölüm yöntemi ile 2 saatlik kompozit numune için 280 Pt – Co, 24 saatlik kompozit numune için 260 Pt – Co lm değerleri eklenmiştir. Ancak, Ergene deşarj limitleri 2 saatlik kompozit numune için 120 Pt – Co, 24 saatlik kompozit numune için 110 Pt – Co lm değerleridir (SKKY 2011).

#### **2.4.3.2 Spektrofotometrik Metot**

Filtre edilmiş numunenin rengi, numuneyi izlerken algılanan rengin tarif edildiği terimlerle ifade edilir. Renk (kırmızı, yeşil, sarı), "baskın dalga boyu" terimi ile, parlaklık derecesi "lminans" terimi ile, doğunluğu ise "saflık" terimi ile ifade edilir. Bu değerler en uygun şekilde, filtre edilmiş numunenin ışık geçirgenliği karakteristiklerinden spektrofotometre yardımı ile tespit edilir.

Bu metot içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir (Şengül ve Müezzinoğlu 1997).

#### **2.4.3.3 Tristumulus Filtre Metodu**

Bu metot su ve atıksu analizlerinde ADMI (American Dye Manufacturer Institute) Amerikan Boya Üreticileri Enstitüsü tarafından standart metot olarak kullanılmaktadır (Standart Metotlar 1998).

Filtre fotometresi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış 3 adet Tristumulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk datası oluşturmak için kullanılır (Şengül ve Müezzinoğlu 1997).

Çözelti vasıtasıyla her üç filtre için tristumulus ışık iletkenliği oranı tespit edilir. İletkenlik değerleri daha sonra trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür. Bu metot, içme sularına yüzeysel sulara, içme sularına, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir. Bazı durumlar dışında bu metodun spektrofotometrik metoda yakın değerleri vardır.

#### **2.4.3.4 Renklilik Sayısı (RES)**

1994 yılında yayınlanan Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atıksuların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Burada söz konusu olan, numunenin 0.45 µm membran filtreden süzülmesinden sonra ölçülen “gerçek renk” tir.

Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek maksimum absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir. Renk gideriminin bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle de kantitatif olarak belirlenir. Endüstriyel atıksuların rengini 1994 yılında yayınlanan Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir. Bu dalga boyları ve getirilen sınır değerleri aşağıda verilmiştir:

$$\lambda (1) = 436 \text{ nm}: 7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda (2) = 525 \text{ nm}: 5 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda (3) = 620 \text{ nm}: 3 \text{ m}^{-1}$$

$\lambda=436 \text{ nm}$ 'de ölçüm zorunludur.  $\lambda (2)$  ve  $\lambda (3)$  dalga boylarında ise belirlenen değerlerde çok az sapmalar olabilir. Ölçümden önce çözünmemiş maddelerin girişimini önlemek için su numunesi filtre edilmelidir (<http://cevre.erciyes.edu.tr/>).



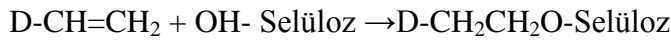
## 2.5 Tekstil Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyalar birinci bileşen olarak boyarmaddeleri ve ikinci bileşen olarak bağlayıcıları içerirler. Boyarmadde pigmentleri dekoratif ve koruyucu özelliklere sahiptirler, buna karşılık bağlayıcılar (reçine veya polimerler) pigment taneciklerini birlikte tutmaya ve bunları yüzeye bağlamaya yararlar.

Boyar maddelerin sınıflandırılması; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanım yerleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak yapılır.

Boyar maddelerin her biri kendi renk indeks numarasına göre sınıflandırılmaktadır. Shore (1990)'a göre renk indeksi içerisindeki boya ve pigmentlerin birçoğu kendi kimyasal yapısına göre, 25 adet yapı sınıfından biri içerisinde yer almaktadır. Azo boyalar en geniş sınıfı oluşturmaktadır ve kendi içerisinde 4 alt sınıfa ayrılmaktadır. Bu alt sınıfların belirlenmesi azo boyaların molekül yapılarına göre gerçekleştirilmektedir. Boyanın yapısına ait rengin derinliği, yapısı içerisinde bulunan kromofordan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, görünür ışığın ve UV radyasyonunun elektron transferi etkilerinin çeşitli dalga boylarında boya yapısına olan etkileri araştırılmıştır. Böylece boya moleküllerinin ışık emme özellikleri incelenmiştir.

Reaktif boyalar substrat ile kovalent boya-substrat bağı reaksiyonunu meydana getirmektedirler. Bu esnada selüloz gibi substrat maddeleri kullanılmaktadır.



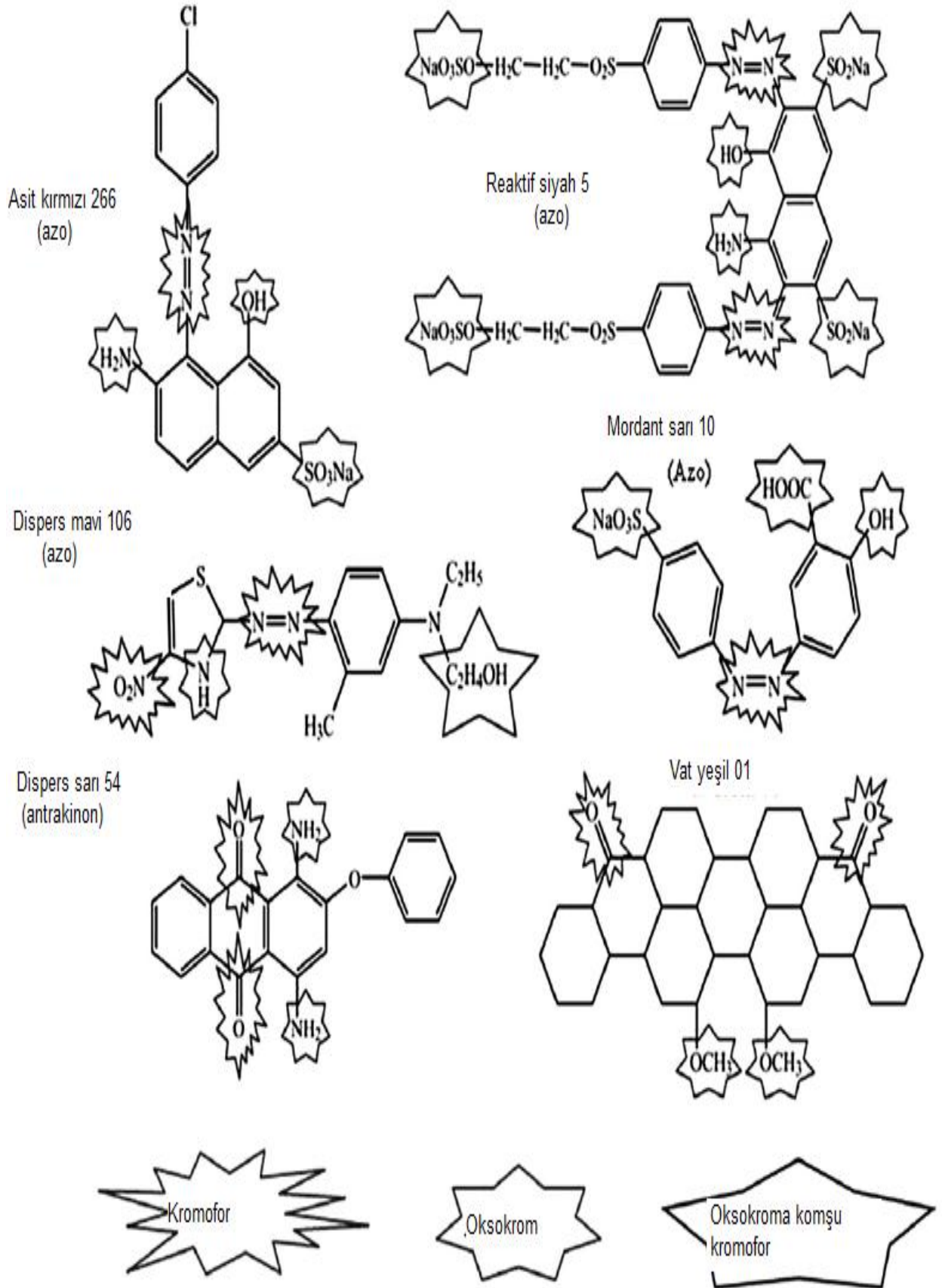
Burada D=reaktif boya yapısı

Liflerin üzerine bağlanan boyalar, boyanın özelliğine göre değişik bağlanma hızına ve değişik bağ yeteneğine sahiptirler. Reaktif boyalar su içerisinde kolay çözünebilir olup, bunun yanında kolayda adsorblanabilir (Birgül 2006).

Boyar maddeler kendi içerisinde çözünürlüklerine göre ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Bu her iki sınıfta kendi içerisinde alt gruplara ayrılmaktadır. Çizelge 2.5'te Tekstil boyar maddelerin uygulama alanlarına göre sınıflandırılması gösterilmiştir (Turhan 2006).

**Çizelge 2.5** Tekstil boyar maddelerin uygulama alanlarına göre sınıflandırılması (Turhan 2006).

<b>Sınıf</b>	<b>Uygulandığı elyaf sınıfı</b>	<b>Uygulama metodu ve özellikleri</b>	<b>Kimyasal sınıfı</b>
Bazik	Modifiye naylon, poliester	-renkli kısmı kation olarak bulunduğu için kationik boyarmadde olarak da adlandırılır. -elyafın anyonik gruplarına iyonik bağlarla bağlanarak tuz oluşturur.	siyanin, azo, azin ksanten, oksazin, antrokinon
Asit	Modifiye naylon, poliester	-organik asitlerin tuzlarıdır. -boyama, asidik banyolarda boyarmadde ile elyafın iyonik bağ oluşturmasıyla gerçekleşir.	Azo, antrakinon, ksanten, nitro
Direkt	Pamuk, viskon, rayon, suni ipek, yün, naylon	-sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır -ön işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden elyafa direkt çekilirler.	Azo, fitolosiyanin, oksazin
Kükürt	Pamuk, naylon, suni ipek	- sülfür içeren kompleks yapıli organik bileşiklerden oluşur. -çözünür hale geldikten sonra soydum sülfür çözeltisiyle birlikte elyafa aktarılır ve daha sonra tekrar oksidasyon işlemiyle suda çözünmeyen forma dönüşür.	Birçok yapı
Naftol	Pamuk, suni ipek, selüloz asetat, poliester, keten	-elyafa karşı afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir ve daha sonra ikinci bileşenle tepkimeye sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür.	azo
Dispers	Poliester, poliamit, naylon asetat, akrilik	-suda çok az çözünebildiği için dispersiyon şeklinde uygulanır. -boyama dispersiyon ortamından boyarmaddenin elyaf üzerine difüzyon yoluyla çekilmesi ve elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir.	Azo, antrakinon, nitro
Reaktif	Pamuk, yün, ipek, naylon	-boyama sıcaklık ve pH (alkali) etkisi altında boyarmaddedeki reaktif grubun elyaftaki fonksiyonel grupla kovalent bağ oluşturması ile gerçekleşir.	Azo, antrakinon, fitalosiyanin, oksazin
Pigment	Tüm elyaf çeşitleri	-boyarmadde kimyasal bağ olmaksızın bağlayıcı madde ile elyaf yüzeyine bağlanır.	Azo, dioksazin, antrakinon
Vat	Pamuk, suni ipek, yün	-suda çözünmeyen fakat sodyum hidrojen sülfat ile indirgenerek çözdürülen boyarmaddelerdir daha sonra elyaf üzerine çektilir ve tekrar oksitlenirler.	Antrakinon, indigo



Şekil 2.3 Azo, antrakinon, vat boyaların yapıları (Verma ve ark. 2012)

## 2.5.1 Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

### 2.5.1.1 Suda çözünen boyar maddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır;

- Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ) kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) ve ( $-\text{COONa}$ ). Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre asit ve direkt boyarmaddeler bu grubun örnekleridir.
- Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Molekülün çözünürlüğünü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin  $-\text{NH}_2$ ), asitler ile tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak genellikle kuvvetli anorganik asitler kullanılır.
- Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Bunların moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler (Koca 2006).

### 2.5.1.2 Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür,

- Substratta çözünen boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.
- Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözümlenir. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler.
- Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler: Çeşitli indirgenme maddeleri ile suda çözümlenir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Vat ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.
- Polikondensasyon boyarmaddeler: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

- Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanimler bu sınıfa girer.
- Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar (Koca 2006).

### 2.5.2 Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Bu sınıflandırmada, boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyadığına bakılır ve boyar maddenin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre yapılır (Birgül 2006). Çizelge 2.6'da çeşitli tipteki boyar maddelerin içerikleri verilmiştir (Watanabe ve Ushiyama 2000).

**Çizelge 2.6** Çeşitli tipteki boyar maddelerin içerikleri (Watanabe ve Ushiyama 2000).

Boya Tipi	Atıksu İçerisindeki Bileşimi
Direkt Boya	Boya, mirabilite, tuz, sodyum karbonat, yüzey aktif madde
Reaktif Boya	Boya, sodyum hidroksit, sodyum fosfat, sodyum hidrokarbonat, mirabilite, üre, yüzey aktif madde
Asidik Boya	Boya, mirabilite, amonyum sülfat, asetik asit, sülfürik asit, yüzey aktif madde
Asidik Mordan Boya	Boya, asetik asit, mirabilite, sodyum bikromat, yüzey aktif madde
Metal Kompleks Tuz Boya	Boya, sülfürik asit, sodyum asetat, amonyum sülfat, mirabilite, yüzey aktif madde
Katyonik Boya	Boya, sodyum asetat, sodyum karbonat, amonyum asetat, yüzey aktif madde
Sülfür Boyaları	Boya, sodyum sülfid, sodyum asetat, mirabilite
Vat Boya	Boya, sodyum hidroksit, sodyum hidrosülfid, mirabilite
Naphtol Boya	Boya, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, sodyum nitrit, sodyum asetat, yüzey aktif madde
Dispers Boya	Boya, taşıyıcı (çeşitli), hidrosülfid, yüzey aktif madde
Pigment	Pigment, amonyum, sodyum alginat, reçine, mineral yağlar

#### 2.5.2.1 Bazik (katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde veya asetat tuzları şeklindedir. Yani renkli kısım katyondur. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik olarak etki

ettiklerinden sulu çözeltilerde boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla; elyaf-boyarmadde tuzunu meydana getirir.

Bazık boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetidir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla boyama yapılır. 80-90 °C’ de poliakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyarlar ve kumaştan ayrılmazlar (Pekel 2009).

Bazık boyar maddeler su ortamında yüksek toksisite etkisi yaparlar. Ancak uygun şartlarda boyar maddenin %100’e yakın kısmı boyanacak materyale geçer (Sevimli 2000).

#### **2.5.2.2 Asit Boyarmaddeler**

Molekülde bir ya da birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyarmadde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Suda çözünür ve boyama 60 – 80 °C’de asit veya nötr pH’da yapılır (Birgül 2006).

Yün, ipek, naylon gibi nitrojenik elyafa ve asit veya nötr boyalardan modifiye edilen akrilik elyafa uygulanabilmektedir. Genellikle selülozik elyafa karşı afiniteleri yoktur. Boya elyaf afinitesi, boyanın sülfonik asit kısmı ile yün, ipek ve naylon elyafların amino grupları arasındaki iyonik bağın bir sonucudur. Çoğunluğu parlak olan çok miktarda renk tonları elde edilmektedir (Sevimli 2000).

#### **2.5.2.3 Direkt Boyarmaddeler**

Genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu sebepten dolayı  $[B.M.SO_3]^-Na^+$  genel formülüyle ifade edilmektedir. Bu formüle göre, B.M., boyarmaddeyi göstermektedir. Pek çoğu yapı bakımından azo-boyarmaddeleri grubuna girer. Direkt boyarmaddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise kâğıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar (Pekel 2009).

Direk boyar maddeler ile boyama nötr ya da zayıf alkali ortamda sodyum sülfat veya sodyum klorür ilavesi ile kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir. Yaş haslıkları iyi değildir. Ancak uygun maddeler yardımıyla yaş haslıkları geliştirilebilir. Elyafa %70 – 95 arasında fikse olurlar.

#### **2.5.2.4 Mordan Boyarmaddeler**

Mordan boyar maddeler asidik veya bazık fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordanlama yapılır ve mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Daha sonra krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir (Pekel 2009). İpek, naylon, selülozik elyaf ve esas olarak yün boyamada kullanılırlar. Bu boyar maddeler çeşitli renklerdeki metal çeşitli renklerdeki



olduğundan sudaki hidroksit iyonları da reaktif grup ile reaksiyon verebilir. Yani boyarmaddenin hidrolizi söz konusudur. Hidroliz olmuş boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf- boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önemlidir.

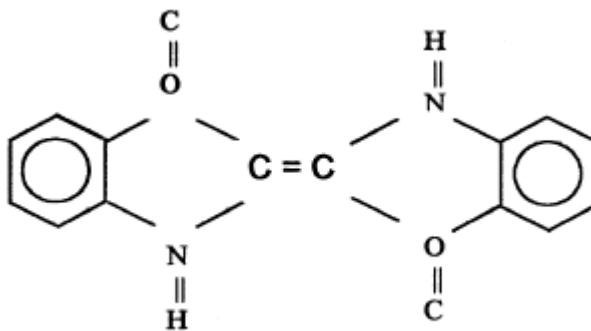
Selüloz liflerinin boyamasında kullanılan en önemli boyarmaddede olan reaktif boyarmaddeler, parlak renge sahip olup koyu tonlarda boyayabilmektedirler. Fakat nötral tuz gerekliliği, boyarmadde artığının fazla olması, optimum boyama koşullarının değişmesi, yıkama işleminde fazla su ve enerji tüketimi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

Elyaf üzerine kimyasal kovalent bağ ile bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılırlar. Boyama sürekli, yarı sürekli yapılabilir (Birgül 2006).

#### 2.5.2.6 Vat Boyarmaddeler

Vat boyarmaddeler moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Bunlar suda çözünmezler; fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilir leuko bileşiklerine dönüşürler. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı mukavemetleri oldukça yüksektir (Pekel 2009).

İndigo boyalar, denim boyamada sık kullanılan boyalardır. Bu boyalar suda çözünmediğin sıklıkla kimyasal koagülasyon ile giderilir. Şekil 2.5'te indigo boyaların şekli gösterilmiştir (Manu ve Chaudhori 2003).



Şekil 2.5 İndigo boya yapısı (Manu ve Chaudhori 2003)

Unlu ve arkadaşları (2009) kot yıkama atıksularını fiziksel arıtma teknolojileri kullanarak geri kazanmıştır. Çalışmasında üç ayrı reçeteden hazırlanan atıksularda renk giderimini koagülasyon/flokülasyonu takiben mikrofiltrasyon/ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon



/nanofiltrasyon metotları kullanarak sağlamıştır. Optimum metodun ön işlem takibinde mikrofiltrasyon/nanofiltrasyon olduğunu belirtmiştir. Arıtılmış suyun İngiliz geri kazanım kriterlerine uyduğunu belirtilmiştir (Unlu ve ark. 2009).

#### **2.5.2.7 Dispers Boyarmaddeler**

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat içine difüzyon oldukça yavaştır. Dolayısıyla boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir (Birgül 2006). Uygulama için bazen yüksek sıcaklık ve çok yüksek basınç gereklidir. Bu durum kimyasal reaksiyonun ivmesini azaltır, zira bu tip boyalar için düşük sıcaklık dereceleri daha iyidir. %80 – 92 arasında elyafa fikse olabilirler. Dispers boyar maddeler suda çözünen boyaları kabul etmeyen olefilik elyaflarda (poliester ve diğer sentetikler) kullanılabilirler. Yaygın olarak sentetik elyaflarda, esas olarak poliesterde ve selüloz asetat rayon, naylon, akrilik elyaf gibi malzemelerin boyanmasında kullanılır. Sınırlı uygulama özelliği, koyu renklerde ışık hasılığının zayıf olması gibi dezavantajlarına rağmen naylon ve akriliklerde pastel renkler elde etmek için kullanılırlar (Sevimli 2000).

#### **2.5.2.8 Sülfür Boyarmaddeler**

Kükürt içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Renkleri parlak değildir, yaş haslıkları çok yüksektir, ucuzdurlar (Şahin 2006). Sülfür boyalar, nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Genellikle koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır (Birgül 2006).

#### **2.5.2.9 Geliştirilmiş Boyarmaddeler**

Bu boyalar pamuk ve poliamid elyaflarının boyanmasında kullanılır. Her ne kadar ışığa karşı mukavemetleri az ise de boyanan elyafın çabuk yıkanmasından dolayı tercih edilirler (Pekel 2009).

#### **2.5.2.10 Anilin Siyahı**

Oksitleyici bir boyadır, çözülmez bir pigmenttir ve anilinin oksitlenmesiyle elde edilir. Pamuk ve poliamid elyafının boyanmasında kullanılır. Mükemmel parlaklık şiddetinden ve ekonomik olmasından dolayı tercih edilir (Birgül 2006).

### **2.5.3 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması**

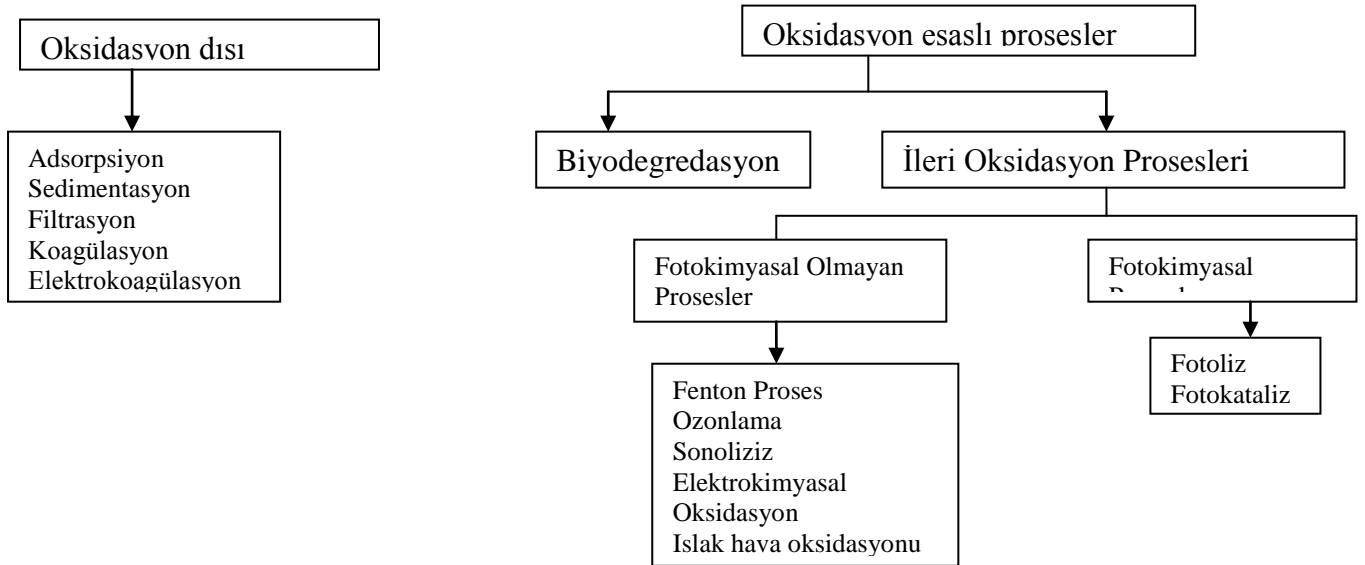
Bu sınıflandırmada molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

- I. Azo boyarmaddeleri
- II. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- III. Polimetin boyarmaddeleri
- IV. Arilmetin boyarmaddeleri
- V. Aza (18) annulen boyarmaddeleri
- VI. Karbonil boyarmaddeleri
- VI. Kükürt boyarmaddeleri (Başer ve İnanıcı 1990).

## 2.6 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk Giderimi ile İlgili Arıtma Teknolojileri

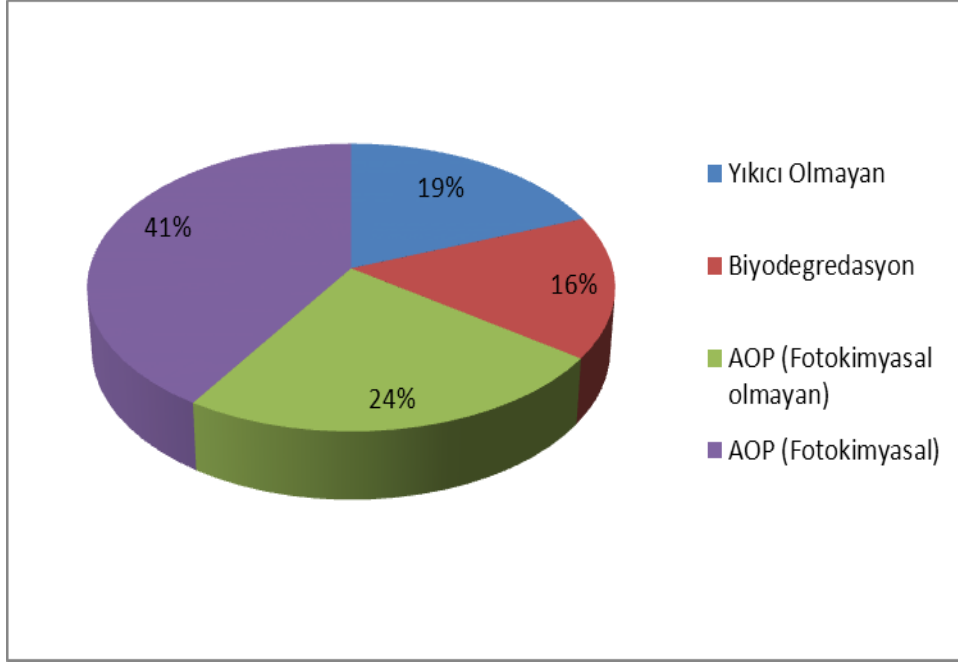
Geleneksel renk giderimi metotları, fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik prosesleri içerir; bunların yanı sıra sonokimyasal ve ileri oksidasyon prosesleri son zamanlarda tercih edilen metotlardır. Şekil 2.6’da boya giderim teknikleri gösterilmiştir. Renk giderim metodu seçiminde göz önüne alınacak hususlar aşağıda sıralanmıştır.

- Çamur oluşumu ve bertaraf maliyetleri
- İşletmedeki ustalık seviyesi
- İşletme ve bakım ihtiyacı
- Uzun süreli sistem güvenilirliği
- Toplam sistem maliyeti (Birgül 2006, Pekel 2009).



**Şekil 2.6** Tekstil endüstrisinde kullanılan boya giderim teknikleri (Fernandez ve arkadaşları 2010)

Ayrıca Şekil 2.7’de kullanılan prosese göre literatürde geçen boya giderim tekniklerinin kullanım yüzdeleri belirtilmiştir (Fernandez ve arkadaşları 2010).



**Şekil 2.7** Kullanılan prosese göre literatürde geçen boya giderim tekniklerinin kullanım yüzdeleri (Fernandez ve arkadaşları 2010)

## 2.6.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri

### 2.6.1.1 Membran Prosesler

Membran prosesler, boyama sırasında elyafa geçemeyen boyar maddelerin, boyamada kullanılan yardımcı kimyasalların ve suyun geri kazanılması amacıyla kullanılmaktadır. Membran proseslerde iki çıkış akımı vardır. Bunlar; arıtılmış su akımı ve konsantre akımdır. Arıtılmış su tekrar kullanılabilir, konsantre akım ise kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak ileri arıtmaya tabi tutulmakta ya da alıcı ortama deşarj edilmektedir. Membran proseslerle boyar madde giderilmesi için teknoloji seçimi, boyanın sınıfına ve istenen çıkış akımı kalitesine göre değişmektedir (Şahin 2006).

Atıksuların spesifik sıcaklık ve kimyasal kompozisyonu filtrenin tip ve gözenekliliğini belirler. Membran teknolojisinin temel dezavantajı oldukça pahalı olması, sık membran kirlenmesine sebep olması ve farklı ön arıtma gerektirmesidir (Robinson ve arkadaşları 2001, Akbari ve arkadaşları 2006). Membran filtrasyon için uygun ön arıtma askıda katı madde giderimi sağlayarak, membranın ömrünü uzatır. Bu prosesi daha pahalı yapar ve atıksu uygulamalarında kullanılmasını sınırlar (Verma ve arkadaşları 2012).

**Mikrofiltrasyon:** Mikrofiltrasyon, boya banyolarından ve yıkama sularından koloidal boyaların giderilmesi için uygundur. Bu proseste yardımcı kimyasallar permeatta kalmakta ve geri kazanılabilmektedir. Mikrofiltrasyon, sülfür, vat, azoik ve poliester boyanmasında kullanılan dispers boyaların atıksudan ayrılması için kullanılmaktadır.

**Dinamik membran:** Tek tip elyafın boyandığı durumlarda uygulanması ekonomik olmakta, ancak uygulama için atıksularda ön arıtma yapmak gerekmektedir. Bu prosesle %95 oranında renk giderimi ve %85 oranında su geri kazanımı elde etmek mümkündür.

**Nanofiltrasyon:** Nanofiltrasyon, ters osmoz ile ultrafiltrasyon arasındaki kolloidlerin ayrılması için kullanılmaktadır. Bu proses pamuklu boyama yapan boya banyosu atıksularının arıtılması için uygundur. Nanofiltrasyon membran ile atıksudan boyar maddeler giderilebildiği gibi yeniden kullanılmak üzere elektrolit geri kazanımı sağlar. Nanofiltrasyon ile haşılamada kullanılan kimyasallar da geri kazanılabilir (Şahin 2006).

**Ters Osmoz:** Ters osmoz, boya banyolarından gelen iyonların ve daha büyük maddelerin atıksulardan ayrılması için kullanılmaktadır. Asit, metal kompleks, direk, bazik ve reaktif boyalar gibi çözünen boyaların atıksudan tamamen ayrılması mümkün olmaktadır. Direk ve reaktif boyamada yüksek elektrolit konsantrasyonları gerektiği için, boya banyo atıksularında ters osmoz uygulanamamakta, ancak kazan yıkama sularına uygulanabilmektedir. Proses uygulandığında permeat renksiz ve toplam katı madde miktarı çok düşüktür. Ters osmoz, yıkama kimyasalları ve pamuk mumu gibi maddelerin membranı tıkaması sebebiyle pamuk kumaş boyamasından gelen atıksuların arıtılmasında kullanılması tavsiye edilmez (Birgül 2006).

Bu uygulamanın dezavantajları:

1. Yüksek maliyet
2. Konsantre akımın atıksu kaynağındaki hemen hemen tüm kirleticileri içermesi
3. Konsantre akımın arıtılma zorunluluğu
4. Toplam çıkış suyunun yaklaşık % 20'sinin arıtılmaması
5. Arıtılmış akımın geridönüşüm için hala yüksek miktarda kirletici içerme olasılığı olarak özetlenebilir.

## **2.6.2 Kimyasal Arıtma Prosesleri**

### **2.6.2.1 Adsorbsiyon**

Adsorpsiyon, renk giderimi açısından oldukça etkin bir metottür. Boyarmadde gibi biyolojik olarak parçalanması zor veya imkansız organik maddelerin atıksudan giderilmesi uygun adsorbanlar üzerine tutunması ile gerçekleştirilmektedir. Renk gideriminde adsorpsiyon metodu çeşitli boyaların adsorbana afinitesine dayanır. Boya-adsorban etkileşimi; adsorbanın yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilenir (Anjaneyulu ve arkadaşları 2005, Patel ve Vashi 2010, Verma ve arkadaşları 2012). Adsorban seçiminde ana kriter yüksek afinite, hedef bileşiğin kapasitesi ve adsorban jenerasyonuna dayalıdır (Karcher ve arkadaşları 2002).

En yaygın kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, aktif kömür, silika jel, boksit, odun selüloz türevleri, zeolit, bentonit ve odun külü gibi kolay elde edilen ucuz

adsorban maddeler de renk giderimi için uygun malzemelerdir (Slokar ve arkadaşları 1998, Walker ve Weatheny 1997, Pala ve Tokat 2002). Bununla birlikte, etki direk olarak karbon materyaline ve atıksu karakteristiğine bağlıdır (Robinson ve arkadaşları 2001). Bu teknolojinin sınırları; aşırı bakım maliyeti ve adsorpsiyon kolonuna uygulamadan önce ön uygulama gereksinimi (Verma ve arkadaşları 2012).

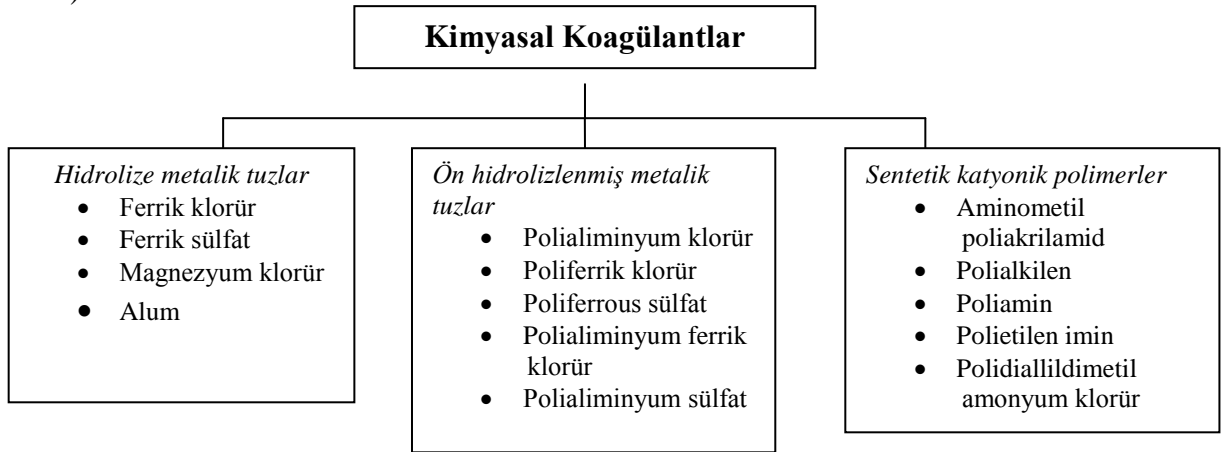
Birçok asit ve reaktif boyalar suda çok iyi çözüldükleri için adsorpsiyonla atıksudan giderilmeleri çok zordur. Bu nedenle asit, reaktif, direk, metal kompleks ve bazik boyarmaddelerin atıksudan giderilmesinde iki aşamalı proses uygulanmaktadır. Prosesin ilk aşamasında adsorbant olarak geniş yüzey alanına sahip noniyonik polimerler kullanılmaktadır. İkinci aşamasında atıksu zayıf bazik iyon değiştiriciden geçirilir. Dispers boyalar gibi suda çözünmeyen boyarmaddeler için bu yöntem uygun değildir. Reaktif, direk, sülfür ve asit boyarmaddeleri içeren atıksuların gideriminde modifiye edilmiş selüloz da kullanılabilir. Ancak aktif karbon, diğer bütün boyalar için iyi sonuçlar vermektedir. Pahalı olduğu için, yerine aktif karbon kadar verimli olmasa da odun kömürü, kok veya turba da kullanılmaktadır. Southern (1995), Slokar ve arkadaşları (1998), reaktif boyama yapan bir tekstil işletmesinin biyolojik arıtma çıkışından aldıkları numuneler üzerinde yaptıkları deneylerde 2 g/l'lik granüller aktif karbon dozajıyla %80'lik bir renk giderme verimi elde etmişlerdir.

Biyoadsorbanlar, biyolojik olarak parçalanabilen ve adsorban ya da işletme şartlarında iyon değiştirici olarak davranabilen doğal polimerler veya sentetik türevleridir. Biyoadsorbanlar odun kömürü, kitin, aktif karbon, kil, toprak, diatoma toprağı, kompost, bitki türleri, petrokimyasallardan sentezlenmiş polimerler ve inorganik koagülantlar içermektedir. Biyoadsorbanların kullanımı ile boyar maddelerin giderilmesi adsorpsiyon ve iyon değişimi mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Bu nedenle adsorbanın bağlama kapasitesi; boya molekülünün boyutuna ve yüküne, ortamın pH'ına ve tuz konsantrasyonuna bağlıdır. Slokar ve arkadaşları (1998) çeşitli biyoadsorbanlar (kitin, kitosan, kimyasal olarak modifiye edilmiş selüloz ve lignoselüloz) kullanarak asit, direkt ve reaktif boyalardan kaynaklanan rengin giderimini incelemiştir. Kullanılan adsorban maddelerden sadece birkaç tanesinin ticari kullanım için gerekli özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Fiyat ve bağlama kapasitesi göz önüne alındığı zaman kuarternize lignoselülozun asit boya içeren atıksuların arıtılması için en uygun adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

#### **2.6.2.2 Koagülasyon – Flokülasyon**

Kimyasal koagülasyonla ön, temel ve ileri arıtma kademeleri tekstil atıksularında renk gideriminde kullanılmaktadır. Yumaklaştırıcı olarak genellikle demir ve alüminyum tuzları ile kireç/demir tuzları kombinasyonu kullanılmaktadır. Bazen aktif alümina, bentonit ve kaolin

de kullanılmaktadır. Yumaklaşma probleminin olduğu durumlarda sisteme anyonik, katyonik veya non-iyonik organik polimerlerde ilave edilmektedir. Ancak, oluşan çamurun toksik olması ve zararlı atık olarak uzaklaştırılması dezavantajdır. Çamur oluşumu dezavantaj olmasına rağmen, kimyasal koagülasyon ve flokülasyon prosesleri tekstil atıksu uygulamalarında çekici bir opsiyondur. Bazı kimyasalların (polielektrolit) ilavesi büyümeyi hızlandırarak flokların hızlı koagülasyonunu artırır. Polielektrolitler, yüksek yapılı ağır polimerlerdir. Adsorblanabilir gruplar içerir ve polielektrolitin (1 mg/l ve 5 mg/l) küçük dozları bile etkilidir. Polielektrolitler, pH değişimlerinden etkilenmez ve kolloidler üzerinde etkili yükü azaltarak koagülant olarak görev yapar. Suda büyük miktarda iyonlar üreterek polimer ve elektrolit özelliği gösterir. Büyük floklar, flok başlama hızını artırır, renk giderim masrafını azaltır (Bidhendi ve arkadaşları 2007). Flokülasyon ve koagülasyon işlemi sonrası oluşan çamur inşaat malzemesi (Balasubromanion ve ark. 2006), toprak şartlandırıcı (Pearson ve ark. 2004, Rosa ve ark. 2004, İslam ve ark. 2009) veya yakıt (Van der Bruggen ve ark 2005) olarak kullanılır.



**Şekil 2.8** Kimyasal koagülantların etkilerine göre kategorizasyonu (Verma ve arkadaşları 2012)

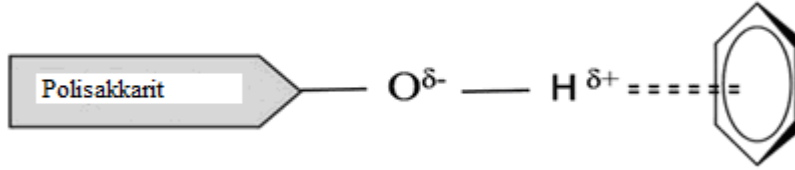
Kimyasal koagülantlar, 3 kategoride incelenir (Şekil 2.8). Literatürde, ön hidrolizlenmiş metalik tuzların, aliminyum sülfat (alum), ferrik klorür ve ferrik sülfat gibi hidrolize metalik tuzlardan daha etkili olduğu raporlanmıştır. Polialiminyum klorür (PACl), poliamonyum ferrik klorür (PAFCl), poliferrous sülfat (PFS) ve poliferrik klorür (PFCl) gibi ön hidrolizlenmiş koagülantlar düşük sıcaklıkta daha iyi renk giderimi sağlar ve düşük hacimde çamur üretir. Bu bağlamda, Gregony ve Bassi (2001) atıksu uygulamalarında ön hidrolizlenmiş koagülantların etkinliğini incelemişler ve PACl'un daha hızlı flokülasyona sebep olduğunu ve eşit dozda alumdan daha güçlü flok oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bu koagülantların pH'a etkisi çok azdır ve böylece pH ayarlamaya gerek kalmaz. Kimyasal koagülantların performansı Çizelge 2.7'de özetlenmiştir (Verma ve arkadaşları 2012).

Çizelge 2.7 incelendiği zaman, ferrik klorid çözgeninin doğal pH'ı asidiktir. Bununla birlikte, etkili renk giderimi pH nötrale yakın sürdürüldüğünde gerçekleşir. Fakat bu giderim boyanın tipine de bağlıdır (Kim ve ark. 2004, Guendy 2010, Moghaddam ve ark 2010).

**Çizelge 2.7** Kimyasal koagülantların işletme ve verim karşılaştırılması

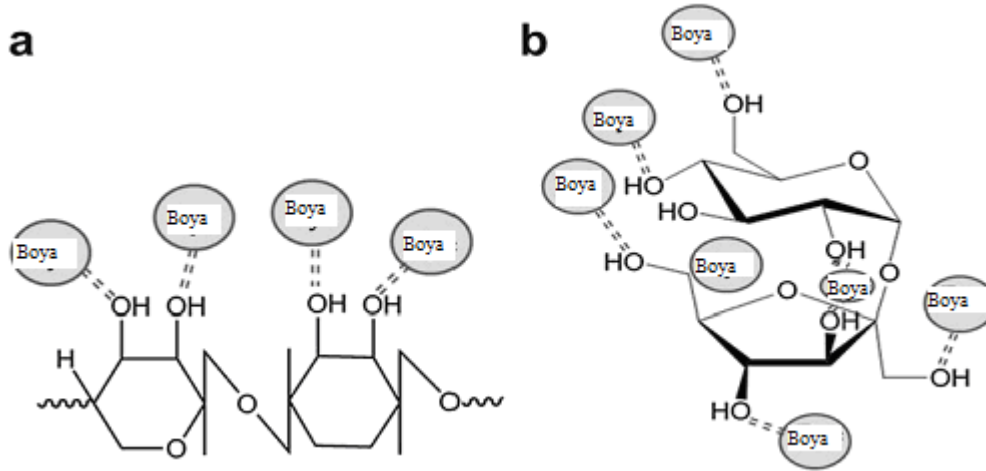
Koagülant ismi	Optimum doz (mg/l)	Koagülant yardımcı	Boya tipi	Optimum pH	% renk giderimi	Referans
Çelik endüstrisi atıksuları			dispers	4,25	99	Anouzla ve ark.2009
Potasyum ferrat	100	Poliamin bazlı polimer		3,5-8,5	95	Ciabatti ve ark. 2010
Polialiminyum klorid	10			7,2	99,9	Choo ve ark. 2007
Poli-epiklorohidrin-diamin	20			7	95	Kang ve ark. 2007
Alum	200	Poliakril amid bazlı polimer		5,3	78,9	El-Gohary ve Tawfik 2009
Alum	5000	Katalizör olarak bakır sülfat		4	74	Kumar ve ark 2008
Alum	20	Ticari katyonik flokülant	Reaktif ve asit	Nötre yakın	98	Golob ve ark 2005
Alum	70000			5,7-6,5	74	Patel ve Vashi 2010
Ferrous sülfat	200	polielektrolit	sülfür	9,4	90	Bidhendi ve ark. 2007
Ferrik klorid	400		sülfür	8,3	100	Bidhendi ve ark 2007
Ferrik klorid	293		Reaktif ve dispers	6	71	Kim ve ark 2004
Ferrik klorid	56	Katyonik polimer		4	92	Suksaroj ve ark 2005
Magnezyum klorid	400	polielektrolit	Reaktif	11	85	Tan ve ark 2000
Magnezyum klorid	120	kireç		11	100	El-Gohary ve Tawfik 2009
Magnezyum klorid	800	Hidrate kireç	Reaktif ve dispers	12	98	Gao ve ark 2007
Polialiminyum klorid (PACl)	0,1	Poli akrilamid	Reaktif, asit, direk	8,5	80	Sanghi ve ark 2006
Polialiminyum klorid (PACl)	800	Anyonik akrilamid, Exerflok 204		7,5	75	Tan ve ark 2007
Ferrous sülfat	400	Kireç ve katyonik polimer	reaktif	12,5	90	Georgiou ve ark 2003
Ferrous sülfat	1000	Anyonik polielektrolit		9,5	60	Seçuk 2005
Ferrous sülfat	70000			5,7-6,5	85	Patel ve Vashi 2010
Ferrous sülfat	70000			5,7-6,5	58	Patel ve Vashi 2010

Doğal koagülantların moleküler ağırlığı yüksek olması ve uzun zincirli yapısından dolayı çok sayıda adsorpsiyon yerlerine sahiptir. Adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu, iki zıt yüklü iyonların sorpsiyonunu ifade eder, partikül içi köprüler koagülantın polisakkarit zinciri partikülleri adsorpladığında oluşur (Miller ve ark 2008). Adsorpsiyon varlığında, boya molekülleri ile polisakkaritler arasındaki partikül köprü, boyaların  $\pi$  elektron sistemi ile polisakkaritlerin  $\text{OH}^-$  grupları yüzündendir. Şekil 2.9'da boyanın  $\pi$  elektronu ile polisakkaridin hidroksil iyonu arasındaki moleküler içi etkileşimi gösterilmektedir.



**Şekil 2.9** Boyanın  $\pi$  elektronu ile polisakkaridin hidroksil iyonu arasındaki moleküler içi etkileşimi (Verma ve arkadaşları 2012)

Guar gum, arap zambkı, tannin, *Moringa oleifera* ve kaktüs çeşitli bitki ekstrakt polimerleri sık kullanılan koagülantlardır. Şekil 2.10'da guar gum (a) ve arap zambkı (b) ile boya etkileşimi gösterilmektedir.



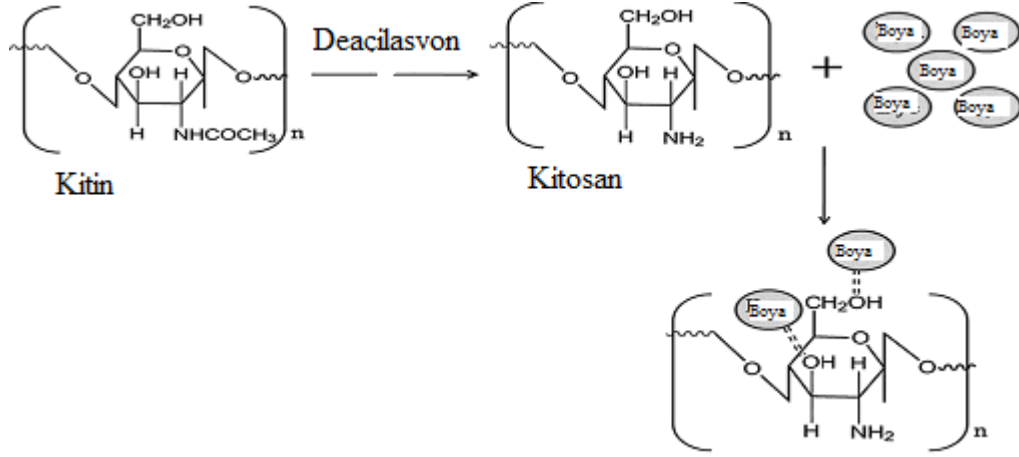
**Şekil 2.10** Guar gum (a) ve arap zambkı (b) ile boya etkileşimi (Verma ve arkadaşları 2012)

Sanghi ve arkadaşları (2006), *Ipemeoa dasysperma* tohum gumu ve guar gumdan yardımcı koagülant olarak 5'er mg/l;  $\text{PACl}$ 'ı koagülant olarak kullanarak pH:9,5'te direk boyalarda renk gideriminin sırasıyla %73 ve %80 olduğunu bulmuşlar.

Beltran – Heredia ve arkadaşları (2009), *Moringa oleifera* tohum ekstraktı (100 mg/l) kullanarak pH 7'de antrakinin boyanın renk gideriminin %95 olduğunu raporlamışlardır. Koagülant olarak hayvan bazlı polimerlerden sık kullanılanlar kitosan, D-glukozamin ve N-asetilglukozaminden oluşan lineer kopolimerlerdir. Kitinin deaçilasyonu ile üretilir (Şekil 2.11). Kitosan nontoksiktir, biyoyıkılabilir ve 1970'li yıllarda Bough ve arkadaşları

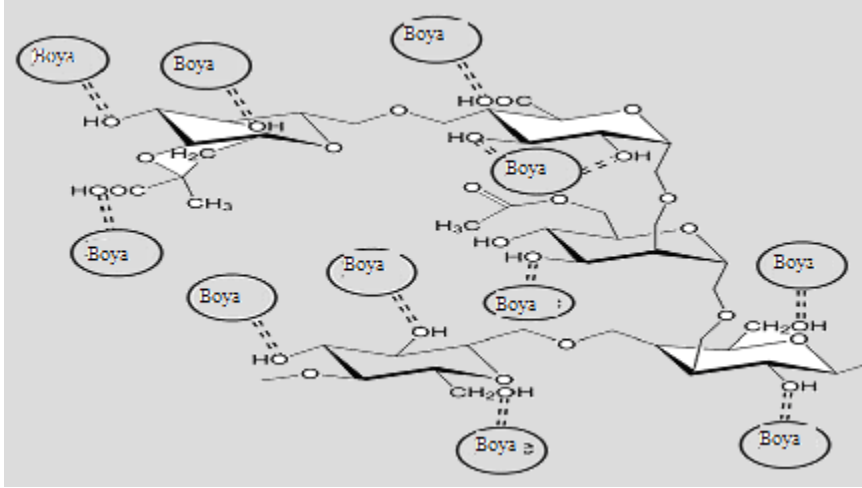


tarafından atıksu arıtımında kullanılmış ve askıda katı madde, KOI ve bulanıklık giderimi sağladığı bulunmuştur. Szygula ve arkadaşları (2009), 100 mg/l kitosan dozunda asit mavi 92 içeren atıksuda %99 renk giderimi sağlamıştır. Mahmoodi ve arkadaşları (2011), asit yeşil 25, direk kırmızı 23 içeren atıksuda sırasıyla %75 ve %95 renk giderimi sağlamışlardır.



**Şekil 2.11** Kitosan oluşumu ve boya ile etkileşimi (Verma ve arkadaşları 2012)

Ksantan gum, *Xanthomonas campestris* bakterisinin bakteriyel kılıfından türevlenen polisakkarittir. Glukozun fermentasyonu ile üretilir, ortamdaki çözgen ayırma teknikleri ile ayrılır (Cohan 2010). Şekil 2.12’de ksantan gum ile boya molekülü arasında mümkün etkileşim gösterilmektedir.



**Şekil 2.12** Ksantan gum ile boya molekülü arasında mümkün etkileşim (Verma ve arkadaşları 2012)

### 2.6.3 Biyolojik Arıtma Prosesleri

Konvansiyonel aktif çamur sistemleri tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmakta ve yüksek organik madde giderimi sağlamaktadır. Ancak evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında çok yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya bileşikleri ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da hiç bozunmamaktadır. Atıksuda bazik, direk ve bazı azo boya

(Asit sarı 151, Asit kırmızı 337 vb.) boyar madde atıkları varsa, mikroorganizmalar bunları biyolojik olarak indirgeyememekte, ancak bir kısmını adsorbe ederek ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Ancak biyosorpsiyon (aktif çamur yüzeyinde tutunma) ile renk giderimi mümkün olmaktadır. Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler ise çamur kalitesi, suyun sertliği, zaman ve substrat konsantrasyonudur. Ön çöktürme ile dispers ve vat gibi çözünmeyen boyalar yüksek oranda giderilmektedir (Şahin 2006). Ancak, tekstil endüstrisi deşarj sularının sıcaklığının yüksek olması enzimi inhibe etmesinden dolayı sınırlama meydana getirir (Verma ve arkadaşları 2012).

Azo boyaların büyük bir kısmı anaerobik şartlarda aromatik aminlere dönüşürler, bunlar da biyolojik olarak kolay ayrılan bileşiklerdir. Anaerobik prosesler birçok boyalar için (azo boyalar) renk gideriminde başarılıdır. Sodyum klorür yerine sodyum sülfat kullanan ve boyalarında metal bulunan atıksuların arıtımında, sülfat ve metaller inhibisyon etkisi yapmaktadır. Anaerobik arıtmanın ürünlerinden olan toksik – kanserojen aromatik aminlerin oluşması da anaerobik arıtmanın dezavantajlarından birisidir (Şahin 2006).

Biyolojik arıtma ile renk giderimi aktif çamur sistemlerinde havalandırma havuzlarına toz aktif karbon eklenmesi ile de geliştirilebilir. Bu proses adsorbsiyon kadar verimli renk giderimi sağlamaktadır. Ancak, bu proses ile % 20 – 55 arasında ek bir renk azalması elde edilebilir. Toz karbon kullanımının diğer yararı ise BOI, KOI ve köpük probleminin gideriminde verimi artırmasıdır (Technical Report – UNEP, 2000 ).

**Çizelge 2.8** Literatürde bulunan biyolojik arıtma prosesine örnekler

<b>Boya Tipi</b>	<b>Çalışma Koşulları</b>	<b>Sonuç</b>	<b>Referans</b>
Reaktif boya	Anaerobik	%80 renk giderimi	Slokar ve ark. 1998
Konsantre boya atıkları	Anoksik/biyolojik kesikli sistemler	anoksik fazda renk verici maddeler fakültatif m.o tarafından parçalanmakta, aerobik fazda ise parçalanmış ürünler biyolojik olarak indirgenmektedir.	Krull ve arkadaşları 1998
Azo boyalar	Karaturp peroksidaz	Degradasyon hızı atıksuyun pH'ına bağlı	Bhunja ve arkadaşları 2001
Kristal violet boyalar	Beyaz kırmızı fungus	N-dimetilasyon ile yıkım	Bumpus ve ark. 1991
pamuklu tekstil gibi sentetik atıksu	Anaerobik (YACYR)/aerobik (SKTR) ardışık reaktör sistemi.	Anaerobik reaktörde 2,8 gün hidrolik bekleme süresi (HBS) ve 1,13 kg/m <sup>3</sup> .gün'lük organik yükleme hızı ile %67 KOI giderimi ve %100 renk giderimi. Aerobik reaktörde ise 10 gün HBS ve 0,104 kg/m <sup>3</sup> .gün'lük organik yükleme hızı ile %77 KOI giderimi gözlenmiştir.	Işık ve Sponza 2004

## 2.6.4 Kimyasal Oksidasyon Prosesleri

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu proses indirgenme-yükseltgenme prosesi olarak da bilinmektedir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmaddenin biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştürülmesi sağlanır. Klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi spesifik oksitleyiciler oksidan olarak kullanılmaktadır (Easton 1995).

Kimyasal oksidasyon yöntemi ile renk giderimi, boyar maddelerin kromofor gruplarındaki konjuge bağ sistemlerinin parçalanarak renk veremez duruma getirilmesi (kısmi oksidasyon) ve indirgenen ara ürünlerin biyolojik oksidasyona uygun formlara dönüştürülmesini amaçlamaktadır. Bütün boyalar birçok konjuge olmuş veya aromatik bağlar içerirler ve oksidasyon için seçilen oksidan, doymamış bağlarla reaksiyon vererek bileşiği daha küçük moleküllü bileşiklere indirgemektedir (Southern 1995, Şahin 2006). Çizelge 2.9’de bazı oksitleyicilerin bağlı oksidasyon potansiyelleri gösterilmiştir.

**Çizelge 2.9** Bağlı oksidasyon potansiyelleri

Türler	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor	3,06
Hidroksi radikali	2,8
Oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen peroksit	1,77
Per hidroksi radikali	1,70
Hipokloröz asit	1,49
Klor	1,36

### 2.6.4.1 Ozonlama

Ozon (O<sub>3</sub>) oksijenin allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı; sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Elektronik yapısının analiz edilmesiyle molekülün Şekil 2.13’teki rezonans yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 2.13** Ozonun rezonans yapısı

Ozon çoğu maddede çözünebilir, kararlı ya da orta kararlı çözelti oluşturabilir. Suda ozon oksijenden 14 kez daha fazla çözünür ancak orta kararlı çözelti oluşturur. Kararlılığı ağır

metal katyonları ve metal oksitlerinin varlığından etkilenir. Aşağıdaki eşitlikte Henry kanuna göre sulu fazda ozonun çözünürlüğü verilmiştir.

$$C_{\text{sıvı}} = C_{\text{gaz}} \times \beta_{(\text{sıcaklık})} \times P_{\text{gaz}}$$

$C_{\text{sıvı}}$  = Sıvı içerisinde çözünmüş konsantrasyon

$C_{\text{gaz}}$  = Gaz konsantrasyonu

$\beta_{(\text{sıcaklık})}$  = Bunsen katsayısı (çözünürlük, sıcaklığa bağlı)

$P_{\text{gaz}}$  = Gaz basıncı

Sulu fazda çözünürlüğü sıcaklığın azalması, basıncın artmasıyla artar. Çizelge 2.10' da saf suda 0-60 °C arasındaki ozonun çözünürlüğü ve Çizelge 2.11' de ozonun diğer fiziksel özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 2.10** Ozonun suda çözünürlüğü (Yıldırım A Ö 2009)

Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (kg/m <sup>3</sup> )
0	1,09
10	0,78
20	0,57
30	0,40
40	0,27
50	0,19
60	0,14

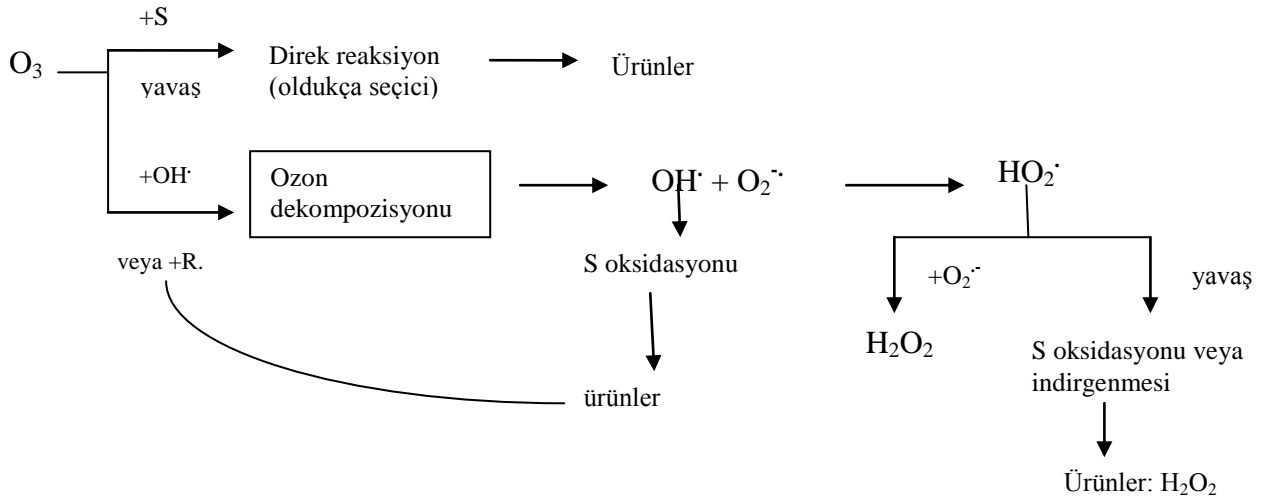
**Çizelge 2.11** Ozonun diğer fiziksel özellikleri (Yıldırım A Ö 2009)

Fiziksel Özellik	Değer
Molekül ağırlığı (g/mol)	48,0
Kaynama noktası (101 kPa) (°C)	-111,9
Erime noktası (°C)	-192,7
Kritik sıcaklık (°C)	-12,1
Kritik basınç	5,53 MPa
Yoğunluk, gaz (0 °C, 101 kPa)	2,144 kg/m <sup>3</sup>
Yoğunluk, sıvı (-112 °C)	1358 kg/m <sup>3</sup>
Yüzey gerilimi (-183 °C)	3,84. 10 <sup>-2</sup> N/mm
Viskozite (-183 °C)	1,57.10 <sup>-3</sup> Pa.s
Isı kapaistesi, sıvı (-183 ile 145 °C)	1884 J/kg.K
Isı kapasitesi, gaz (25 °C)	818 J/kg.K
Buharlaştırma ısısı	15,2 kJ/mol

Ozon oksidasyonu, doğrudan ozon reaksiyonları ile ve dolaylı olarak OH• radikalleri gibi ikincil oksitleyicilerin reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Pratikte doğrudan ve dolaylı oksidasyon reaksiyonları bir arada oluşmakla birlikte sıcaklık, pH ve oksitlenen materyalin tipi gibi bazı faktörlere bağlı olarak bu reaksiyonlardan biri daha baskın olarak gerçekleşmektedir (Filibeli ve ark. 2006).

Sulu çözeltide ozonun iki temel reaksiyonu (Hoigné ve Bader, 1976, 1977a, 1977b, 1978):

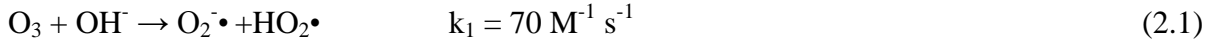
- Moleküler ozon ile direk reaksiyon,
- Ozonun suda parçalanması ile oluşan radikal türler ile indirek reaksiyon (Şekil 2.14)



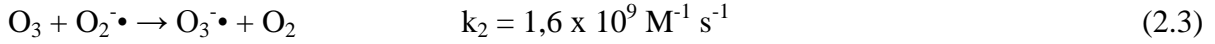
Şekil 2.14 Ozon oksidasyon mekanizması (Hoigne ve Bader 1976)

Ozonun parçalanma zincir mekanizması aşağıda verilmiştir (Staelin ve ark. 1984, Tomiyasu ve ark. 1985):

### 1. Başlatma adımı:



### 2. Radikal zinciri:



Ozon ve  $O_2^{\cdot-}$  reaksiyonu sonucu ozonür anyon radikali ( $O_3^{\cdot-}$ ) oluşur ve bu radikal hızlıca hidroksit radikaline bozunur.



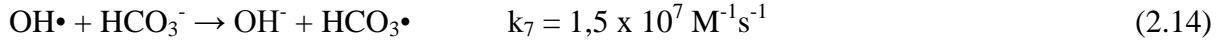
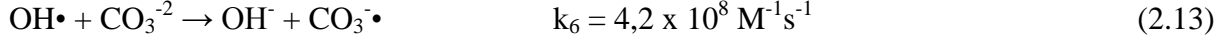
$HO_4^\cdot$  radikalinin oksijen ve perhidroksil radikaline bozunmasıyla zincir reaksiyonu yenilenir. Fonksiyonel gruplara sahip bazı organik maddeler  $OH^\cdot$  radikali ile reaksiyona girerek organik radikaller oluşturabilmektedir.



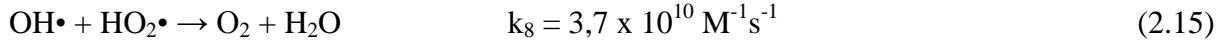


OH- iyonları tarafından başlatılan O<sub>3</sub>'ün bozunması bir zincir reaksiyonuna yol verir ve sonuçta seçici olmayan OH• radikalleri üretilir.

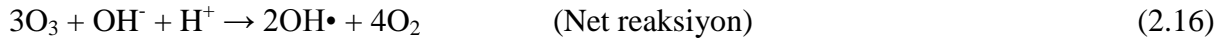
### 3.Bitirme-son adım:



Zincir reaksiyonunu sonlandıran başka bir reaksiyon ise iki radikalın reaksiyonudur.



Gerçekleşen radikalik mekanizmanın net reaksiyonu aşağıdaki denklemle verilebilir.



Ozon yapay olarak yüksek voltajda hava veya oksijenden üretilir. Ozon oldukça kararsızdır ve yerinde üretilmelidir ( Kalra ve arkadaşları 2011).



Bu iki reaksiyon birlikte gerçekleşir. Genel olarak ilk ozon reaksiyonları, organik maddenin çift bağlarında (C=C, C=C-O-R, -C=C-X) veya negatif yük taşıyan atomlarında (N, P, S v nükleofilik karbonlar) gerçekleşmektedir. Bu sebeple OH, CH<sub>3</sub> veya OCH<sub>3</sub> içeren orto-aktiflenmiş aromatikler için yüksek bir reaktivite beklenirken, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>H ve CHO gruplar için daha zayıf bir reaksiyon söz konusu olmaktadır. Seçici olmayan OH radikali ise oluşan ilk oksidasyon yan ürününe göre reaksiyona devam etmektedir (Hoigne ve Bader 1976; Hoigne ve Bader 1983a).

Asidik çözeltilerde oksitleyici ajan ozondur; nötral ve bazik çözeltilerde hidroksil radikalleridir. OH•'nin oksidasyon potansiyeli, ozon moleküllerinden yüksek olduğundan bazik koşullarda giderim reaksiyonu daha hızlıdır.

Ozon ile boyanın reaksiyonunu:



olarak ifade edilir. Suda ozon konsantrasyonu çözünürlüğünden dolayı sınırlıdır; iyonik şiddet ozonlama sırasında oluşan ara ve final ürünleri ile ters orantılıdır. Çünkü suda çözülmüş ozon boya ile reaksiyona girer, ozon konsantrasyonu sabittir ve kısmi basınç ve Henry sabiti ile ilişkilidir.

$$P = k_H[\text{O}_3]$$

P=ozonun kısmi basıncı

k<sub>H</sub>=ozonun Henry sabiti

Eğer eşitlik 2. Dereceden kinetik olarak yazılırsa;

$$-d[\text{boya}]/dt = k [\text{boya}][P/ k_H]$$

Pve  $k_H$  sabit olduğundan final kinetik eşitlik;

$$-d[\text{boya}]/dt = k_{app} [\text{boya}]$$

$k_{app} = k (P/k_H)$  olarak ifade edilir.

$k_{app}$ , yalancı birinci dereceden hız sabiti olarak isimlendirilir.  $\ln ([\text{boya}]/[\text{boya}]_0)$  eğrisinin eğiminden hesaplanabilir.

Ozonlama, renk giderimi ve degradasyonda mükemmel potansiyele sahip olması; insan sağlığına minimum zararlı etkisi, çamur oluşturmaması, artık ozonun kolayca su ve oksijene parçalanabilmesi; kolay üretilebilirliği açısından tercih edilir (Oğuz arkadaşları 2005; Pachhade ve arkadaşları 2009, Tehrani - Bagha ve arkadaşları 2010, Turhan ve Turgut 2009).

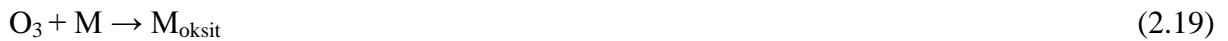
- *Ozonlama ile Renk Gideriminde Etkili Faktörler*

Ozonlama ile renk gideriminde etkili olan başlıca faktörler: pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, atıksu bileşenleri ve ozon dozu olarak sayılabilir.

- pH'ın Etkisi:

Ozonun kirleticiler ile reaksiyonu ise son derece pH bağımlıdır ve direkt ve indirekt olmak üzere iki tip reaksiyon oluşabilmektedir (Alaton ve ark 2002, Hsu ve ark 2001).

1. Direkt Reaksiyon (Moleküler ozon): pH 2 ve altında oluşur. Düşük pH'larda ozon belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerle elektrofilik, nükleofilik ya da dipolar adisyon gibi seçici reaksiyonlar verir.



2. İndirekt Reaksiyon (Serbest radikal oluşumu): pH 7 ve üzerinde oluşur. Yüksek pH'larda ozon daha hızlı dekompoze olur ve baskın olarak hidroksil radikali oluşturur.



M kirletici bileşenler ve  $M_{\text{oksite}}$ : yükseltgenen bileşenlerdir.

- Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık ozonun çözünürlüğü üzerinde etkilidir, artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğü düşer (www.ozoneapplications.com). Bununla birlikte çözünürlüğün düşmesi nedeniyle ozonlama etkinliğinin azaldığı söylenemez çünkü sıcaklık artışı reaksiyon hızını da artırmaktadır.

Oğuz ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada sıcaklığın artırılmasıyla başlangıçta (5 dak.) ozonlama etkinliğinin (renk giderim oranının) azaldığı ancak artan muamele süresiyle birlikte (15 dak.) ozonlama etkinliğinin düşük sıcaklıktaki etkinlikle eşitlendiği rapor edilmiştir. Wu ve Wang (2001)'in yaptığı diğer bir çalışmada da artan sıcaklıkla (10-40 °C) birlikte ozonlama etkinliğinin arttığı rapor edilmiştir. Her iki çalışmada da değişimin nedeninin artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğündeki düşme buna karşın reaksiyon hızındaki artış olduğu rapor edilmiştir.

İncelenen literatürün genelinde denemeler düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı, 20 °C civarı) yapılmıştır. Atıksu için bu sıcaklık uygun görünmektedir. Çünkü atıksuyun sıcaklığını artırmaya çalışmak ilave maliyetler getirecektir.

- Mekanik Karıştırmanın Etkisi

Ozonlamada etkinliği sınırlandırıcı faktörlerin başında ozonun gaz fazından sıvı faza kütle transferi gelmektedir. Lin ve Liu (2003) çalışmalarında artan rotor hızı ile birlikte ozonlama ile renk giderimi etkinliğinin arttığını rapor etmişlerdir. Etkinlikteki bu artışın nedeni olarak boyarmadde oksidasyonunun hızlı gerçekleşen bir reaksiyon olması ve kütle transferinin tüm prosesler için sınırlandırıcı bir faktör olması gösterilmiştir. Çalışmada bir rotor vasıtasıyla mekanik karıştırma gerçekleştirilmiştir ve oluşan santrifüj kuvvetin ozonun gaz fazından sıvı faza geçiminde kütle transfer katsayısını düşürdüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada sıvı sirkülasyonunun etkisi de irdelenmiş ve çözelti sirkülasyonundaki artışın ozonlama etkinliğini düşürdüğü, bunun muhtemel nedeninin de ozon ile çözeltinin etkileşim süresinin kısılması olduğu belirtilmiştir.

- Atıksu Bileşenlerinin Etkisi

Atıksu bileşenleri olarak hem boyarmadde konsantrasyonunun hem de çözültide mevcut yardımcı kimyasal maddelerin etkisi söz konusudur.

Boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla ozonlama etkinliğinin düştüğü birçok literatürde belirtilmiştir (Sevimli ve Sarıkaya 2002, Arslan ve Balcıoğlu 2000, Lin ve Liu 2003). Ozon suda kısmen çözüldüğü için boyarmadde konsantrasyonu arttığında ortamdaki boyarmadde ile reaksiyona girecek yeterli ozon bulunmayacağından ozonlama verimi düşmektedir. Ozonlama etkinliğinin düşmesinin diğer açıklaması ise başlangıç boyarmadde konsantrasyonu yüksek tutulduğunda oluşan ara ürünlerin ozonu tüketerek verimi düşürdüğü şeklindedir.

Banyoda bulunabilecek diğer kimyasalların oluşturabileceği başlıca sorun ozonlamada etkiyi sağlayan moleküler ozonun ya da yüksek pH'larda hidroksil radikallerinin bu



kirleticiler tarafından tüketilmesidir ki klor, karbonat ve bikarbonatın hidroksil radikalleri ile reaksiyona girdikleri literatürde rapor edilmiştir. Muthukumar ve Selvakumar (2004) asit boyarmaddelerin renk giderimi üzerine yaptıkları çalışmada tuz mevcudiyetinin gerekli renk giderimi süresini uzattığını, bu bağlamda süreyi sodyum klorürün, sodyum sülfattan daha çok uzattığını rapor etmişlerdir. Arslan ve Balcıoğlu (2000)'nun reaktif boyarmaddelerle yaptığı çalışmada ise temel reaktif boyama yardımcıları olan tuz sodyum klorür (NaCl) ve sodyum karbonatın ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) renk giderimi verimine etkisinin olmadığı, bununla birlikte sodyum karbonatın organik kirlilik uzaklaştırmada engelleyici etkisinin olduğu rapor edilmiştir. Neamtu ve ark. (2004) dispers boyarmaddelerle yaptıkları çalışmada da yardımcı kimyasal olarak kullanılan dispergatörün renk giderimi ve KOİ giderimi etkinliklerini önemli oranda düşürdüğünü rapor etmiştir.

- Ozon Dozunun Etkisi

Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiği için ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama etkinliğinin artacağı açıktır.

Atıksu arıtımı amacıyla ozonun kullanımı 1970'lerin ilk yıllarında başlamıştır. Ozon stabil olmaması nedeniyle çok kuvvetli bir oksidandır. Ozon ile oksidasyonun ilk kullanım alanı içme sularının dezenfeksiyonu olduğu halde deterjanlar, klorlu hidrokarbonlar, fenoller, pestisitler ve aromatik hidrokarbonların bozunmasına yardımcı olarak atıksulardan birçok toksik kimyasalın uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (Slokar ve arkadaşları 1998).

Tekstil atıksularının arıtımında ozonla kimyasal oksidasyon prosesinin kullanımı son yıllarda oldukça fazla ilgi görmeye başlamıştır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması uygulamalarında ozon, genellikle organik maddesi giderilmiş suyun geri kazanılması için gerekli renk standardının sağlanması ve biyolojik arıtmadan önce biyolojik arıtma için inert olan yüksek moleküllü bileşiklerin oksitlenerek biyolojik arıtma için uygun hale getirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Atıksuların arıtılması amacıyla ozon kullanımında, ozonun sudaki kısa yarılanma ömrü bir dezavantaj oluşturmaktadır. Ozon saf suda yaklaşık olarak 20 dakikada bozunmaktadır. Ayrıca boyar maddeler gibi bileşiklerin varlığında bu süre belirgin bir şekilde kısalmaktadır. (Slokar ve ark. 1998).

**Çizelge 2.12** Farklı tekstil atıksularının ozon oksidasyon ile renk giderimi çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar

Atıksuyun Karakteristiği	Çalışma Koşulları	Sonuç	Referans
Reaktif siyah 5 (RB5), direk kırmızı 28 (DR28) ve bazik yeşil 4 (BG4) içeren atıksu	-Yarı kesikli reaktör (500 ml) -Boyalarda konsan. RB5, DR28, BG4 için sırasıyla 90-225 mg/l, 12,5-75 mg/l, 5-12,5 mg/l'dir. Çalışma pH'ları 6,5; 6,9; 3,7'dir. -Başlangıç ozon konsan 24-31 mg/l, ozon-oksijen akışı 0,5 l/dk	-1,5-2 dk sonra renk giderildiği gözlenmiştir. -Ozonlama ara ürünleri; fenoller kinonlar, hidrokinonlar, ftalik, mukonik fumarik, malik asitlerdir. Bu ürünler 25 dk sonra tamamen yok olurlar. Sülfat ve nitrit iyonları, elementel azot, oksalik ve formik asitler gibi final ürünler oluşur.	Poznyak ve ark. (2007)
Procion kırmızı MX-5B ticari azo reaktif boya sulu çözgeni	-Boya konsantrasyonu 250 mg/l -Ozon oluşum hızı 260 mg/sa -Ozonlanma farklı pH'larda (3,9; 5,5; 7,0;8,5;10,0;11,0) -Mangan katalizli ozonlama denenmiştir	- renk gideriminin organik giderimden daha hızlı; -bazik koşullarda giderim reaksiyonu daha hızlı - Ozonlama sırasında çözgenin pH'ı hızlıca organik ve inorganik asit oluşumundan dolayı azalır. - Asetilbenzoik asit, dietil ftalat ve ftalik anhidrit gibi ara ürünler; CO <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> gibi son ürünler oluşmuştur.	Pachhade ve ark 2009
4 reaktif boya (Reaktif siyah 5, reaktif kırmızı 35, reaktif oranj 96 pH:12 80 C'de; reaktif mavi 49 pH:13 90 C'de ozonlanmıştır. -Ozonlama süreleri sırasıyla 1,5,2 ve 1 saattir	- Reaktif siyah 5, reaktif kırmızı 35, reaktif oranj 96 pH:12 80 C'de; reaktif mavi 49 pH:13 90 C'de ozonlanmıştır. -Ozonlama süreleri sırasıyla 1,5,2 ve 1 saattir	-Düşük moleküler yapıları karboksilik asitler ve mineralize ürünler oluşmuştur. -Ozonlamanın tekstil boyaları içeren atıksu renksizleştirmesinde güçlü bir ajan olduğunu belirtmişler.	Constapel ve arkadaşları (2009)
Azo ve antrokinon gibi ticari ve reaktant boya çözgeni	- mikro-tapa-akış reaktörde - asit mavi 45 (AB45), asit yeşil 25 (AG25), asit yeşil 27 (AG), asit oranj 7 (AO7), direk sarı 4 (DY4), asit kırmızı 118 (AR118), asit mavi 62 (AB62), ingido boyalar kullanılmıştır. - asidik ortam (pH:2,5) ve TBA radikal tutucu olarak kullanılmıştır.	-Boya ve ozon konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi analizlenmiş, kinetikler incelenmiştir. -Reaksiyon hızının ikinci dereceden olduğu bulunmuştur. -Radikal tutucu kullanarak pH:2,5, 7 °C'de hız sabitleri 1,2.10 <sup>-4</sup> -7,09.10 <sup>-5</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. -Radikal tutucu kullanmadan reaksiyon hızının arttığı bulunmuştur.	Gomes ve ark. (2010)
Ön arıtılmış tekstil atıksuları	-2 farklı pH değerinde (pH: 3 ve pH:9,1) ozonlama ile arıtılmasını incelemişler.	- Asidik koşullarda renk giderimi %40,6 iken bazik koşullarda renk giderimi %67,5'tir. Bazik koşullarda renk gideriminin yüksek olması OH <sup>-</sup> yüksek oksitleme yeteneğindedir. 60 dakika ozonlama ile sonra oluşan ara ürünler (fenoller, kinonlar, hidrokinonlar, ftalik asitler, mukonik asitler, fumarik asitler, maleik asitler) kaybolur. Başlangıçta GC-MS ile tespit edilen bileşikler 5-n-bütül-nonan, 2-etil-1,4-dimetil-benzen, 2-metil-5,3-propil-fenol iken ozonlama sonucunda 7-isopropil-7-metil-nana-3,5-dien-2,9-dion, 4-hidroksioktahidronaftalen-1(2H), 2-metil-5,3-propil-fenol'dür. Bazı aromatik bileşiklerin ozonlama ile çok yavaş reaksiyona girdikleri ve daha uzun uygulama zamanı gerektirdiği gözlenmiştir. Biyoyıkılabilirliğin (BOI <sub>5</sub> /KOI) arttığı ve ekotoksitenin azaldığı bulunmuştur.	Somensi ve arkadaşları (2010)

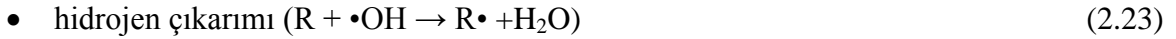
Atıksuyun Karakteristiği	Çalışma Koşulları	Sonuç	Referans
Reaktif, dispersif boyalar içeren atıksu	-Ozonlama pH:8,6-8,8'de 18,5-24 mg/l ozon dozlarında gerçekleştirilmiş. Toksikite testi <i>Daphnia magna</i> ile gerçekleştirilmiştir.	-%86-96 renk, %33-39 çözünür KOI, %57-64 total KOI giderimi sağlanmış, toksisite %80-90 azalmıştır. -Transfer edilen ozon dozu 129-200 mg/l'dir.	Selçuk ve arkadaşları (2006)
Antrakinin boya olan C. I. Reaktif mavi 19 çözgeni	10 mg/l boya konsantrasyonunda 4l kesikli silindirik reaktörde pH:5,7'de 8,8 mg/l ozon besleme hızında çalışılmıştır.	- Primer ozonlama ürünleri; 1,3-indanon, 3,7-dimetil-2,3,3a,4,5,6-hekzahidro-1-benzofuran, 4-amino-3-metil-fenol, 2-(1,1-dimetelel)-4-metil-furan, 2,3-dihidro-8-hidroksifuro(2,3-b)-kinolin, 1-etilbutil-hidroperoksittir. Toksikite testi Microtox teknoloji kullanılarak yapılmıştır. Ozonlama süresi arttıkça toksisite azalmıştır.	Fanchiang J M ve Tseng DH (2009)
Antakinon boya olan C. I. Reaktif mavi 19 çözgeni	-Boya konsantrasyonu 200 mg/l -pH:3; pH:6,5; pH:10'da 18 ve 38 dk sırasıyla 25 ve 55 g/m <sup>3</sup> ozonlanmıştır.	- Ozon dozu ve reaksiyon süresi arttıkça renk giderimi artmıştır. Boya konsantrasyonunun artmasıyla giderim azalmıştır. pH arttıkça renk gideriminde pek değişiklik olmamakla beraber, giderim sırasında organik ve inorganik asit oluşumundan dolayı pH düşmüştür. Elektrolitlerin ozonlamaya etkisi ozonun çözünürlüğü pH, sıcaklık, iyonik şiddet ve radikal tutucuların varlığından etkilenir. RB 19'un degradasyon hızına elektrolitlerin hızı da etkilidir. NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sodyum asetat (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na), Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> kullanılan elektrolitlerdir. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub> ilavesinin giderim kinetiğine pozitif etkisi vardır ve ozonun ömrünü arttırır. NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sodyum asetat (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na) ilavesi ozon tüketimi ile sonuçlanır, degradasyona negatif etkisi vardır. 40 dakika ozonlama ile oluşan ana oksidasyon ürünleri sülfat, nitrat, format, asetatdır. 45 dakika sonra RB 19 tamamen giderilmiştir. Bu aşamada KOI ve TOC giderimi sırasıyla %28,3 ve %8,5'tir. 90 dakika sonra KOI ve TOC giderimi sırasıyla %55 ve %17'dir	Bagha ve ark. (2010)
İpek, yün, deri boyamalarında kullanılan malakit (bakır) yeşili (MG) çözgeni	-Boya konsantrasyonu 1,82 mM -Çözgen pH'ları pH:3, pH:7, pH:10 -Ozonlama süresi 30 dk -Degradasyon kinetikleri ve sitokiyometrisi MG'nin <i>Bacillus subtilis</i> (NRRL B-354) ve <i>Stapylococcus epidermis</i> (NRRL B-4268) üzerine antibakteriyel etkisi araştırılmıştır.	- Yıkılabilirlik: pH: 3>pH:10 > pH:7 -İlk 15 dk boyanın %5'i bozunmuştur. - Renk giderimi reaksiyonun ozon/ MG oranı yaklaşık 2 -Boyaların başlangıç konsantrasyonu 1,82-0,30 mM ve kinetik sabitler 0,223-0,769 L/dk'dır -reaksiyon kinetiği yalancı birinci dereceden - k <sub>app</sub> , harcanan ozon ile ters orantılı olarak bulunmuştur - oluşan ara ürünler; tetrametoksi etan, 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon, butan-1,2,4-triol, benzaldehit, N,N-dimetil-benzenamin, asetofenon, 2-hidroksi-metilbenzoat, fenol, benzoik asit, 4-dimetilamino-difenilmetan, dihidoksibenzen, p-benzoil-N,N-dimetilanilin ve C.I. bazik yeşil 4 - MG'nin antibakteriyel ajan olduğu bulunmuştur.	Kuşvuran ve ark. (2011)

Atıksuyun karakteristiği	Çalışma koşulları	Sonuç	Referans
Remazol siyah 5 azo reaktif boya içeren çözgen	-2 g/l ozon dozu ile 6 saat ozonlama -Kullanılan toksisite testleri: Biyoluminesans test ve nötral kırmızı sitotoksosite testi	-KOI ve TOK giderimi sırasıyla %40 ile %25. -Sülfat, nitrat, format gibi asidik ürünler oluşmasıyla pH'nın azaldığı, iletkenliğin arttığı belirtilmiştir. -Ozonlama süresi arttıkça toksisitenin azaldığı belirtilmiştir.	Wang ve ark. (2003)
Remazol kırmızı (RB), remazol turkuaz, remazol siyah (RL), remazol altınsarı (RNL) içeren sentetik boya çözgeni	-0,5 g/l boyar madde konsantrasyonu kullanılmıştır. -500 rpm karıştırma hızında pH:8,7'de 25 °C'de 52,5 mg/l ozon dozunda 60 dk ozonlama gerçekleştirilmiştir.	-Giderim radikal zincir reaksiyonu ile gerçekleşmiştir. -Ön ozonlanmış çözgene boya ilavesi ile daha tutarlı sonuçlar ve yüksek hızlar bulunmuştur. Karıştırma hızı giderim hızından bağımsızdır ve 500rpm optimum olduğu bulunmuştur. -Gaz fazdaki farklı ozon konsantrasyonları farklı renk giderim hızları vermiştir, yüksek konsantrasyondaki boyaları gidermek için düşük akış hızları kullanılması gerektiği bulunmuştur. Renk giderimi birinci dereceden olduğu belirtilmiştir.	Tabrizi ve ark. (2011)
Pamuk-sentetik tekstil endüstrisi atıksuyu	-Atıksuya koagülasyon-flokülasyon ve ozonlama prosesleri birlikte gerçekleştirilmiştir. -Ozonlama 24 mg/l ozon dozunda 1 l atıksuda orijinal pH'ta gerçekleştirilmiştir. -Toksosite testi <i>Daphnia magna</i> ile gerçekleştirilmiştir.	-1000 mg/l FeSO <sub>4</sub> dozlama ile %55 KOI, %80 toksisite giderimi elde edilmiştir. -1500 mg/l Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ile %60 renk, %56 KOI, %70 toksisite giderimi elde edilmiştir. -Koagülant dozu arttıkça, sülfat konsantrasyonu artar, koagülasyon sırasında metal kompleksler oluşur. Metal komplekslerin sülfat toksisitesine neden olduğu bulunmuştur. -10 dk ozonlama ile %80 renk giderimi, 20 dk ozonlama ile atıksu toksik değil. - Reaksiyon birinci dereceden olduğu bulunmuştur. -Transfer edilen ozon dozu 71,4 mg/l olana dek atıksu toksik. ≥82,3 mg/l ozon dozundan sonra toksik değil. Bu konsantrasyonda KOI/TrO <sub>3</sub> oranı 7 olarak bulunmuştur. - <i>Daphnia magna</i> için >120 KOI değeri toksik olduğu bulunmuştur. Oluşan ürünler toksik etkiye sahip, ozonlam süresi arttıkça toksik etki azalmıştır.	Selçuk (2005)
Tekstil endüstrisi reaktif boya banyoları	- boyama prosesinde kullanılan boyar madde türleri, inorganik ve organik yardımcı kimyasal maddelerin ozon prosesine etkisi araştırılmıştır.	-Reaktif boya banyosu numunesinde 300 mg/l ozon dozunda 5 dk içerisinde %80 giderim verimi ile 1600 Pt-Co birimi renkten 330 Pt-Co birimi renge inilmiştir. 30 dk ve 600 mg/l ozon dozu uygulandığında ise 55 Pt-Co birimi renk değerine kadar inilmiştir. NaCl ve Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'ün ozon ile oksidasyon mekanizmasını önemli derecede etkilemediği belirlenmiştir. Boyama prosesinde yardımcı kimyasal madde olarak kullanılan iyon tutucunun oksidasyon mekanizmasını etkilediği ve gerçek boya banyosu ve sentetik numuneler arasındaki farkın nedeni olduğu sonucuna varılmıştır.	Ölmez ve ark. (2003)

Atıksu karakteristiği	Çalışma koşulları	Sonuç	Referans
Pamuk ve poliester tekstil fabrikası atıksuyu (reaktif ve dispers boyalar içeriyor)	-40 mm çapta 1100 mm uzunlukta silindirik pyres cam reaktör ozonlama işlemi sırasında kullanılmıştır. -Ozon dozu 9,6 mg/dk -pH 5, pH 9, pH11'de 10 dk ozonlama gerçekleştirilmiştir. -600 mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ozon oksidasyona olan etkisini belirlemek için kullanılmıştır. -%50 seyreltme ile yeni doğmuş <i>Daphnia magna</i> toksisite testinde kullanılmıştır. -Transfer edilen ozon hızı 9,5 mg/l'dir.	-Transfer edilen ozon dozu ilk 10 dk artmış, 15-20 dakikalarda sabitlenmiş, 45 dakikaya kadar yavaş yavaş artmıştır. -Toplam transfer edilen ozon dozu 140,6 mg/l olarak tespit edilmiştir. -10 dakika ozonlamadan sonra %90 renk giderimi elde edilmiştir. -2,5 dk ozonlamadan sonra %40 çözünür KOI giderimi sağlanmıştır, 15 dk sonra bu %5'e düşmüştür, 45 dk sonra %40'a artmıştır. -25-35 dakika sonra toksisite %60 azalmıştır, 35 dk sonra toksisite tamamen giderilmiştir. -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesi ile renk ve absorbanans giderimi artmıştır. -Atıksuyun kompozisyonu renk yoğunluğuna bağlı olduğu, bu da akut toksisite ile ilgili olduğu belirtilmiştir.	Selçuk ve Meriç (2006)
Sekiz ticari reaktif azo boya içeren çözgen	-1 l borosilikat cam reaktör ozonlama sırasında kullanılmıştır. -30 dk ozonlama sonrasında ölçümler UV-vis ile gerçekleştirilmiştir.	-Optimum ozon konsantrasyonunda (4,33 mg/l) 30 dk renk %60-90 giderilmiştir. -pH arttıkça KOI ve renk giderimi artmıştır. -pH:10 da renk %90 giderilmiştir. -Renk giderimi sırasında pH 10'dan 3'e düşmüştür. -500 mg/l boya içeren sentetik atıksuda %20-70 KOI giderimi edilmiştir. Bu oran boyaların kompleks yapısına göre değişmiştir. -50-100 mg/l boya konsantrasyonunda TOK giderimi %55 olarak bulunmuştur. -Ana oksidasyon ürünleri: asetat, format, sülfat ve bazı boyalarda klorür olarak gözlenmiştir. -Ozonlama sonrasında biyoyokılabilirlik (BOD <sub>5</sub> /KOI) artmıştır. -Reaksiyon hızı birinci dereceden olduğu bulunmuştur.	Sarayı ve ark. (2007)
Tekstil atıksuyu	-Öncelikle ozonlama sonra fiziksel-kimyasal uygulama ve NF membran uygulamaları denemiştir. -Ozonlama 1-12 gO <sub>2</sub> /saat ozon dozunda 25 l reaktörde 30-60 dakikada gerçekleştirilmiştir. -Koagülasyon %12,8'lik Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , flokülasyonda anyonik ve kationik flokulant kullanılarak gerçekleştirilmiştir. -Membran alanı 0,012 m <sup>2</sup> 'dir. Transmembran basıncı 0,2 MPa, besleme akış hızı 0,4 m <sup>3</sup> /saattir.	-Ozonlama olmadan fiziksel-kimyasal uygulamada pH 6'da 750 mg/l koagülant ilavesi ile KOI gideriminin maksimum olduğu bulunmuştur (KOI ve renk giderimi sırasıyla %36 ve %74). -30 dk ozonlama sonrası fiziksel -kimyasal uygulama ile KOI ve renk giderimi en iyi pH:6,5'te gerçekleşmiştir. Optimum koagülant dozunun 400 mg/l, renk gideriminin %100 olduğu bulunmuştur. -60 dk ozonlama sonrası fiziksel-kimyasal uygulamada optimum pH 6,5 optimum koagülant dozu 300 mg/l olarak tespit edilmiş, 30 dk fazla ozonlamanın etkisinin olmadığı belirtilmiştir. -NF-90 membran atıksuyu tekrar kullanılabilir hale getirmiştir.	Barredo - Damas ve ark. (2005)
Direk boya (Sirius mavi SBBR) içeren tekstila atıksu	-Boya konsantrasyonu: 400 mg/l, çözgen:2 l, ozon konsantrasyonu 24g/m <sup>3</sup> ve işlem pH8'de gerçekleştirilmiştir.	-Boya konsantrasyonu arttıkça renk giderim zamanı artmış; ozon dozu arttıkça renk giderim zamanı azalmıştır. -pH 12'de renk giderimi maksimum olduğu bulunmuştur. Renk 26 dk'da giderilmiştir.	Turhan ve Turgut (2009)

## 2.6.5 İleri Oksidasyon Prosesleri

Son 20 yılın üzerinde, çevresel kirlenmelerle ilişkili olarak ekolojik risklere ve insan sağlığına artan duyarlılıktan dolayı çevresel düzenlemelerde daha katı kurallar alınmıştır. Bu yüzden bu ihtiyaçları daha az bir maliyetle gerçekleştirmek için daha ileri arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir grubu İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP) olarak tanımlanır. Bu prosesler genel olarak ortam sıcaklığı ve basıncında dahi kuvvetli ve bu nedenle az seçici, kısa elektrofilik karakterli bir oksidan (OP= 2.8 eV) olan hidroksil radikali ( $\bullet\text{OH}$ ) üretimi ve kullanımını gerektirir (Oppenlaender 2003, EPA 1998). Hidroksil radikalleri sıradışı reaktif türlerdir ve organik moleküllerin üzerine hücum ederler. Bu atak sırasında seçici davranmamaları, hidroksil radikallerinin atıksu artımında ve atıksulardan kirlilik gideriminde kullanımına izin vermektedir. Hidroksil radikaller organik kimyasallara;

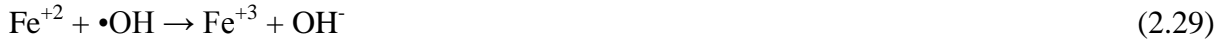


Biyolojik olarak ayrışamayan, çoğunlukla toksik ve/veya inert kirleticilerin oksidasyonu için gerekli hidroksil radikali fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan yollarla üretilebilir. Bu proseslerin en önemli özelliği endüstriyel bir atıksuyun toksisitesini azaltması ve biyolojik arıtılabilirliğini arttırmasıdır. İleri oksidasyon teknikleri arasında fenton, fotofenton,  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV-A} + \text{H}_2\text{O}_2$  ve ozonun çeşitli kombinasyonları da yer alabilmektedir.

### 2.6.5.1 Fenton prosesi

Fenton reaktanı, demir (II) iyonu tarafından katalizlenen  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidasyonu olarak tanımlanmaktadır. Fenton oksidasyonu, demir(II) tuzları (genellikle  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  birlikte bulunduğu, asidik ( $\text{pH} = 2-5$ ) ortamlarda meydana gelmektedir.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve Fe (II) iyonları kuvvetli asit ortamda oldukça kararlıdır. Zincirleme reaksiyonlar sonucu oksitleme gücü yüksek hidroksil radikalleri meydana gelmektedir. Oksidasyonla yüksek molekül ağırlıklı maddeler daha düşük ağırlıklı moleküllere dönüşürken  $\text{Fe}^{+2}$ 'den  $\text{Fe}^{+3}$ 'e yükseltgenmektedir. Organik madde ve Fe (II) iyonları bulunan kuvvetli asit bir ortama  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilave edildiğinde kompleks bir redoks reaksiyonu meydana gelmektedir (Şahin 2006).

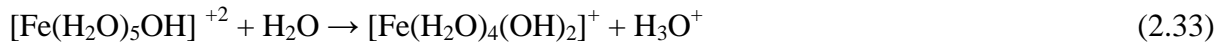
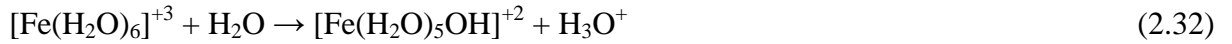




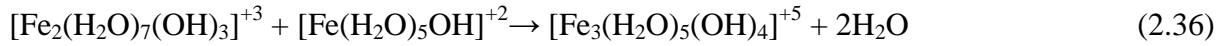
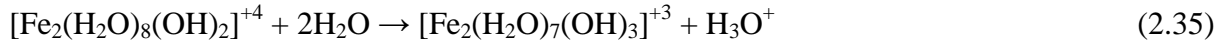
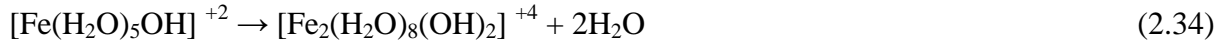
Oluşan hidroksil radikali organik madde (RH) ile reaksiyona girerek boya moleküllerinin kromofor ve kromojenini parçalamakta ve böylece renk giderimini sağlamaktadır.



Organik maddelerin parçalanarak ürünlere dönüşmesi renk gideriminde avantaj sağlamaktadır. Yukarıdaki reaksiyonlara takiben demir iyonları suya verildiği zaman hidroksit iyonları ile ferrik hidroksi komplekslerini oluşturmakta ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelmektedir.



Yukarıdaki eşitliklerde oluşan kompleksler polimerize olmaktadır. Düşük pH değerlerinde koagülasyon meydana gelmekte ve rengin azalması sağlanmaktadır.



Atıksuda içerisinde geri kalan rengi giderilmiş boya molekülleri yumaklaştırılıp çöktürebilmektedir. Bu nedenle proses KOI giderimini sağlamaktadır. Fenton prosesinin en iyi çalışma aralığı pH 2 – 5 arasındadır. pH 3,5'den düşük olduğunda demir II ve hidrojen peroksit daha kararlı olduğundan oksidasyon gücü fazladır. pH 4'ten sonra demir II hidroksit kompleksleri oluşmaya başlamaktadır. Bu da çalışma veriminin düşmesine neden olmaktadır. Ortama ilave edilen demir II dozunun artması redoks reaksiyonlarının tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olduğundan giderme verimini etkilemektedir. Fenton prosesinde yüksek  $\text{H}_2\text{O}_2$ : organik madde oranı daha yüksek organik madde bozunması, yüksek demir konsantrasyonu ise yüksek reaksiyon hızı sağlamaktadır. Ancak, hidrojen peroksit miktarındaki artış renk giderimini arttırmakla beraber suda reaksiyona girmeden kalan hidrojen peroksit KOI girişimine yol açmaktadır. Bu sebeple çalışmalarda mutlaka reaksiyon sonunda atıksudaki hidrojen peroksit miktarı kontrol edilmelidir.  $\text{Fe}^{+2}$  ya da  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunun fazla olması durumunda ortaya çıkan  $\bullet\text{OH}$  reaksiyonlarının önlenmesi için  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarının belirlenmesine dikkat edilmesi gerekmektedir. Başka bir deyişle proses verimini maksimuma çıkarabilmek amacıyla öncelikle optimum  $\text{Fe}^{+2}$ : $\text{H}_2\text{O}_2$  kütle oranının belirlenmesi gerekmektedir. Fenton prosesi için en iyi sıcaklık 25 – 40 °C arasındadır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça fenton prosesi ile renk giderme veriminin arttığı ve hidrojen peroksitin dönüşüm süresinin kısaldığı görülmüştür (Meriç ve ark 2004).

Ayrıca fosfat, sülfat, florid, bromid, klorid gibi iyonlar fenton reaksiyonunu inhibe eder (Stasinakis 2008).

Fenton prosesiyle ilgili literatürdeki çalışmaların bazıları Çizelge 2.13'te özetlenmiştir.

**Çizelge 2.13** Literatürde bulunan Fenton proses uygulamalarından örnekler

Referans	Çalışılan Boya	pH	T°C	K.S.(dak)	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %	KOI	Renk %
Kuo(1992)	Reaktif boyalar	3,5	50	30	0,42	88%	97%
	Tekstil atıksuyu	3-5	50	30		90	97
Lin(1997)	Renkli Atıksu	3	30	20	0,25	90	80
Kang S.F. (1997)	Tekstil ikincil arıtma çıkışı	3-5	-	-	0,5-1	78	94
Park (1999)	Reaktif Red	5	20	-	0,1	54	91,2
	Reaktif yellow	4	20	-	0,08	52	18
	Tekstil end. çıkış atık suyu	3	20	-	0,4	58,9	45,7
Kang Y.W.(2000)	Sızıntı suyu (aerobik ve anaerobik arıtma sonrası)	3,5	25	-	1,05	60	70
	Remazol siyah 5, Remazol						
Karla ve ark. (2002)	kırmızı Remazol sarı boya içeren atıksu	-	-	-	0,1	56,4	-
	Red M5B, Blue MR azo boyları						
Swaminathan ve ark. (2003)	H-acid boya ara ürünü	3	-	120	10 – 25, 400–500	78-82	-
Meriç ve ark. (2004)	Reaktif siyah 5	3	40	20	0,4	71	99

### 2.6.5.2 Katalitik Ozon Prosesleri

Heterojen katalizörler, inatçı organik bileşikler yıkmak için kullanılır. TiO<sub>2</sub> ve MnO<sub>2</sub> gibi metal oksitler, •OH radikali oluşumunu artırır. Mn<sup>+2</sup>, Mn<sup>+4</sup>, Fe<sup>+2</sup> gibi tuzlar ozonlama hızını artırır (Beltran ve ark. 2002).

Guendy (2009), direk scarlet 4BS ve direk pembe 3B boyları içeren atıksuyun renginin gideriminde CrO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub>, ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O gibi tuzların etkisini araştırmıştır. Renk giderimi 25 °C'de 700 ml boya çözgen hacminde 20 g ozon/m<sup>3</sup> konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O katalizörünün renk gideriminde bu atıksu için en etkili olduğunu bulmuştur.

### 2.6.5.3 UV oksidasyon prosesleri

#### • Foto-Fenton Prosesi

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları, Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir (Alaton ve Gürses 2004). Foto-Fenton prosesinin esası, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in reaksiyona



girmesi sonucu, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. UV radyasyonu ile gerçekleşen Foto-Fenton prosesinin reaksiyonu ise şöyledir;



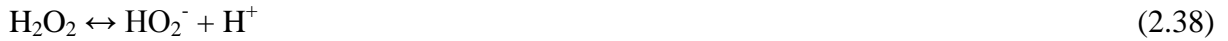
Bu işlemler yakın UV radyasyonu ve görünür ışık ortamında gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, Foto-Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin daha fazla oluşması nedeni ile gerekli olan reaksiyon süresi daha kısa olup, reaksiyon koşullarının optimize edilebilmesi daha da kısalmaktadır (Çatalkaya ve ark. 2003).

Balcıoğlu ve ark. (2000), UV destekli fotokatalitik metodunu 75 mg/l RB5 çözeltisinin rengini gidermek için uygulamışlar ve pH 3, 0.5 mM FeSO<sub>4</sub> ve 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda %97 KOI giderimi elde etmişlerdir.

Muruganandham ve Swaminathan (2004) tarafından yapılan çalışmada, Reaktif Orange 4 (RO4) reaktif azo boyası ile optimum koşullar altında gerçekleştirilen renksizleştirme çalışmalarında Foto-Fenton prosesinin Fenton prosesine göre daha etkili olduğu bulunmuştur.

- **Ozon ve Hidrojen Peroksit Prosesi (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Perokson)**

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ozonun aktivatörü olarak kullanılır, ozonun •OH radikallerine parçalanmasını hızlandırır. Asidik pH'ta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon ile çok yavaş reaksiyona girer, yüksek pH'da ozon HO<sub>2</sub><sup>-</sup> oluşturur. Bu durumda renk giderme oranı artarken atıksuda ek bir kirlilik yükü meydana gelmektedir. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedirler. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> kombinasyonu ile renk giderimi direkt, metal – kompleks ya da mavi dispers boyalar için uygun bir yöntemdir. Ancak asit ve kırmızı dispers boyaların gideriminde ve direkt, metal – kompleks, dispers ve reaktif boya karışımlarının gideriminde de bazı problemler mevcuttur (Slokar ve ark. 1998).

Muthukumar ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada Asit Red 88, Asit Orange 7, Asit Orange 10, Asit Red 73 boyarmaddelerini ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzunu içeren boya çözeltilerinin O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılmasını

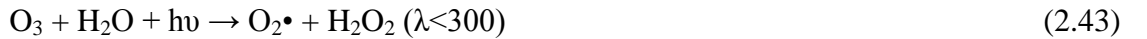
araştırmışlardır. İleri oksidasyon yöntemleri arasında O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin Asit Red 88 boyarmaddesi dışındaki boyarmaddelerin renk gideriminde daha etkili olduğu belirlenmiştir. O<sub>3</sub>/UV prosesinin Asit Red 88 boyarmaddesi için daha yüksek renk giderimi sağladığı gözlemlenmiştir. Asit Orange 10 hariç incelenen boyarmaddelerde % 60'tan yüksek KOI giderimi elde edilirken, Asit Orange 10 boyarmaddesinde O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde % 45'ten az KOI giderimi elde edilmiştir. Yapılan çalışmada; sadece naftelen halkasına sahip asit boyarmaddelerin benzen ve naftelen halkalarının kombinasyonuna sahip asit boyarmaddelerden daha hızlı renk giderimine maruz kaldığı, boyarmaddenin yapısındaki sülfonik asitlerin artmasının renk giderimini kolaylaştırırken azo grupların artmasının renk giderim süresini artırdığı, nötral pH'larda renk gideriminin yavaş olduğu asidik ve alkali şartlarda daha yüksek olmasına karşın O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde pH artışının renk giderim süresini artırdığı ve tuz konsantrasyonunun renk giderimi üzerine etkisinin kesin bir eğilim göstermediği sonuçlarına ulaşılmıştır.

Sentetik boyalara perokson (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>) muamelesi 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile pH 11,5'te gerçekleştirilmiş %74 degradasyon tespit edilmiştir, pH:2,5'te ise %11 degradasyon tespit edilmiştir. Optimum molar oran H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> oranı 1'dir. Giderilen KOI'nin kütesinin harcanan ozona oranı, tek başına ozon prosesine göre 2 kat olduğu bulunmuştur (Karla ve arkadaşları 2011).

- **Ozon /UV Prosesi (O<sub>3</sub>/UV)**

Ozon/UV Prosesi (O<sub>3</sub>/UV) prosesi ilk olarak Prengle ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Garrison ve arkadaşları (1975) siyanid içeren atıksularda denemiştir.

Ozon /UV Prosesi (O<sub>3</sub>/UV) prosesinde UV fotonlarının kullanımıyla ozon molekülleri aktiflenir. Böylece hidroksil radikallerin oluşumu kolaylaşır. Ozon, UV radyasyonunu 254 nm'de absorplar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ara ürününü üretir, sonra •OH'ne parçalanır. Bu dalga boyunda gaz fazındaki ozon için ekstinksiyon katsayısı 3300 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> olup, bu değer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'den daha büyüktür (1,86 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). UV radyasyon kullanarak ozon ile hidroksil radikaller üretme reaksiyonları:



Sık kullanılan ışık kaynağı orta basınçlı cıva lambalardır. Bu lambalar 200-280 nm dalga boyunda ışık üretebilirler. Düşük basınçlı lambalar bu dalga boyunda %80'den fazla UV enerji üretir. Ozonun fotolizi ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve •OH radikali üretilir. Ozon /UV Prosesi (O<sub>3</sub>/UV) organik bileşiklerin oksidasyon hızını artırır.

Shu ve Huang (1995), sekiz değişik azo boyanın ozonla ve ozon/UV ile dekompozisyonunu incelemiştir. 100 litrelik çelik bir reaktörde gerçekleştirilen deneylerde ozon, taban difüzörleri ile ince kabarcıklar halinde verilmiştir. Araştırmacılar, çalışılan bütün boyaların ozonla dekompozisyonun yalancı birinci dereceden kinetiğe uyduğunu belirtmişlerdir. Boyalardan di-azo grubuna giren Direk Sarı 4 ile asit 1'in dekompozisyonun, mono-azo grubuna giren boyalara oranla daha zor olduğunu tespit etmişlerdir. Giriş ozon konsantrasyonunun dekompozisyon hızını çok az etkilediğini, ancak ozon jeneratörü besleme gazı olarak aynı debiye sahip saf oksijen ve hava kullanımının dekompozisyon hızını anlamlı derecede etkilediğini ifade eden araştırmacılar, Asit Oranj 10'un dekompozisyonunda O<sub>3</sub> veya O<sub>3</sub>/UV kullanımının arasında anlamlı bir farkın olmadığını da belirtmişlerdir.

- **Ozon/Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)**

Ozon/UV prosesine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi, ozonun dekompozisyonunu hızlandırır, •OH oluşumunu artırır.



Proseste, kirleticiler UV radyasyonu zayıf olarak absorplar. Azaltılmış UV akışında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in dışarıdan ilavesi maliyetlidir. Kirleticilerin direk fotolizi ana faktör değilse, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foto oksidasyon prosesine alternatif olarak düşünülebilir. UV/O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemlerinin işlem maliyetleri; atıksu akış hızı ve tipi, kontaminant varlığı ve gerekli renk giderim derecesine göre değişir.

- **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ileri oksidasyon prosesi**

Hidrojen peroksit 280 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı ile etkileştiğinde, ısıl bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini aşağıdaki reaksiyona göre oluşturmaktadır. Bu tepkime pH'a bağlıdır ve alkali koşullarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in ısıl bozunması artmaktadır. Bunun nedeni peroksit anyonunun (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 254 nm'de molar absorpsiyon katsayısının (240 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) daha büyük olmasıdır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin suda kolay çözünür olması, ısıl kararlılığı, yatırım maliyetinin düşük olması ve kolay işletilebilir olması bu prosesin sağladığı kolaylıklardan bazılarıdır (Şahin 2006).



Teorik olarak ortamda  $H_2O_2$  konsantrasyonu arttıkça radikal oluşumu artmalı ancak  $H_2O_2$  de  $\bullet OH$  ile reaksiyona girer  $HO_2\bullet$  oluşur.

Bu prosesin dezavantajı, güneş ışığını UV ışık kaynağı olarak kullanamamasıdır. Bu metodun avantajları çamur oluşturmaması, oda koşullarında gerçekleştirilebilir olması, aerobik biyolojik çürüme prosesi için kullanılabilecek oksijen üretimidir.

$H_2O_2/UV$  prosesini etkileyen faktörler;  $H_2O_2$  konsantrasyonu, UV ışık şiddeti, pH, boya yapısı ve boya banyosu bileşimidir. Temas süresi renk giderimini etkiler. Reaktif ve azo boyaların yıkımı 30-80 dakikada gerçekleşir. Reaksiyon süresi arttıkça renk giderimi artar. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça iç optik yoğunluk arttığından çözelti UV radyasyona daha az geçirgen olur,  $H_2O_2$  fotolizi azalır,  $\bullet OH$  radikalleri azalır (Kalra ve arkadaşları 2011).

Slokar ve ark. (1998), boyar maddelerin  $H_2O_2/UV$  prosesi ile giderimi üzerine yaptığı çalışmada asit boyaların  $H_2O_2/UV$  ile bozunmasının çok daha kolay olduğunu ve azo gruplarının sayısının artması ile proses veriminin düştüğünü göstermiştir. Ayrıca sarı ve yeşil reaktif boyaların giderimi için daha uzun süre gerekirken diğer reaktif boyalar ve metal – kompleks ile dispers boyalar için daha kısa süre gerektiğini sonucuna ulaşılmıştır. Çizelge 2.14’te literatürde bulunan  $H_2O_2/UV$  prosesi uygulama örnekleri gösterilmiştir.

**Çizelge 2.14** Literatürde bulunan  $H_2O_2/UV$  prosesi uygulama örnekleri

Boya/Atıksu	Çalışma koşulları ve sonuç	Referans
reaktif boya	$H_2O_2/UV$ prosesi ile 1-2 saat içinde TOK giderimi %80-82	Georgiou ve ark. (2002) ve Rosario ve ark. (2002)
sentetik boya banyosu	680 mg/L $H_2O_2$ kullanarak pH= 3 ve pH=7’de TOK giderimi sırası ile %30.4 ve %13.9	Arslan ve ark. (2002)
reaktif mavi 19	2,5 mmol/l $H_2O_2$ dozajında 30 dakikadan daha az sürede renk giderimi	Rezaee ve arkadaşları (2008)
metil oranj içeren sulu çözelti	UV ışık kullanarak %26 giderim; reaksiyon hızı sıfırıncı derecedendir. $H_2O_2$ varlığında, 3 dk muamele ile renk %100 giderilmiştir. Reaksiyon birinci derecedendir. Optimum $[H_2O_2]_0 / [MO]_0$ oranının 590.	Haji ve arkadaşları (2011)

#### • Heterojen Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri

Heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri olarak; UV/TiO<sub>2</sub> prosesi (350 nm), UV/ZnO prosesi (350 nm), UV/boya prosesleri (350 nm) kullanılmaktadır. Bu proseslerden en yaygın kullanılanları UV/TiO<sub>2</sub> ve UV/ZnO prosesleridir. Bu süreçte kullanılan radikal kaynakları yarı-iletkenlerdir. Yarı-iletkenler, iletken ve yalıtkan arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan katılardır. Yarı-iletkenler iki farklı enerji bandıyla karakterize edilirler. Düşük enerji valans bandı ve yüksek enerji iletim bandı. Her bant bulunduğu enerji düzeyi spektrumunu içerir.

TiO<sub>2</sub> için bant açıklığı 3,2 eV'tur. Bu değeri aşmak için gerekli dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir. TiO<sub>2</sub>'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması Şekil 2.15'te özetlenmiştir. Ancak birincil fotokatalitik mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Birgül 2006).



$e^-_{\text{CB}}$  : İletkenlik bandındaki elektron

$h^+_{\text{VB}}$  : Valens banttaki foton

TiO<sub>2</sub> taneceği yüzeyinde, bant boşlukları H<sub>2</sub>O ve OH<sup>-</sup> ile disosiasyona girerek aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi •OH radikalini oluştururlar.



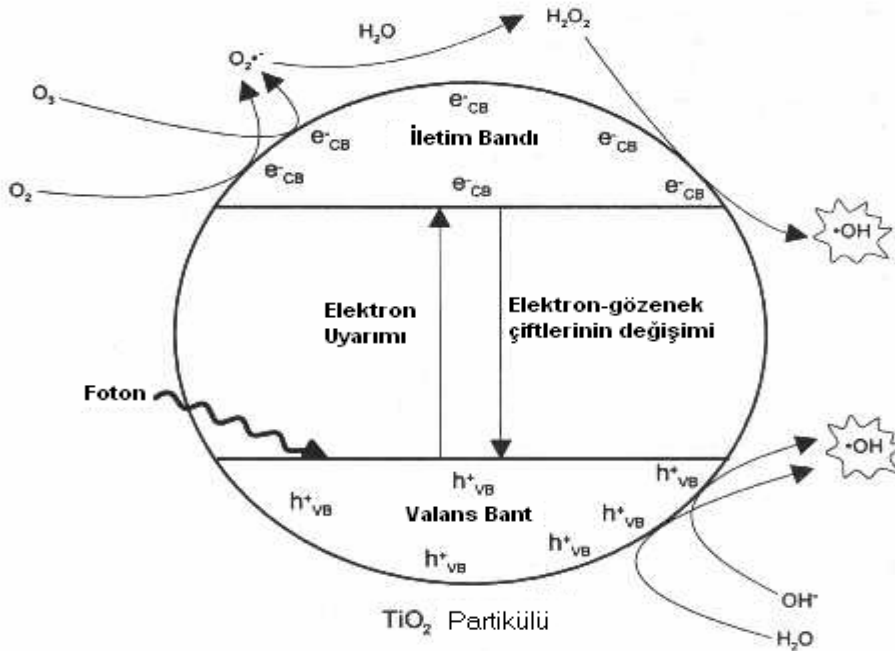
Buna ilave olarak iletim bandındaki elektron da O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek aşağıdaki şekilde süperoksit (O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>) iyonlarını oluşturur.



O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ile reaksiyona girerek •OH, OH<sup>-</sup> ve O<sub>2</sub> oluşturur.



Ayrıca yukarıdaki ilk denklemde oluşan OH<sup>-</sup> fotonla reaksiyona girerek •OH radikalini oluşturur.



Şekil 2.15 TiO<sub>2</sub>'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi (Birgül 2006)

Fotoaktiflenmiş periyodat (UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>) sistemi yeni oksidasyon metodudur. Periyodat iyonları (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>), TiO<sub>2</sub>'den serbest bırakılan iyonları yakalar, böylece h<sub>vb</sub><sup>+</sup>'ın ömrü uzar (Gözmen ve arkadaşları 2009).

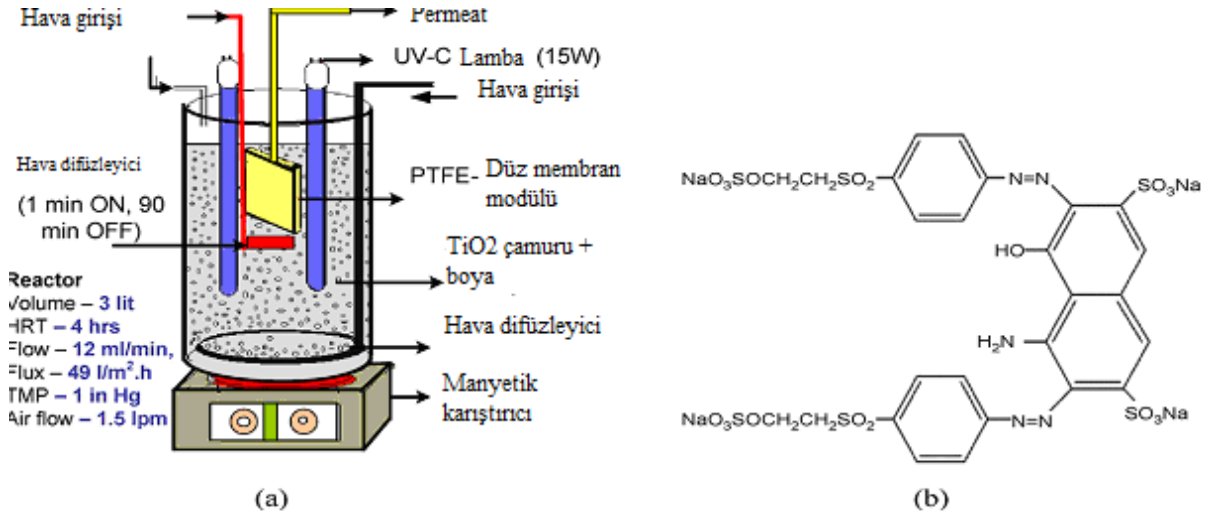
Gözmen ve arkadaşları (2009), 100 mg/l reaktif mavi (RB4) içeren çözgeni pH:3'te UV/TiO<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub> prosesini kullanarak degrede etmişler. Fotokatalitik oksidasyon sonucu •OH radikali oluşmuş ve periyodat varlığında karanlıkta 60 dk degredasyon gerçekleştirilmiştir. 0TiO<sub>2</sub> kullanılmadığında degredasyon % 7. Periyodat konsantrasyonu arttıkça degredasyon hızı artmış, TOK giderimi de artmıştır. Ancak yüksek periyodat konsantrasyonunda hidroksil radikalleri tutulmuştur (•OH + IO<sub>4</sub><sup>-</sup> → OH<sup>-</sup> + IO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

### Çizelge 2.15 Literatürde bulunan heterojen fotokimyasal oksidasyon örnekleri

Boya/Atıksu	Çalışma koşulları ve sonuç	Referans
Direk kırmızı 23 (azo reaktif tekstil boya)	UV/TiO <sub>2</sub> sistemi. Asidik pH ve 4 mg/l TiO <sub>2</sub> kullanımı optimum doz.	Sohrabi ve Gbavan (2008)
Asit mavi 9 boya	TiO <sub>2</sub> prosesi ile %97 giderim	Kalra ve ark. 2011
Üç sülfolanmış boya (asit oranj 7 (AO)), asit kırmızı 151 (AR151), asit mavi 113 (AB113) içeren boya karışımı	Optimum pH'ın 7, TiO <sub>2</sub> konsantrasyonun 1 g/l. Bu koşullar altında 4 saatte %84 giderim. Fenton ve fotofenton proseslerinde renk gideriminin % 86 ve % 97'dir. 5-10 dk fotofenton uygulaması sonucunda fenol, fitalik anhidrit, süksinik ve malik asit oluşmuştur. Anhidrit sonra formik asit, asetik asit ve okzalik aside dönüşür.	Prato – Garcia ve Buitron (2011)
Reaktif Kırmızı 120 azo boya	pH 3'te 30 dakikada %90 maksimum bozunma	Kuşvuran ve ark. (2004)
Ticari boya Procion sarı H-EXL içeren sentetik ve gerçek tekstil atıksu	Optimum pH 5, optimum TiO <sub>2</sub> dozajının 1 g/l. 10 mg/l boya gideriminin adsorpsiyon ve fotokatalitik degredasyon için sırasıyla % 46,4 ve %100'dür. Fotokatalitik degredasyon, Langmuir – Hinshelwood heterojen katalitik modeline göre yalancı birinci dereceden kinetiğe sahip.	Barakat (2011)
Gerçek tekstil boyaevi atıksuyu	KOI gideriminde %40-%90 arasında giderim. TiO <sub>2</sub> 'nin farklı iki formu (anataz, rutil) kullanılmıştır. Anatazin daha aktif. TiO <sub>2</sub> miktarı arttıkça degredasyon artmıştır, belli bir değerde pratik olarak sabitlenmiştir. Asidik koşullarda (pH:3) ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> varlığında degredasyon artmıştır. Akut toksisite testi Vibrio fisheri kullanarak yapılmıştır.	Pekakis ve arkadaşları (2006)

Damodar ve arkadaşları (2010), boya atıksuların arıtılması için fotokatalitik çamur reaktör ile membran ayırma tekniğini kullanmıştır. Membran fotokatalitik reaktör (MPR), membranın ayırma özelliğini kullanarak sabit TiO<sub>2</sub> süspansiyonu sürdürmeyi sağlar. Membran fotokatalitik reaktörde iki proses sıra ile oluşur. Kirleticiler UV/TiO<sub>2</sub> fotokatalizi ile oksitlenir ve seçilen membran fotolizi sürdürür ve bazı organik türleri reddeder. İki tip membran fotokatalitik reaktör konfigürasyonu kullanılmıştır. Birinci tipte, çamur fotokatalitik reaktör çapraz akış nano/ultrafiltrasyon (NF veya UF) proses kullanılmıştır. İkinci tipte hollow fiber veya düz plaka ultra/mikro filtrasyon (UF veya MF) membran kullanılmıştır,

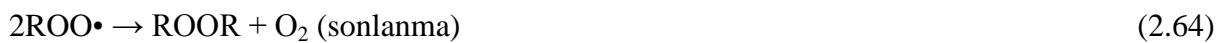
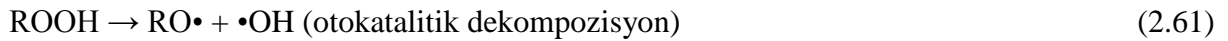
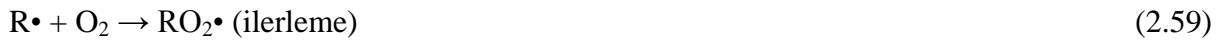
buñlar çamur fotoreaktöre batıktır. Bu konfigürasyonda katalizörün ayrımı fotoreaktör içinde gerçekteşir. Bu çalışmada düz politel-rafluoroetilen (PTFE) mikrofiltrasyon membran modulu çamur fotokatalitik reaktöre batırılmıştır. Her iki atıksu uygulamaları için hibrid membran fotokatalitik reaktör (MPR) oluşturulmuştur. Böylece reaktif siyah 5 (RB5) giderimi uzun süreli performansta katalizör kaybı olmadan gerçekteşirilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak 4 saat hidroluk bekletme süresinde % 82-100 renk, % 45-93 TOK ve % 50-85 KOI giderimi sağlanmıştır.



**şekil 2.16** (a) Membran fotokatalitik reaktörün (MPR) şematik gösterimi (b) RB5 boyanın yapısı (Damodar ve arkadaşları 2010)

#### 2.6.5.4 Islak hava oksidasyonu, Katalitik ıslak hava oksidasyonu

Prosesin esası, kapalı bir reaktörde yüksek sıcaklık (tipik olarak 288 °C) ve basınç (tipik olarak 136 atm) altında verilen basınçlı hava ile kirleticilerin minerilizasyonunu sağlamaktadır. Kirleticilerin minerilizasyonu, artan sıcaklık ve basınçla artmaktadır. Bu metotla birçok kirlenici son ürüne kadar (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) oksitlenmektedir.



Prosesten, çamur veya konsantre atık kaynaklanması söz konusu değildir. Prosesin yüksek kirlilik yüküne sahip ve biyolojik arıtmaya fazla cevap vermeyen atıksulara uygulanması tavsiye edilmektedir. Atıksuya homojen (genellikle suda çözünen metaller) veya heterojen bir katalizör ilave edilirse, prosesin verimi artmaktadır. Katalizör ilave edilmiş

prosesse ‘Katalitik Islak Hava Oksidasyonu’ adı verilmektedir. Katalizör ilavesi reaksiyon hızını arttırdığı gibi gerekli basınç ve sıcaklık seviyelerini de düşürmekte, reaksiyon süresini kısaltmaktadır. Çok büyük maliyetler gerektirmesi ve işletme problemlerinin olması bu metodun dezavantajıdır.

Li ve Ho (1996), haşıl sökmeden gelen atıksulara katalitik ıslak hava oksidasyon metodunu uygulamışlardır. Katalizör olarak bakır sülfat ve bakır nitrat kullanılan deneylerde %80 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Gözmen ve arkadaşları (2009), Reaktif Mavi 4 (RB4) antrakinin boyayı ıslak hava oksidasyonu, ıslak peroksit oksidasyonu ve fotokatalitik oksidasyon ve elektrofenton ileri oksidasyon yöntemleri ile degrade etmişlerdir. 100-250 °C farklı sıcaklıklarda 5,05 mPa sabit oksijen basınında 150 ml paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 100 °C’nin üzerine çıktığında degradasyon artmış; 100 °C, 150 °C, 200 °C ve 250 °C için sırasıyla giderim verimleri %15, %48, %94, %100 olarak bulunmuştur.

#### 2.6.5.5 Ultrasonik Prosesler

Ultrasonik radyasyon, su kalitesinin artırılmasında çekici bir prosestir. Basit bir sistem olup ve toksik yan ürünler üretmez. Ultrasonik radyasyon sıvı ortama uygulandığında, ekstrem sıcaklık ve basınç üretir. Sonuç çözgen ısıl ayrışmasıdır. Bunun yanı sıra hidroksil radikalleri ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretilir. Sonokimyasal prosesler, ultrasonik radyasyona dayanır. Organik bileşiklere yaygın olarak kullanılır. Ultrasonik radyasyon hidrofilik bileşikler için tek başına yüksek yeterli yıkım hızı sağlamaz. Hızı diğer ileri oksidasyon proseslerinden yavaştır. Uzun temas sürelerinde (tipik olarak 5-6 saat) uygun degradasyon gerçekleştirir.

- Ultrases / Ozon

Ozonlama ve sonolitik prosesin kombinasyonu organik maddenin degradasyon hızını artırır. Ozon ve ultrases hibridi organik kontaminantların minerilize edilmesinde etkilidir. Kombine sistem, ozondan iki kat daha büyük degradasyon hızına sahiptir. Ozon ve ultrases varlığında gerçekleşen reaksiyonlar:



#### 2.6.5.6 Elektrokimyasal Prosesler

Elektrokimyasal proseslerin birçoğu türlerin elektrot yüzeyinde doğrudan reaksiyonunu içermektedir. Bu nedenle, bu prosesler direkt (doğrudan) elektroliz adını almaktadır. Diğerleri ise elektrotta aktif türlerin oluşması ve daha sonra bu türlerin hedef



kirleticilerle reaksiyonunu içermektedir. Bunlar ise dolaylı elektroliz adımı almaktadır. Dolaylı prosesler elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektroflokülasyon gibi prosesleri kapsamaktadır.

- **Elektrooksidasyon**

Elektrooksidasyon, çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik vb.) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses olarak tanımlanabilir. Elektrooksidasyonda en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmektedir. Titanyum bazı üzerine RuO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve MnO<sub>2</sub> uygulanması ile oluşturulan anot diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotlar da çok iyi sonuçlar vermektedir (Şahin 2006).

**Çizelge 2.16** Literatürde bulunan elektrooksidasyon örnekleri

Boya/Atıksu	Çalışma koşulları ve sonuç	Referans
Yüksek Cl <sup>-</sup> iyonu konsantrasyonuna sahip bir tekstil atıksuyunun	6330 mg/L klor konsantrasyonuna ve 960 mg/L KOI içeriğine sahip atıksu 60 dakikalık elektrooksidasyon süresi sonucunda Ti/RuO <sub>2</sub> , Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar ile arıtma ve sırasıyla %92, %87,5 ve %85,2 KOI giderimi	Naumezyk ve arkadaşları (1994)
Congo Red, Acid Blue 2K ve Acid – Bright Orange boyarmaddelerini içeren boya çözeltisi	Renk giderimi % 60 – 70 ve arıtılmış su toksik değil.	Yokovlev ve arkadaşları (1998)
Monoazo boyarmaddesi olan C. I. Asit Oranj 7 (AO7)	Bor ile kaplanmış elmas anot; KCl ve Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> yardımcı elektrolitler kullanılmıştır. Renk neredeyse tamamen, KOI'nin ise yüksek oranda giderilmiş, KCl elektrolitinin kullanıldığı deneylerde Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kullanılan deneylere oranla daha yüksek renk giderimi elde edilmiştir.	Fernandes ve arkadaşları (2004)
Asit mavi ve Bazik kahverengi boyaları	Pb/PbO <sub>2</sub> anot; En yüksek elektrokatalitik aktivite boyaların; klorit oksidasyonundan elektrolitik olarak üretilen hipoklorit iyonları vasıtasıyla indirekt oksidasyon ve anot yüzeyine adsorplanan OH• radikali ile reaksiyonu vasıtasıyla direkt oksidasyon ile bozduğu NaCl (2 g/L) ile elde edilmiştir. En yüksek elektrokatalitik aktivite boyaların; klorit oksidasyonundan elektrolitik olarak üretilen hipoklorit iyonları vasıtasıyla indirekt oksidasyon ve anot yüzeyine adsorplanan OH• radikali ile reaksiyonu vasıtasıyla direkt oksidasyon ile bozduğu NaCl (2 g/L) ile elde edilmiştir. Elektrokimyasal parçalanmanın hipoklorit iyonu yokluğunda sadece direkt oksidasyon ile gerçekleştiği NaOH varlığında elektrokatalitik aktivite NaCl kadar yüksek bulunmamıştır. Hipoklorit iyonu eksikliği, elektrot yüzeyinde yapışkan film oluşumu ya da bu elektrolitte oksitlenemeyen stabil ara ürünlerin oluşumu nedeniyle elektrot bozunma ihtimali yüzünden H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektroliti ile elektrot zayıf elektrokatalitik aktivite	Awad ve Galwa (2005)
Asit Red 14	Nanofaz TiO <sub>2</sub> katalizörü veya Co-Bi-PbO <sub>2</sub> /Ti anot kullanımı ile % 15 daha fazla renk giderimi sağlanırken birlikte kullanımları sonucu elektrik akımını artırmadan % 22 daha fazla renk giderimi sağlanmıştır. Sıcaklığın artırılması renk giderimi artmıştır. Optimum koşullar 3,0 V ve 0,01 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu ile elde edilmiştir.	Shen ve arkadaşları (2005)
Reaktif Blue 19 (RB-19)	Titanyum bazlı DSA anot ile 400 mg/L RB-19 ve 1.5 mg/L NaCl konsantrasyonu için % 55.8 KOI giderimi ve % 15.6 TOK giderimi elde edilmiştir. Asidik şartların (pH 4-5), düşük sıcaklığın, yüksek klor konsantrasyonunun, artan akım yoğunluğunun, başlangıç boya konsantrasyonunun azalmasının renk giderim verimini artmıştır. Ara ürünler benzen, 2-hidroksi, 4,4-naftakinon (C.I. dogal Orange ), 1- aminoantrakininon (C.I. Diazo Fast Red AL), benzilalkol, benzaldahit, benzoik asit, fitalit, fitaldehid ve 1,3-indanondur.	Rajkumar ve arkadaşları (2006)

- **Elektrokoagülasyon**

Elektrokoagülasyon atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir (Matteson ve ark 1995). Daha sonra ABD'de 1909'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte elektrokoagülasyon ile içme sularının arıtımı ilk olarak 1946'da ABD'de uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidroliz ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulmuştur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. Kimyasal koagülasyon ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir.

Elektrokoagülasyon proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980'li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspansiyonların stabilitesi yani kararlılığın kırılmasında alternatif akımlı elektrokoagülasyon sistemi kullanılmıştır (EPA 1993).

Kimyasal koagülasyon, koloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Bu amaçla uygun kimyasal maddeler (alum, demir sülfat vb.) ilave edilmektedir. Koagülasyon, koloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması nedeniyle bir araya gelip yeterli Van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi sonucu gerçekleşmektedir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azaltılması ile sağlanmaktadır. Kimyasal koagülasyondan farklı olarak, elektrokoagülasyon prosesinde koagülant uygun anot materyalinin elektrolitik oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Bu süreçte yüklü iyon türleri ile anottan çözünmüş olan metal iyonları, metal hidroksit floklarını oluşturmaktadır. Ancak elektrokoagülasyonda oluşan flokların özellikleri kimyasal koagülasyon ile oluşan floklardan daha farklıdır. Elektrokoagülasyonda oluşan floklar daha az su bağlama eğilimindedir yani daha az su içeriğine sahiptirler. Floklar daha düşük dirence sahip olduklarından daha kolay filtre edilebilmektedirler.

Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle ardı ardına üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (Mollah ve ark 2001);

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerinin oluşumu,
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması,
- Destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanması.

Elektrokoagülasyona etki eden faktörler:

- Akım yoğunluğu,
- Elektrolit türü ve konsantrasyonu,
- Sıcaklık,
- Elektrotlar arası mesafe
- Reaksiyon süresi.

**Çizelge 2.17** Literatürde bulunan elektrokoagülasyon örnekleri

<b>Boya/Atıksu</b>	<b>Çalışma koşulları ve sonuç</b>	<b>Referans</b>
dispers ve reaktif boyalar	Renk giderim verimlerinin ve hız sabitlerinin, akım yoğunluğu, elektrot sayısı, elektrolit konsantrasyonu ile orantılı olduğu ancak elektrotlar arası mesafe, boya konsantrasyonu ve akım hızı ile orantılı olmadığı görülmüştür. Alüminyum elektrotların boya gideriminde demir ve paslanmaz çelik elektrotlara göre daha etkili olduğu ve başlangıç pH'ının 4 – 10 aralığında olduğunda renk giderimini önemli derecede etkilemediği gözlemlenmiştir	Kim ve arkadaşları (2002)
Tekstil atıksuyu	Akım yoğunluğu, pil voltajı, karıştırma hızı ve elektroliz süresi gibi değişkenlerin renk giderimine etkisi araştırılmıştır. MINITAB yazılımını kullanılarak istatistiksel hesaplamalar yapılmış ve elektrod tipi ve boya tipinin, renk giderme prosesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Regresyon analizi sonucunda renk giderme yüzdesi ile değişkenlerin etkisi arasındaki ilişkiyi gösteren bir matematiksel eşitlik bulunmuştur	Gürses ve arkadaşları (2002)
Tekstil atıksuyu	Çözünen demir ve alüminyum elektrot kullanılan elektrokoagülasyon ile arıtılması için basitleştirilmiş bir maliyet analizi yapılmış ve akım yoğunluğu, işletme süresi, atıksu pH ve iletkenliği gibi çeşitli parametrelerin işletme maliyeti üzerine etkisi araştırılmıştır. Asidik ortamda alüminyum elektrotun KOI ve renk giderim verimi demir elektrottan daha yüksek bulunurken zayıf alkali ve nötral ortamda demir elektrot daha verimli bulunmuştur.	Bayramoğlu ve arkadaşları (2004)
Orange II boyası içeren atıksu	Çözünen demir elektrot kullanılması ve boya konsantrasyonu 200 ppm'den düşük olması durumunda % 98'den fazla renk giderim verimi ve % 84'ten yüksek KOI giderimine ulaşılmıştır. Çözünen demir elektrot kullanılması ve boya konsantrasyonunun yaklaşık 50 ppm olması durumunda diğer değişkenlerin optimum değerleri; akım yoğunluğu 34,62 A/m <sup>2</sup> , karıştırma hızı 100 rpm, çözelti konsantrasyonu 50 – 200 ppm, elektrot mesafesi 2 cm, elektrot alanı 0,0106 cm <sup>2</sup> olarak bulunmuştur.	Danesvar ve ark. (2003)

## 2.7 Tekstil Endüstrisi Atıksuları ile İlgili Mevzuat

24/04/2011-227914 sayılı Resmi Gazetede Alıcı ortamlarda renk kirliliğini minimize etmek için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (SSKY) 24.04.2011 tarihinde Renk kirliliği ile ilgili düzenleme ile çalışmamızda kullandığımız atıksuların sınıfına ait alıcı ortam deşarj standartları (Tablo 10.2: Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) Çizelge 2.18'de; (Tablo 10.5: Sektör: Tekstil Sanayii (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) Çizelge 2.19'da; Tablo 10.7: Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri) Çizelge 2.20'de verilmektedir.

**Çizelge 2.18** Tablo 10.2: Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY 2011)

<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Kompozit numune 2 saatlik</b>	<b>Kompozit numune 24 saatlik</b>
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/l)	400	300
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/l)	140	100
Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/l)	5	-
Serbest Klor	(mg/l)	0,3	-
Toplam Krom	(mg/l)	2	1
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/l)	0,1	-
Sülfid	(mg/l)	1	-
Fenol	(mg/l)	1	0,5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	(mg/l)	4	3
pH	(mg/l)	6-9	6-9
Renk	(Pt – Co)	120	110

**Çizelge 2.19** Tablo 10.5: Sektör: Tekstil Sanayii (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY 2011)

<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Kompozit numune 2 saatlik</b>	<b>Kompozit numune 24 saatlik</b>
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/l)	300	200
Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/l)	5	-
Serbest Klor	(mg/l)	0,3	-
Yağ ve Gres	(mg/l)	10	-
Toplam Krom	(mg/l)	2	1
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/l)	0,1	-
Sülfid	(mg/l)	1	-
Fenol	(mg/l)	1	0,5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	(mg/l)	4	3
pH	(mg/l)	6-9	6-9
Renk	(Pt – Co)	120	110

**Çizelge 2.20** Tablo 10.7: Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY 2011)

<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Kompozit numune 2 saatlik</b>	<b>Kompozit numune 24 saatlik</b>
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/l)	400	300
Sülfür (S <sup>-2</sup> )	(mg/l)	0,1	-
Fenol	(mg/l)	1	0,5
Çinko (Zn)	(mg/l)	12	10
Balık Biyodeneyi (ZSF)	(mg/l)	3	2
pH	(mg/l)	6-9	6-9
Renk	(Pt – Co)	120	110

## 2.8 Toksikite İzleme Yaklaşımı

Endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanan mevcut arıtma teknolojileri atığın uygun özellikte olmaması halinde yeterli verimde çalışmadığı gibi, atıksuyun özelliğine bağlı olarak arıtma tesisi çıkışı deşarj suları deşarj edildikleri ortamın ekolojik özelliklerinin bozulmasına yol açmaktadırlar. Bu nedenle alıcı ortamların korunmasında sadece fiziksel kimyasal parametrelerin izlenmesi yeterli olmamakta, toksisite testleri uygulanarak biyoizleme yapılması gerekmektedir. Ülkemizde su kalitesi korunması amacıyla çıkarılan mevcut yönetmelikte bu yönde mevcut atıflardan aşağıda bahsedilmiştir.

Türkiye'deki mevcut 04.09.1988 tarihli Su Kirlenmesi Kontrolü Yönetmeliği (SKKY)'ne bakıldığında balık toksisitesi baz alınarak zehirlilik, “zehirli olarak tanımlanan bir maddenin belirli bir konsantrasyondan fazla olarak su ortamında bulunmasıyla insan sağlığının, çeşitli indikatör organizmaların sağlığının ve ekosistem dengesinin tehdit edilmesi; akut veya kronik hastalıklara, tretajonik, genetik bozulmalara ve ölçümlere yol açma özelliği” ve ZSF (zehirlilik seyrelme faktörü) ise “ atıksuların zehirlilik derecesini belirlemede kullanılan bir birim” şeklinde tanımlanmıştır. Ancak, Tablo 25’de yer alan atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları arasında ve deniz deşarjına izin verilebilecek atıksuların özellikleri ‘nin yer aldığı Tablo 22’de de ZSF değeri belirtilmemiştir.

10.3.1995 tarihli Su Ürünleri Tüzüğü Ek.6; “sulara boşaltılabilecek atıklar” listesinde zehirlik parametresi ve “seyreltilmemiş atıkta test edilen balıkların 48 saat sonunda % 20’sinden fazlası ölmemelidir” ibaresi ile tanımlanmıştır.

11 Aralık 1999 tarihli İSKİ kanalına deşarj için ön arıtma limitleri arasında 48 saatlik balık biyodenyi tanımlanarak tolerans limiti(TL50) % 100 olarak tanımlanmıştır.

Toksosite izlenmesinde; APHA, USEPA, ASTM, ISO, Environment Canada, OECD çeşitli prosedürler geliştirmişlerdir. Bu toksisite test metotları;

- 1) Akut toksisite
- 2) Kronik toksisite
- 3) Kısa süreli sub-lethal (ölüm öncesi kademe) testi
- 4) Yaşam sürecinin en erken kademesinde uygulanan test
- 5) Biyoakümülyasyon testi

başlıkları altında toplanmakta ve değişen sürelerde gerçekleştirilmektedir. Herbir testin, kullanım amacına göre seçimi mümkündür. Akut toksisite genellikle 24 saat içerisinde cevap alınan bir metot olup, çevre etkilerinin tanımlanmasında esas alınmaktadır.

Atıksu toksisite testleri aşağıda belirtildiği üzere pek çok amaç için yararlıdır:

- su yaşamı için uygun çevre şartlarının belirlenmesi,
- çözünmük oksijen (Ç.O.), pH, sıcaklık, tuzluluk, bulanıklık gibi parametrelerin uygun seviyelerinin belirlenmesi,
- atık toksisitesince etkili çevresel faktörlerin ortaya konması,
- atıkların test canlılarına toksisitesi şeklinin ortaya konması,
- bir deşarja veya toksik maddeye su canlılarının rolatif duyarlılıklarının test edilmesi,
- su kirlenmesi kontrolü ihtiyaçlarını karşılamak için atık arıtma miktarının belirlenmesi,
- arıtma metodlarının etkinliğinin belirlenmesi,
- izin verilebilecek atık arıtma oranlarının teknolojik bilgi birikimi ile tartışılması.

Toksisite test metotları çok farklı canlı türleri için tanımlanmıştır. Amaca uygun toksisite testi için organizma seçiminde dikkate alınan kriterler:

1. Türler arasında hassasiyet çok değişken olduğu için, mümkün olduğunca geniş bir aralıkta hassasiyet gösteren bir tür seçilmeli,
2. Yaygın ve bolca bulunabilen türler dikkate alınmalı,
3. Seçilen türler etkiye maruz kalan ekosistemi temsil edici olmalı,
4. Rekreatyonel, ticari ve ekolojik olarak önemli türler seçilmeli,
5. Seçilen türlerin laboratuarda rutin bakımı olabilmeli ve ayrıca laboratuarda yetiştirilebilmeli,

Seçilen türün geçmişi ile ilgili bilgi olması halinde (fizyolojisi, genetik özellikleri, davranışı) elde edilen deneysel verilerin yorumlanması çok daha kolay yapılabilir şekilde özetlenmektedir (Rand 1995).

Evsel ve endüstriyel atıksularda toksisite izleme amacıyla *Daphnia magna*'nın kullanımının avantajları:

- 1) Laboratuvar alt yapısı ve işletme giderleri düşüktür,
- 2) Kısa sürede akut toksisite sonucu (24 saat) alınabilmektedir,
- 3) Laboratuarda yetiştirilebilmeleri ve özellikle genetik özellikleri bakımından tüm organizmaların aynı olabilmesi kirleticilere karşı verdikleri tepkinin yorumlanmasını kolaylaştırmaktadır.

Dezavantajları ise,

- 1) pH, Ç.O., sıcaklık, iletkenlik gibi çevre şartlarına çok duyarlıdırlar,
- 2) Sadece ölüm oranı ile ilgili sonuç vermekteler,
- 3) Akut toksisite ölçümü için pekçok numunede hassasiyeti ortaya konmuş olmakla birlikte kronik toksisite ölçümünde hala tartışmaların mevcut olması şeklinde sıralanabilmektedirler (Meriç Pagano 2002).

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1 Numune Alma Noktaları**

Çalışma kapsamında kullanılan atıksu numuneleri 2 tekstil fabrikalarının değişik (kimyasal, biyolojik, kombine) tesislerindeki arıtma tesisinden temin edilmiştir.

##### **3.1.1.1 Denim Yıkama Endüstrisi Numune Alma Noktaları**

İlk atıksu numuneleri Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde Tablo 10.2: Dokunmuş Kumaş Alt Kategorisinde üretim yapmakta olan ve Ergene Nehri atıksu toplama alanı içinde olup mevcut veya kurulmakta olan Organize Sanayi Bölgelerinde yer almayan denim yıkama fabrikasının atıksu arıtma tesislerinin çeşitli kademelerinden alınmıştır. Tesisimiz Beyazköy mevki / Saray /Tekirdağ'da bulunmakta olup, pamuk esaslı dokunmuş kot kumaşları dikim ve yıkama işlemlerinden geçirmektedir. Tesis haftada 6 gün, yılda yaklaşık 300 gün çalışmakta ve yaklaşık 800 kişiye yakın personel istihdam etmektedir. Üretim proseslerinde, fabrika içinde bulunan kuyulardan temin edilen ortalama 700-750 m<sup>3</sup>'lük bir su tüketimi söz konusudur. Fabrika tam kapasite çalıştığı zaman bu değer 1200 m<sup>3</sup>'e kadar çıkmaktadır. Fabrikadan çıkan atıksular tek bir kanal ile toplanarak ön terfi statik elekten geçerek dengeleme havuzuna alınmaktadır. Bu havuz çıkışında boru içine kimyasallar (alüminyum sülfat (5,5-7,5 pH) - Kireç (7-7,5 pH) ve anyonik polielektrolit) dozlanmakta ve boru flokülütöründe karışım sağlanmaktadır. Kimyasal çöktürme tankında kimyasal çamur ve su ayrılarak atıksu havalandırma havuzuna gönderilmektedir. Havalandırma öncesinde nötralizasyon havuzuna gelen atıksular ardından havalandırma havuzuna alınmaktadır. Oksijenmetre ve zaman saatine bağlı olarak çalışan aeratörler ile atıksuyun oksijenlendirilmesi ve karışımı sağlanmaktadır. Havalandırma havuzundan çöktürme havuzuna geçen atıksular biyolojik çamur ve arıtılmış su olarak ayrılmaktadır. Biyolojik çamur geri devir pompaları ile havalandırma havuzu girişindeki nötralizasyon havuzuna gönderilmektedir. Arıtılmış su Beyazköy deresine deşarj edilmektedir. Şekil 3.1'de denim yıkama fabrikası kimyasal arıtma çıkışı, Şekil 3.2'de denim yıkama fabrikası biyolojik çıkışı gösterilmiştir. Bu tesiste sıklıkla indigo ve reaktif boyalar kullanılmaktadır.



Şekil 3.1 Denim yıkama fabrikası kimyasal arıtma çıkışı



Şekil 3.2 Denim yıkama fabrikası biyolojik arıtma çıkışı

### 3.1.1.2 Pamuk ve Poliester Boyama Endüstrisi Numune Alma Noktaları

Çorlu - Çerkezköy civarında bulunan pamuk ve poliester kumaş baskı- boyama yapan tesiste 250 kişi çalışmaktadır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 10.5: Sektör: Tekstil Sanayii (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) Tablo 10.7: Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri) deşarj standartlarına uyumlu olacak şekilde deşarj yapılmaktadır. Çoğunlukla sentetik tekstil boyamaları yapılmaktadır. Arıtma tesisi kapasitesi 2000 m<sup>3</sup> olup, günlük ortalama debisi 1500 m<sup>3</sup>'tür. Arıtma tesisi biyolojik aktif çamur sürekli sistem prensibiyle çalışmaktadır. Arıtma tesisi üniteleri dengeleme havuzu, nötralizasyon havuzu iki adet havalandırma havuzu, iki adet çöktürme havuzu, çamur yoğunlaştırma ve filtre pres ünitelerinden oluşmaktadır. Havalandırma sistemi Blower ve difüzör sistemi ile çalışmaktadır. Bu tesiste sıklıkla reaktif ve direk boyalar kullanılmaktadır.



### 3.1.2 Numune Alma Programı

Tekstil endüstrisi çok değişken prosesler kullanan ve içerdiği prosesler itibariyle farklı karakteristiklerde atıksulara sahip bir endüstridir. Bu sebepten dolayı atıksuların karakterizasyonu belirlemek için çok sayıda numune temin edilmiş ve karakterizasyonu incelenerek deney koşulları optimize edilmiştir.

Denim yıkama endüstrisi numuneleri kimyasal ve biyolojik arıtma tesisi çıkışından haftada bir gün, 4 ayrı haftada aynı günler olacak şekilde 24 saatlik kompozit numuneler alınmış ve analizler yapılana dek buzdolabında +4 °C’de saklanmıştır.

Pamuk ve poliester boyama yapan endüstri numunleri biyolojik arıtma öncesinden ve sonrasında 3 ayrı haftada aynı gün olacak şekilde alınmış ve analizler yapılana dek buzdolabında saklanmıştır.

### 3.1.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Denemeler sırasında kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır ve saf su ile öngörülen metotlara göre hazırlanmıştır. Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddelerin adları, kayıt numaraları, kullanım yerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1** Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddelerin adları, kayıt numaraları, kullanım yerleri

Kimyasal Adı	Kayıt No	Kullanım Yeri
Potasyum iyodür	7681-11-0	Ozon dozunun belirlenmesi
Nişasta	9005-25-8	Ozon dozunun belirlenmesi
Sülfürik asit	7664-93-9	KOI tayini
Gümüş sülfat	10294-26-5	KOI tayini
Cıva sülfat	7783-35-9	KOI tayini
Demir amonyum sülfat	7783-85-9	KOI tayini
Fenonthrolin monohidrat	5144-89-8	KOI tayini
Sodyum tetra borat	1303-96-4	Amonyum azotu tayini
Metil kırmızısı	493-52-7	Amonyum azotu tayini
Metilen mavisi	61-73-4	Amonyum azotu tayini
Potasyum sülfat	778-80-5	TKN tayini
Sodyum tiyosülfat	7772-98-7	TKN tayini
Sodyum hidroksit	1310-73-2	TKN tayini
Nitrik asit	7697-37-2	Fosfor tayini
Potasyum dikromat	7778-50-9	KOI tayini

### 3.1.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Çalışma sırasında deneyler NKÜ Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda, Hayrabolu Ticaret Borsası Toprak Tahlil Laboratuvarı'nda ve Kırklareli Toprak Su Araştırma Enstitüsü Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Denemeler sırasında kullanılan cihazların listesi Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2** Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

<b>Cihaz</b>	<b>Marka</b>	<b>Bulunduğu Yer</b>
Ozon jeneratörü	Triogen, İskoçya	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
pH metre	WTW pH 3110, Almanya	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
Süzme takımı	-	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
KOI Seti	Termal Emas, Türkiye	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
Etüv	Nüve FN500, Türkiye	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
Desikatör	-	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
TKN Yakma ünitesi	Buchi K-436, İsviçre	Hayrabolu Tic. Borsası Lab.
Distilasyon ünitesi	Buchi K-350, İsviçre	Hayrabolu Tic. Borsası Lab.
Spektrofotometre	Thermo Aquamate 092924, İngiltere	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
İndüktif eşleşmiş Plazma (ICP)	Spectro Arcos, Almanya	Hayrabolu Tic. Borsası Lab.
İyon Kromatografisi	Dionex ICS-5000, İngiltere	Kırklareli Toprak Su Araş. Enst. Lab.

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Atıksuların Karakterizasyonu

#### 3.2.1.1 Amonyak Azotu ve Toplam Kjeldahl Azotu Tayini

Atıksu numunelerinde tahmini amonyak azotu 5 mg/l'den fazla ve numuneler bulanık olduğundan distilasyon işlemi ile tayin yapılmıştır. Öncelikle, kontaminasyonu önlemek için aşağıdaki işlemler yapılarak düzenekte amonyak kalıntısı olmadığından emin olunur. 500 ml amonyaksız su distilasyon balonuna alınır, üzerine 20 ml borat tamponu eklenir ve 6 N NaOH ile pH 9.5' a ayarlanır. Balona birkaç kaynama taşı atılarak distilasyon düzeneğine bağlanır. Destilatla amonyak gözlenmeyene kadar distilasyona devam edilir. Daha sonra 0,02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titrasyon ile numunelerdeki NH<sub>4</sub>-N miktarı tespit edilmiştir. Metot, 5 mg/l'den fazla amonyak içeren ve bulanık numuneler için uygundur (Standard Methods, 1989).

Toplam Kjeldahl Azotu tayininde sülfirik asit, potasyum sülfat ve bakır sülfat katalizörü ile su numunelerinde bulunan organik maddenin içindeki amino azotunun büyük bir bölümü amonyuma dönüşmektedir. Daha sonra amonyak azotunu tayini yapılarak su numunesindeki organik azot ve amonyak azotunu belirlenir (Standard Methods, 1989).

Şekil 3.3'te amonyum azotu ve toplam kjeldahl azotu tayinlerinde kullanılan cihazlar gösterilmiştir.



**Şekil 3.3** Deneylerde kullanılan Kjeldahl yakma ve distilasyon üniteleri

Atıksuların karakterizasyonu için ölçülen parametre ve metotları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

**Çizelge 3.3** Atıksuların karakterizasyonu için ölçülen parametreler ve metotları

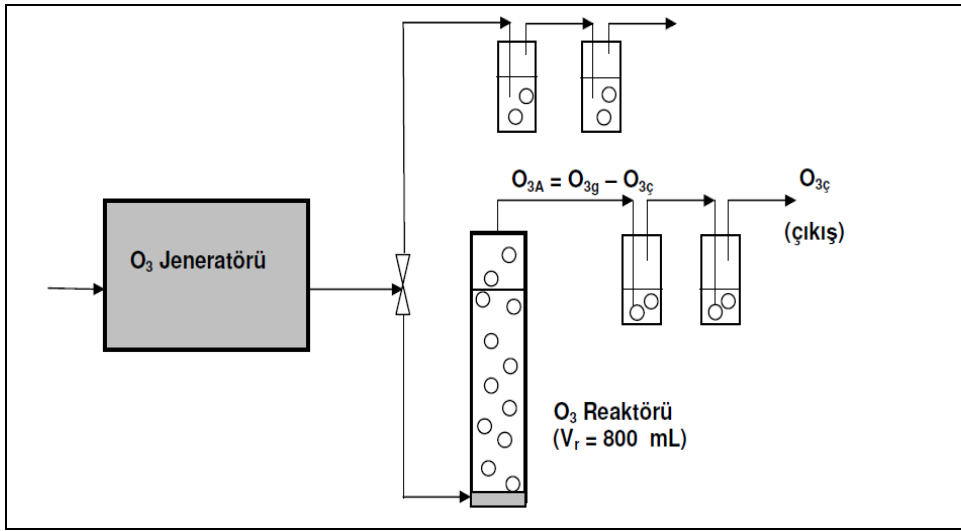
Parametre	Ölçüm Metodu	Not
Askıda Katı Madde	Standard Methods, 1989	
Kimyasal Oksidasyon İhtiyacı (KOİ)	Standard Methods, 1989	Atıksu numunleri ve temiz su numunleri için tayin sınırı sırasıyla >15 mg/l ve >5 mg/l'dir.
Toplam Fosfor Tayini	Standard Methods, 1989	

### 3.2.2 Ozonlama

Ozon, LAB2B Degremont Technologies marka ve Triogen model ozon jeneratör tarafından üretilmiştir. 1100 mm uzunluklu, 40 mm çaplı kapalı bir silindirik pyreks cam reaktör ozonlama deneylerinde kullanılmıştır. Tübüler silindirik gözenekli difüzyörlü reaktörün altına yerleştirilerek düzenli aralıklarla sulu çözeltiye ozon gazı transferi sağlamıştır. Teflon boru sistemi ozon jeneratör ve reaktör arasında konsantrasyon kontrolü için kullanılmıştır. İstenen ozon konsantrasyonları, ozon jeneratöründe elektriksel akımın değişimiyle ayarlanmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında (25 °C) ve 1 l atıksuda gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon sırasında köpük oluşumunu önlemek için anyonik köpük kırıcı kullanılmıştır. Atıksulardan renk ve KOİ gideriminde kullanılmış minimum (0,96); orta (4,8); ve maksimum (10,8 mg.(L.dk)<sup>-1</sup>) ozon dozları kullanılarak oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu dozlar, literatürde daha önce denenmiştir (Poznyak ve ark 2007; Selcuk ve Meriç 2006; Gomes de Mores ve ark. 2000; Sarayu ve ark. 2007). Atıksuyun 436 nm, 525 nm ve 620 nm'deki absorbanlarına göre optimum ozon dozu değişmektedir.

Ozonlama işleminden sonra örnekler 5 dk kalıntı ozonu uzaklaştırmak için havalandırılmıştır. Giriş ve çıkış gazındaki ozon 250 ml %2'lik asitlenmiş KI çözeltisi içeren 2 sıralı yıkama şişesinden geçirilmiştir. Artık  $O_3$  miktarı nişasta indikatörü varlığında sodyum tiyosülfat titrasyonu gerçekleştirilmiştir ve transfer edilen ozon konsantrasyonu her bir ozon süresi için hesaplanmıştır (Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6).

Alınan numunelerin büyük bir kısmı alkali pH sınırında olduğundan ve alkali pH'ta ozonlama prosesi ozonun hidroksil radikallere dekompozisyonu ve oluşan hidroksil radikallerin atıksuda bulunan organik maddelere etkisi daha büyük olduğundan pH optimizasyonu yapılmamıştır. Selçuk ve Meriç (2006), tekstil endüstrisi atıksularında renk ve toksisite giderimine yönelik bir çalışmada pH'ın 5 – 11 arasında değişimi toksisite ve renk giderimini arttırmadığını belirtmişler.



Şekil 3.4 Deney düzeneği

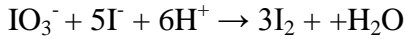
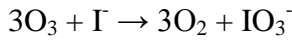


Şekil 3.5 Laboratuvardaki mevcut ozon reaktörü

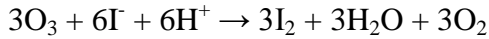


**Şekil 3.6** Ozonlama esnasında kabarcıkların görünümü

Gaz formundaki ozon ölçümleri, Standart Methods (1995)'deki 2350 E nolu iyodometrik metoda göre yapılmıştır. Metodun esasını iyodürün ozon oksidasyonu ile iyodata yükseltgenmesi ve asidik ortamda tiyosülfat ile geri titrasyonu oluşturmaktadır. Ozon ve iyodürün ozonla reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

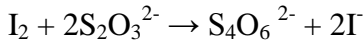


2 reaksiyonun toplu ifadesi:



Buna göre 1 g  $\text{O}_3$  ile 6,92 g  $\text{I}^-$  oksitlenmektedir.

Tiyosülfat ile geri titrasyon denklemi:



Bu denkleme göre 0,1 N 1 ml tiyosülfat 2,4 mg  $\text{O}_3$ 'e karşılık gelmektedir (APHA, 1995).

Sıvı faz ozon konsantrasyonu belirlemek için İndigo Metodu kullanılmıştır. pH:4'ün altında potasyum indigo trisülfonatın renksizleştirilmesine dayanır. Potasyum indigo trisülfonatın renginin azalması 620 nm'de ölçülür (Bader H, Hoigne J 1981).

### 3.2.3 Ozonla Oksidasyon Ara ve Son Ürünlerinin Ölçümü

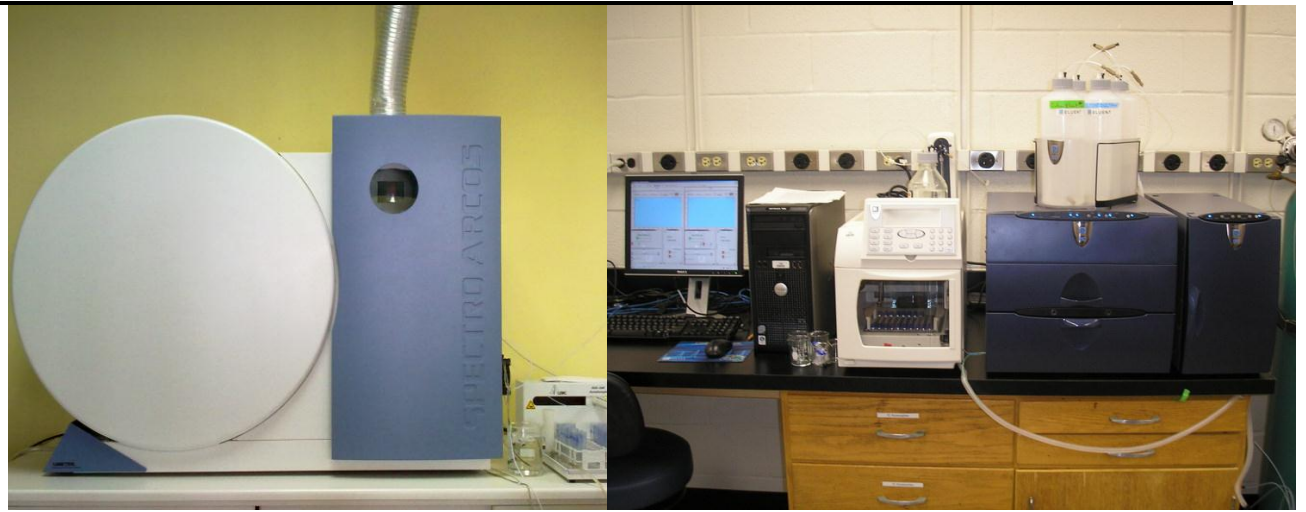
Atıksularda ve ozon ile arıtılmış atıksularda oluşan son ürün olan anyon ölçümleri Dionex ICS-5000 marka İyon Kromatografisi (IC) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.7). Bu yöntemde çalışma düzeneği temel olarak sabit faz ve hareketli(mobil) fazdan oluşur. Mobil faz olarak metan sülfonik asit ve anyon değiştirici kolon kullanılmaktadır. Mobil fazın içerisinde yer alan bileşenler, sabit faza ait dolgu maddesiyle etkileşmeleri sebebiyle bir süre

alıkonulurlar. Bu tutulma, örnekteki farklı bileşenler için farklı derecelerde ve sürelerde olur. Böylece bileşenler sabit fazın sonlarına doğru, farklı hızlarda ilerledikleri için, birbirinden ayrılmış vaziyette sabit fazı farklı zamanlarda terk ederler. Bu şekilde sabit fazdan çıkan bileşenlerin derişimleri uygun bir biçimde ölçülür.

Arıtılmış atıksular ile bunların ozonlanmış numunelerde öncelikli kirleticilerin gideriminin analizinde GC-MS kullanılmıştır (Agilent 7890N). Gaz kromatografisinde numunelerde bulunan fiziksel ve kimyasal özelliklerdeki farklılardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşikler birbirinden ayrılır. Bu ayırım, yüzeyi geniş, katı bir destek (yatak) üzerinde hareketsiz duran bir faz ile bu faz üzerinde hareket faz arasında, ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanılarak yapılır. Ayrılması istenen karışım, destek katısı ve üzerindeki sabit fazla doldurulmuş cam veya metal bir kolondan geçirilerek ayırma işlemi gerçekleştirilir. Ayrılan bileşenler kolonun diğer ucunda farklı zamanlarda çıkar ve uygun bir detektörle tespit edilip miktarıyla orantılı kaydedilir. Gaz kromatografisinde, kolon, yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz haline geçirildiğinden, kaynama noktası 500 °C ye kadar olan bileşikler ayrılabilir. Numuneler asetonitril ve hekzan- metilen klorür (1:1) ile ekstrakte edilmiştir. Ekstratlarda GC-MS full scan modunda tarama yapılarak ara ürün taraması yapılmıştır. Ekstraksiyon sonuçları incelendiğinde hekzan- metilen klorür (1:1) solvent karışımı numunelerin ekstraksiyonu için daha uygun bulunmuştur.

### 3.2.4 Ağır Metal Tayini

Ozonlanmış numunler sonuçlarında toksisiteye rastlanması sebebinden dolayı boyamalar sırasında kullanılan metallerin artmış sularda bulunması ihtimaliyle ağır metalleri tespit etmek amacıyla ağır metal tayini yapılmıştır. Berrak atıksu numuneleri 125 mm mavi bant filtre kağıdından süzöldüktükten sonra bulanık ve renkli atıksu numuneleri seyreltik asit ile ekstraksiyondan sonra ICP'de (Spectro Arcos, Almanya) okutulmuştur (Şekil 3.7). Tayin sınırı ng/L'dir (Standard Methods, 1995).



Şekil 3.7 Analizlerde kullanılan ICP ve iyon kromatografinin fotoğrafı

### 3.2.5 Renk Ölçümü

Renk ölçümünde 1994 yılında yayınlanan Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartları esas alınarak 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında spektrofotometre ile ölçüm yapılmıştır. Buna göre 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında ölçülen absorbans değerlerinin sırasıyla 0,07/0,05/0,03'ten küçük olması istenmektedir. Bu ölçüm metodunun dışında renk, Hazen (Pt-Co) renk ölçüm metodu ile de ölçülmüştür.

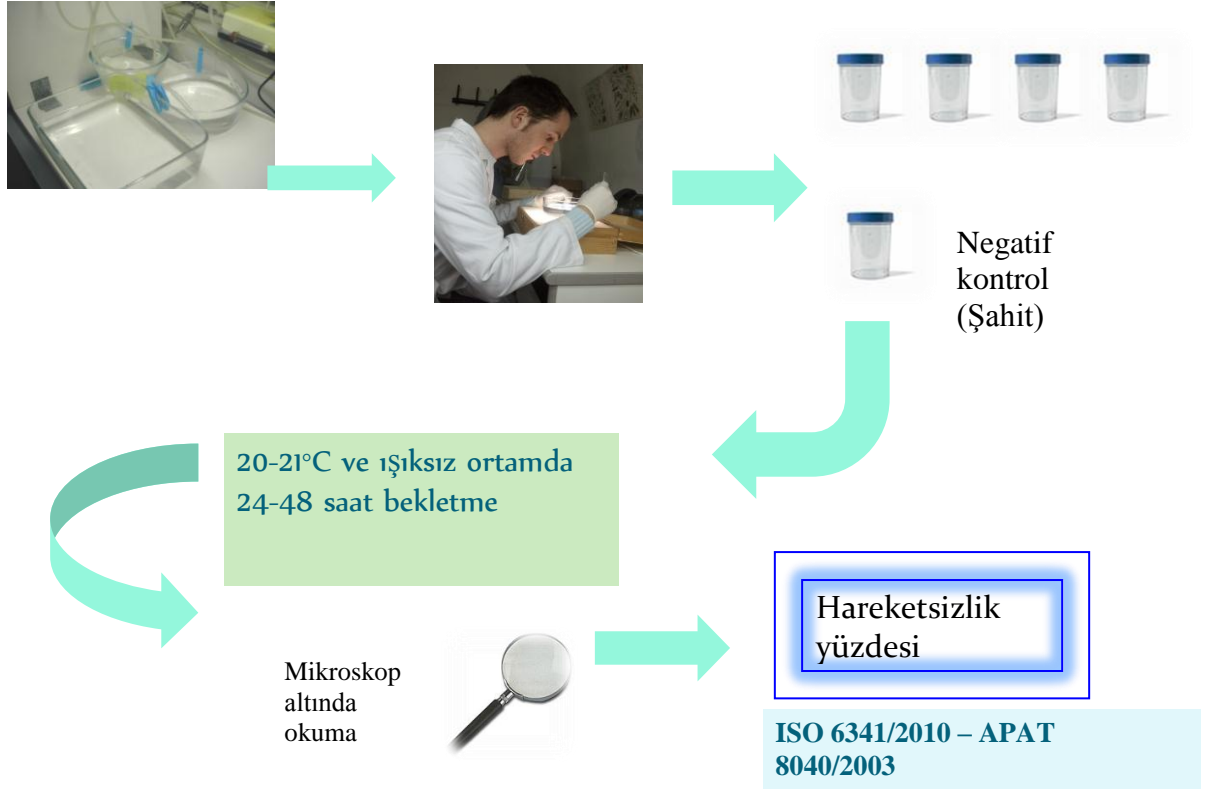
### 3.2.6 Toksikite Ölçümü

Ozonlama renk gideriminde en yaygın kullanılan metot olmakla birlikte diğer bütün ileri oksidasyon proseslerinde olduğu gibi ozon oksidasyonu sonrası da oluşan ara ve format, asetat, okzalat gibi son ürünlerin risk değerlendirmesi amacıyla ayrıca toksisite AB Su Mevzuatında da referans alınan bir metod olan *Daphnia magna* ile izlenmiştir. Daha önceki çeşitli çalışmalarda kullanılan *Daphnia magna* ile gerçekleştirilen toksisite deneylerinin (Rizzo ve arkadaşları. 2005; Meriç ve arkadaşları 2005a,b) yürütülüşü aşağıda açıklanmıştır.

*Deneylerin yürütülüşü:*

*Daphnia magna* ile toksisite ölçümü ISO 6341 (1996) metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. *Daphnia magna* rektörleri (3 lt) aynı laboratuvar koşullarında büyütülmüş olan yeşil alg "*Selenastrum capricornutum*" ve maya "*Saccharomyces cerevisiae*", ile her bir reaktörde 300.000 hücre/ml yoğunluk sağlanacak şekilde 18 W'lık 1000 lux kapasiteli floresan lamba ile doğal ortamı yansıtmaları bakımından günde 16 saat aydınlatılmış koşullarda beslenmiştir. Standart besleme suyu olarak hem *Daphnia* hem de alg inkübasyonu için ozon ile oksijen zenginleştirilmesi sağlanmış T.C. Sağlık Bakanlığı'nın doğal mineral suyu tescilli almış şise suyu kullanılmıştır (Florür: 0.03 mg/L; Bikarbonat (HCO<sub>3</sub>): 59,40 mg/L; Klorür: 12,42 mg/L; Sülfat: 2,20 mg/L; Kalsiyum: 3,5 mg/L; Magnezyum: 0,83 mg/L; Potasyum: 0,78 mg/L; Sodyum: 14,6 mg/L; Demir: 0 mg/L; toplam mineral madde: 131 mg/L)

Ham ve ozonlanmış numuneler seyreltilmeden ve kendi pH değerlerinde (optimum pH değeri olan 8'e yakın olmak üzere), efektif hacmi 10 mL'lik petri kutularında her bir kutuda 5 adet 24 saatlik yeni doğmuş *Daphnia magna* ile 48 saat sabit oda sıcaklığında ve min 6 mg/L çözünmüş oksijen konsantrasyonu sağlanacak şekilde temas ettirilmiştir. Deneyler şahit deney ile birlikte 4 kez tekrar edilmiştir. 48 saat sonra her bir bardak içerisinde hareketsiz *Daphnia*lar sayılarak toplam hareketsizlik yüzdesi olarak % toksisite olarak kaydedilmiştir. Şekil 3.8'de toksisite deneylerinin yürütülüşü, Şekil 3.9'da *Daphnia magna* yaşam reaktörleri verilmiştir.



Şekil 3.8 Toksikite deneylerinin yürütülüşü



Şekil 3.9 *Daphnia magna* yaşam reaktörleri

### 3.2.7 İstatiksel Değerlendirme

Varyans analizi (ANOVA), çok sayıda bağımsız değişken olduğu durumda, bu değişkenler arasındaki etkileşimleri ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisini analiz etmek için kullanılır. Bu çalışmada kullanılan arıtılmış atıksu numunelerinin karakteristiklerinin çok farklı olduğu ANOVA testi ile gerçekleştirilmiştir.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 Endüstrilerin Genel Atıksu Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisi atıksularının karakteristik özellikleri çok değişken olduğundan birden fazla numune kullanılarak karakterizasyon yapılmıştır. Numuneler haftanın aynı günü olmak koşuluyla Denim Yıkama Fabrikası kimyasal ve biyolojik arıtma tesisi çıkışından 4 kez (DKN1 (denim kimyasal arıtma çıkışı numune 1), DKN2 (denim kimyasal arıtma çıkışı numune 2), DKN3 (denim kimyasal arıtma çıkışı numune 3), DKN4 (denim kimyasal arıtma çıkışı numune 4); DBN1 (denim biyolojik arıtma çıkışı numune 1), DBN2 (denim biyolojik arıtma çıkışı numune 2), DBN3 (denim biyolojik arıtma çıkışı numune 3), DBN4 (denim biyolojik arıtma çıkışı numune 4)) ve Pamuklu ve Polyester Kumaş Boyama yapan tesisin biyolojik arıtma girişi ve çıkışından 3 (PÖN1 (pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma öncesi numune 1), PÖN2 (pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma öncesi numune 2), PÖN3 (pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma öncesi numune 3); PSN1(pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma sonrası numune 1), PSN2 (pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma sonrası numune 2), PSN3 (pamuk ve poliester boyama biyolojik arıtma sonrası numune 3) kez temin edilmiştir ve atıksuların karakterizasyonu Standart Metot'lara (1999) göre yapılmış ve sonuçlar sırası ile Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu çalışma boyunca yukarıdaki kodlama sistemi kullanılarak şekil, çizelge ve yorumlar gerçekleştirilecektir.

**Çizelge 4.1** Denim yıkama endüstrisi atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Birim	Kimyasal Arıtma çıkışı				Biyolojik arıtma çıkışı			
		DKN1	DKN2	DKN3*	DKN4	DBN1	DBN2	DBN3*	DBN4
pH	--	8,4	9,29	9,75	7,37	8,23	7,96	7,74	6,92
KOİ	mg L <sup>-1</sup>	135	385	317,7	236,15	15	45	29,3	29,06
NH <sub>4</sub> -N <sup>+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	1,68	9,24	7,28	1,2	1,68	1,68	1,68	0,56
TKN	mg L <sup>-1</sup>	7,56	16,5	16,52	11,76	2,52	5,6	12,04	7,56
AKM	mg L <sup>-1</sup>	33	80	25	58	5	9	12	11,33
T-P	mg L <sup>-1</sup>	0,61	2,95	6,35	7,37	1,56	2,75	6,39	6,92
UV absorbans	436 (0,07)			0,074	0,095			0,019	0,023
	525 (0,05)	0,053	0,144	0,05	0,072		0,059	0,014	0,012
	620 (0,03)	0,033	0,166	0,047	0,068	0,015	0,05	0,1	0,01
		0,023	0,153			0,013	0,04		
						0,012			

() referans değerleri göstermektedirler.

**Çizelge 4.2** Pamuk ve poliester boyama endüstrisi biyolojik arıtma öncesi ve çıkışı atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Birim	Biyolojik Arıtma Öncesi			Biyolojik Arıtma Sonrası		
		PÖN1	PON2	PON3	PSN 1	PSN2	PSN3*
pH	--	7,53	7,14	6,64	7,39	7,55	7,44
KOI	mg L <sup>-1</sup>	454	718	855,4	120	221,8	205,9
NH <sub>4</sub> -N <sup>+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	18,2	7,56	9,8	1,68	1,4	1,96
TKN	mg L <sup>-1</sup>	57,4	78,4	105,84	18,76	2,52	8,12
AKM	mg L <sup>-1</sup>	115	130	125	100	60	65
T-P	mg L <sup>-1</sup>	3,56	4,17	8,91	3,08	3,44	8,75
UV absorbansı	436 (0,07)	1,203	1,483	1,094	0,655	0,729	0,655
	525 (0,05)	1,335	1,333	1,171	0,695	0,692	0,695
	620 (0,03)	1,810	1,804	1,146	0,56	0,591	0,56

() referans değerleri göstermektedirler.

\* GC-MS, IC ve ICP analizlerinin yapıldığı numune

İstatiksel değerlendirme SPSS 15.0 Veri Analiz Yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. %95'lik doğruluk sınırında  $p=0,269>005$  olduğundan istatistiksel olarak anlamlı değildir, yani numunler birbirinden çok farklıdır.

#### 4.2 Kimyasal Arıtılabilirlik Sonuçları

Ozonlama deneyleri, materyal ve yöntem bölümünde anlatıldığı gibi optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Ozonlama sonucunda yüksek oranda renk ve KOI giderimi gözlenmiştir. Bu giderimin etkili ozon prosesi için uygun şartların (pH, sıcaklık, ozon dozu, reaktörün yapısı) sağlanması ve atıksuda bulunan kirleticiler ve rengin kolayca ve etkili bir şekilde ozonla etkileşime girmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.3'te ozon ile oksidasyon koşulları özetlenmiştir.

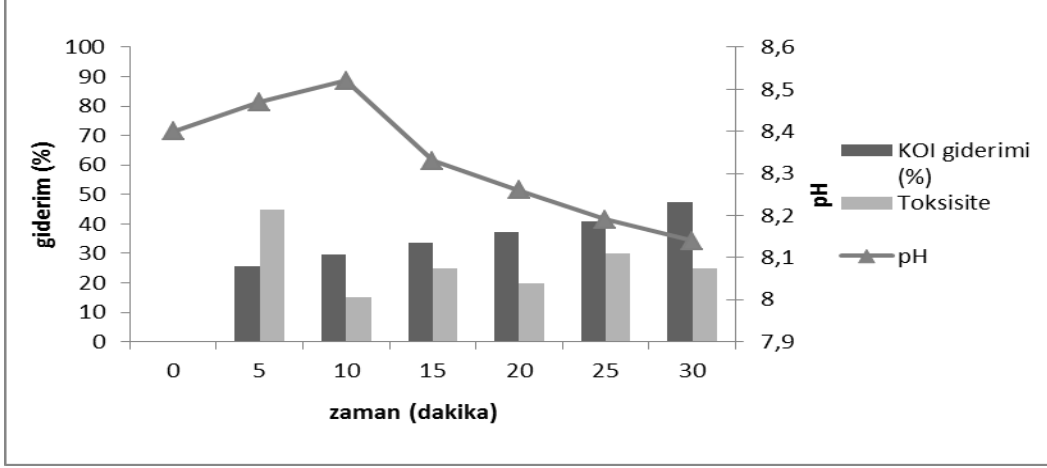
**Çizelge 4.3** Deneylerde kullanılan numunlere ait ozon ile oksidasyon koşulları

Ozon dozu	Numune
0,96 ml/L dk	DKN1, DKN3, DBN1, DBN3, DBN4
4,8 ml/L dk	DKN2, DBN2, DKN4
10,8 ml/L dk	DKN2, DBN2

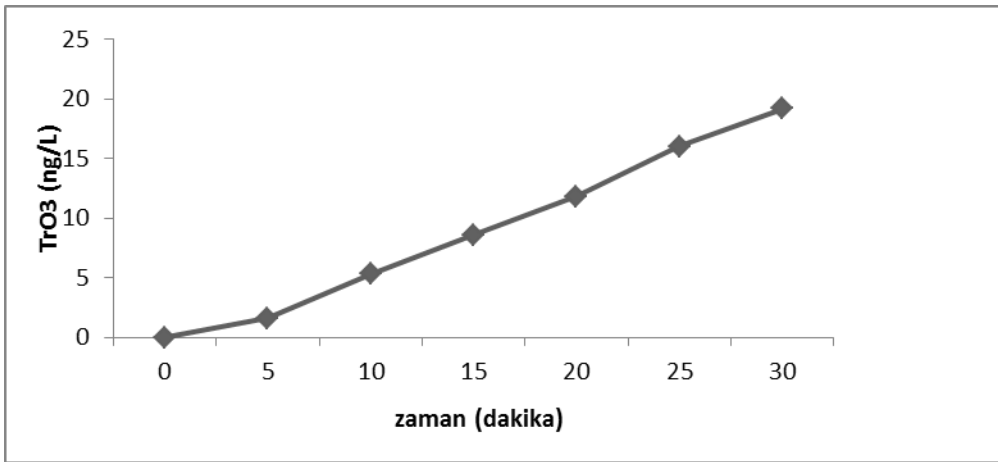
##### 4.2.1 Denim Yıkama Atıksu Ozonlama Sonuçları

DKN1 ve DBN1'nin renk yoğunluğu Avrupa Normu EN ISO 7887 standartlarına göre deşarj edilebilecek düzeydedir. Bu atıksu çok seyreltik olduğundan deşarj edilmesi için ozonlamaya ihtiyaç yoktur. Ancak ozonlama kinetiğinin çıkarılması için 0,96 mg O<sub>3</sub> mg/L dak sabit ozon dozunda sırası ile 30 ve 2 dk süre ile ozonlama yapılmış, her 5 ve 1 dakikada

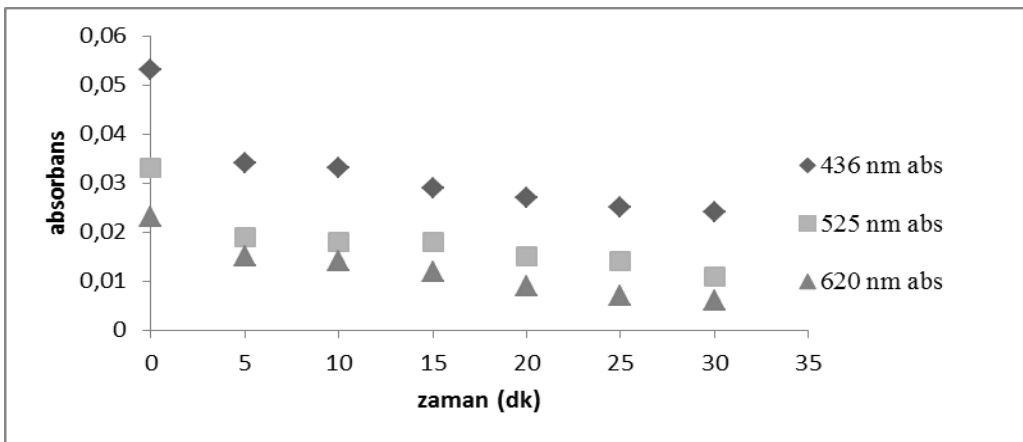
bir alınan numuneler ile KOI ve renkte meydana gelen değişim incelenmiştir. Şekil 4.1’de DKN1 ozon ile arıtım sonuçları, Şekil 4.2’de DKN1 transfer edilen ozon dozu ve Şekil 4.3’te DKN1 absorbans giderimleri, Şekil 4.4’te DBN1 ozon ile arıtım sonuçları, Şekil 4.5’te DBN1 transfer edilen ozon dozu ve Şekil 4.6’da DKN1 absorbans giderimleri verilmiştir.



Şekil 4.1 DKN1 ozon ile arıtım sonuçları (0,96 mg/Ldk ozon dozu)

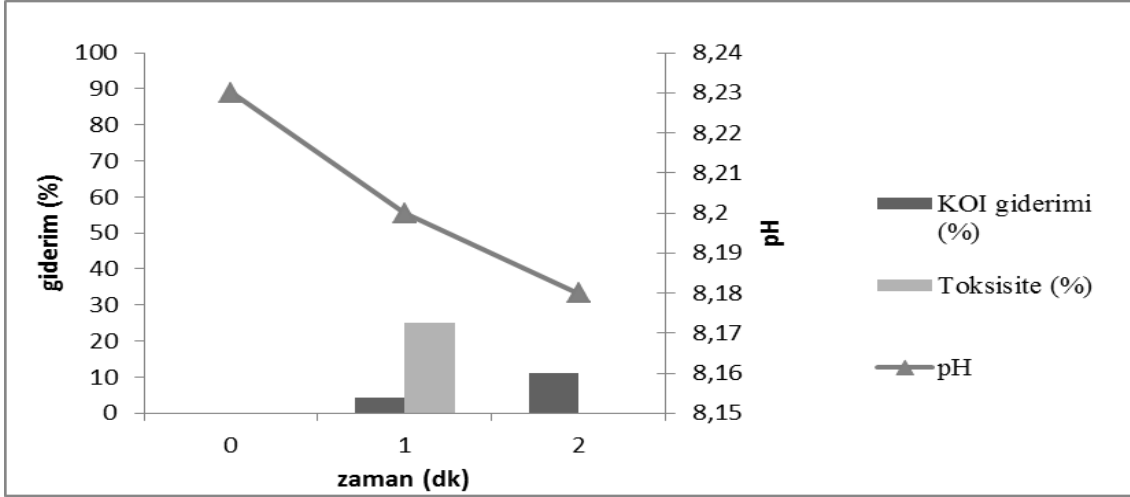


Şekil 4.2 DKN1 transfer edilen ozon dozu (0,96 mg/Ldk ozon dozu)

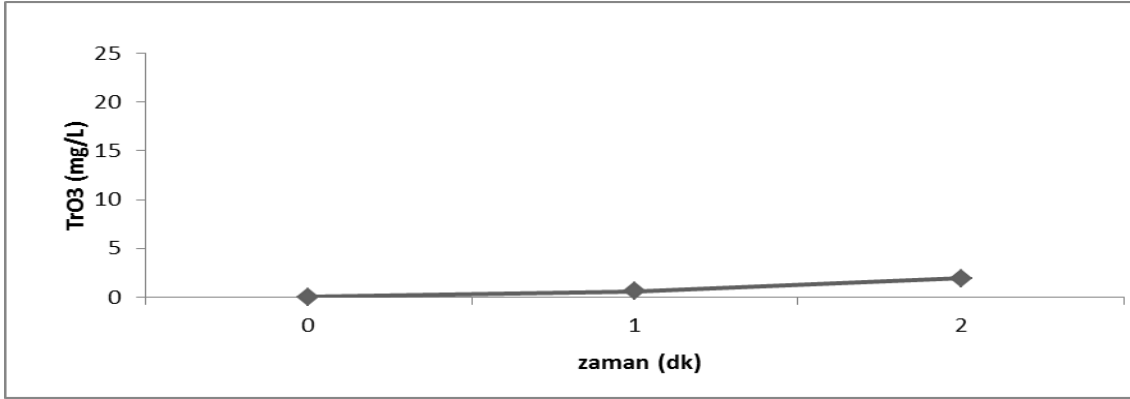


Şekil 4.3 DKN1 absorbans giderimleri (0,96 mg/Ldk ozon dozu)

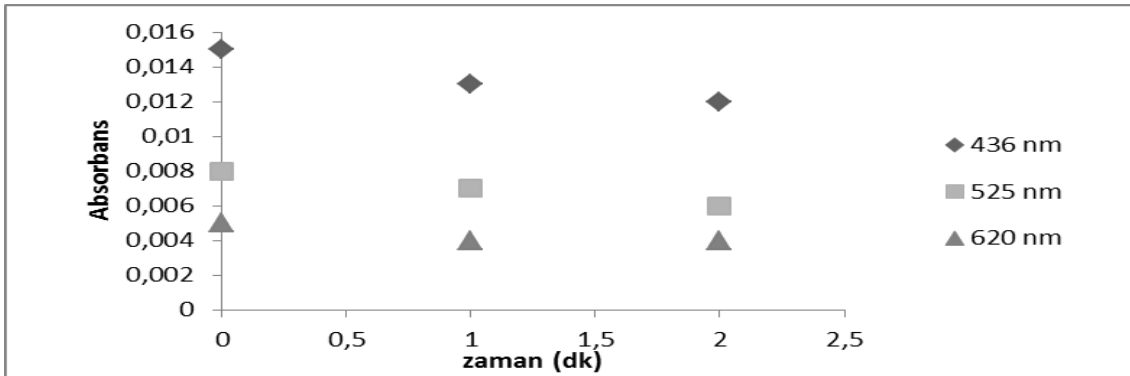
DKN1 ozonlama sırasında alkali pH'tan dolayı atıksuda hidroksil radikalleri oluştuğu düşünülmektedir. Bu atıksuda ozonlama indirek olarak hidroksil radikalleri tarafından gerçekleştiği düşünülmektedir. DKN1'nin pH'ı *Daphnia magna*'nın yaşayacağı pH aralığındadır. Ancak ozonlama işlemi sırasında oluşan ara ve son ürünler toksisiteyi arttırdığı gözlenmiştir. Ozonlama ile askıda katı madde çözündüğünden NH<sub>3</sub> ortaya çıktığı tahmin edilmektedir. Bu sebepten dolayı ortamın pH'ında hafif artma, daha sonra literatürde de belirtildiği gibi format, nitrat, asetat gibi asidik iyonlarının oluşumundan dolayı pH'ta azalma olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.4 DBN1 ozon ile arıtım sonuçları (0,96 mg/Ldk ozon dozu)



Şekil 4.5 DBN1 transfer edilen ozon dozu (0,96 mg/Ldk ozon dozu)

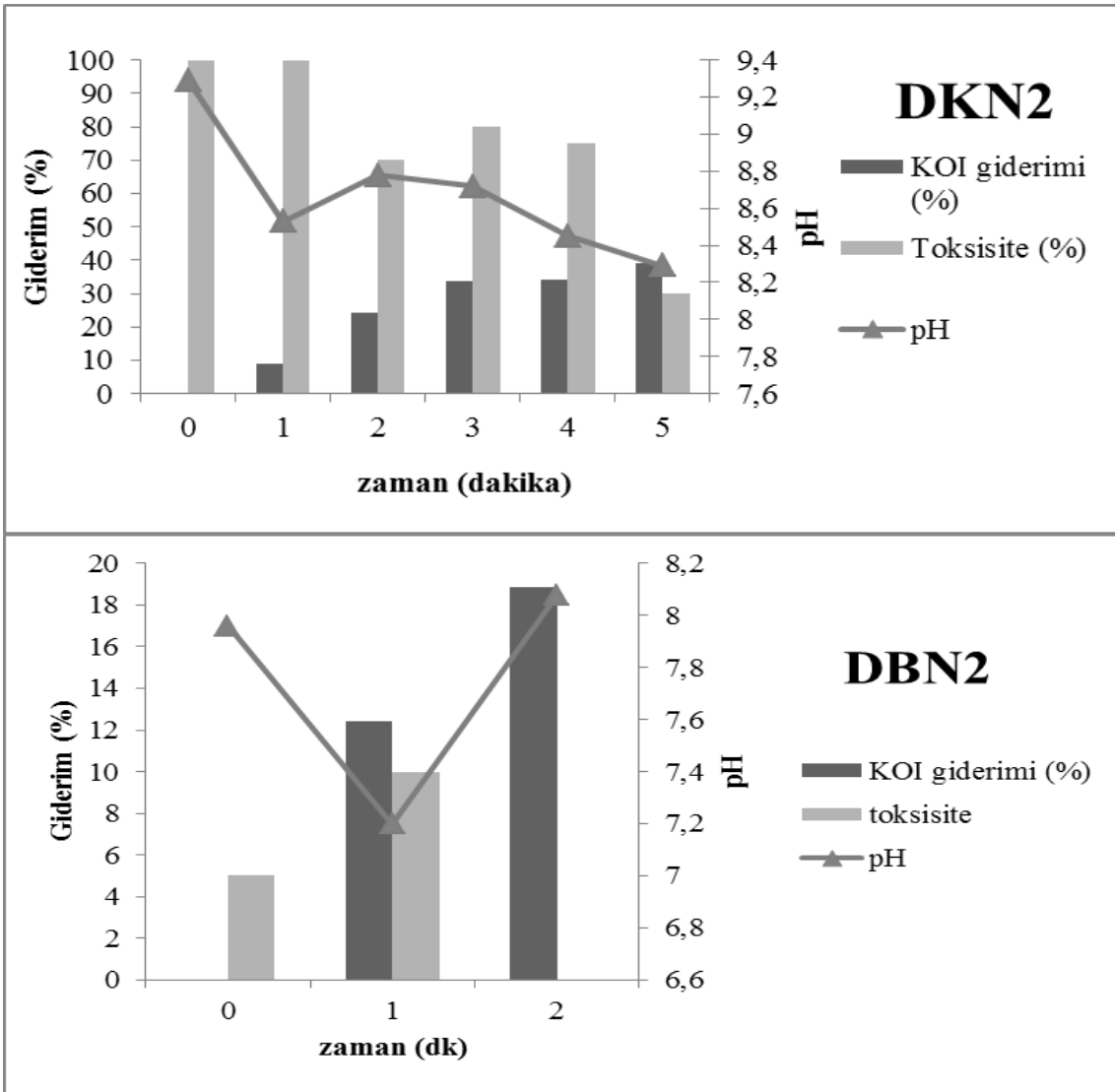


Şekil 4.6 DBN1 absorbans giderimleri (0,96 mg/Ldk ozon dozu)

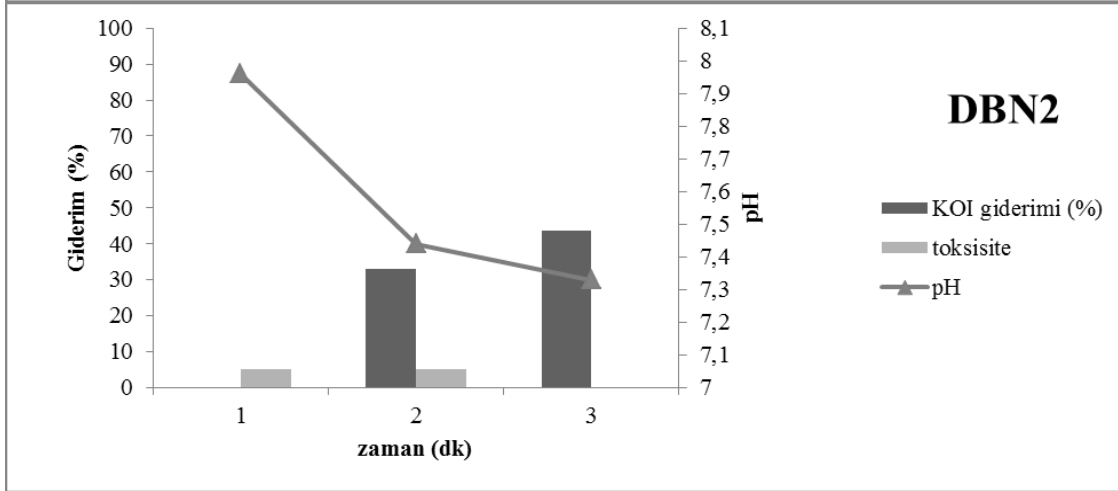
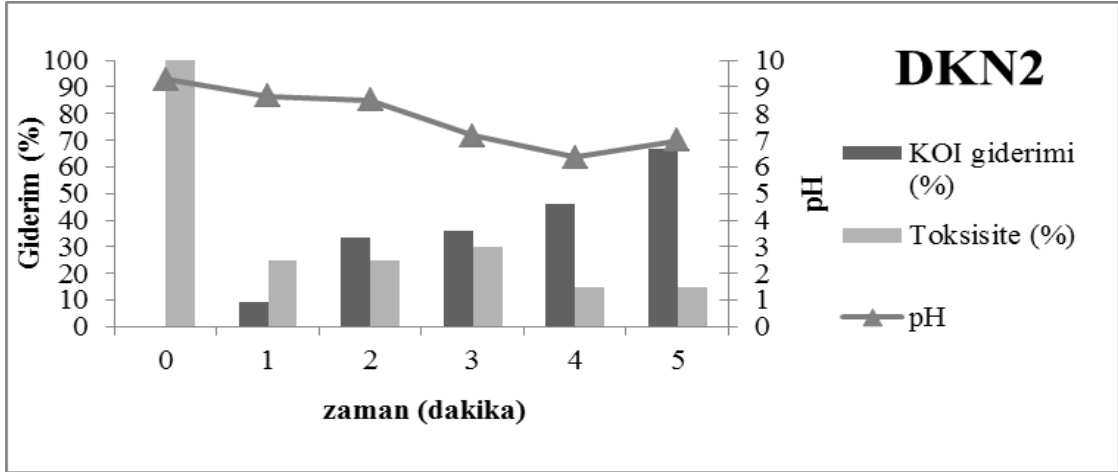
DBN1 için 2 dakika ozonlama süresi içinde renk ve toksisite giderimi bu numunede de takip edilmiştir, 1 dk sonunda oluşan ara ürünlerden dolayı oluşan mevcut toksisite giderilmiştir. Format, asetat, nitrat gibi son ürünlerden dolayı pH azaldığı düşünülmektedir.

Tekstil endüstrisinin atıksularının karakteristikleri çok değişken olduğundan ikinci bir atıksu numunesine ihtiyaç duyulmuştur. DKN2 ve DBN2’de renk yoğunluğu DKN1 ve DBN1’e göre yüksek olduğundan 0,96 mg/Ldk ozon dozu yerine 4,8 mg/Ldk ve 10,8 mgL/dk ozon dozu denenmiştir. Optimum ozon dozu 4,8 mg/Ldk olarak belirlenmiştir.

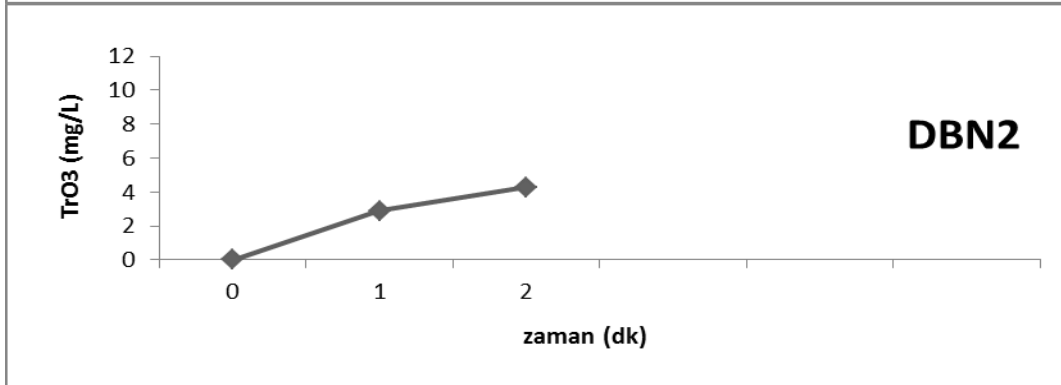
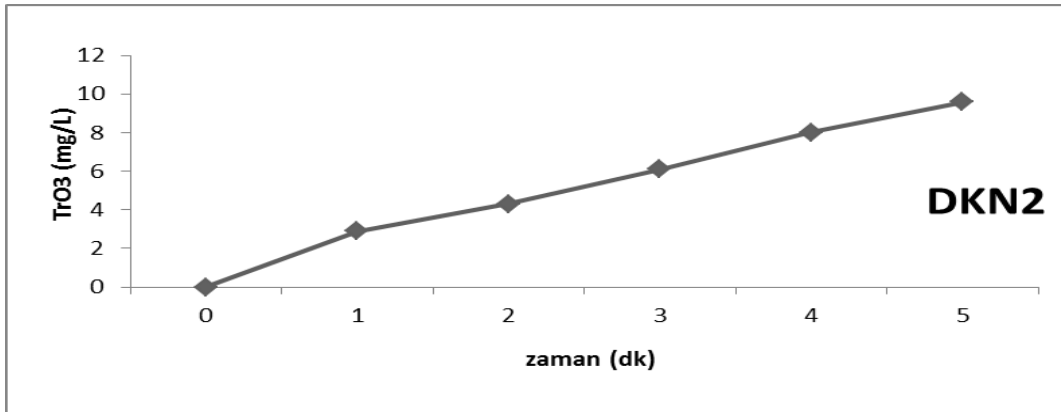
Şekil 4.7’de ve 4.8’da sırası ile 4,8 mg/Ldk ve 10,8 mg/Ldk ozon dozlarındaki DKN2 ve DBN2 ozon ile arıtım sonuçları, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da sırası ile 4,8 mg/Ldk ve 10,8 mg/Ldk ozon dozlarındaki transfer edilen ozon dozları ve Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de sırası ile 4,8 mg/Ldk ve 10,8 mg/Ldk ozon dozlarındaki absorbans giderimleri verilmiştir.



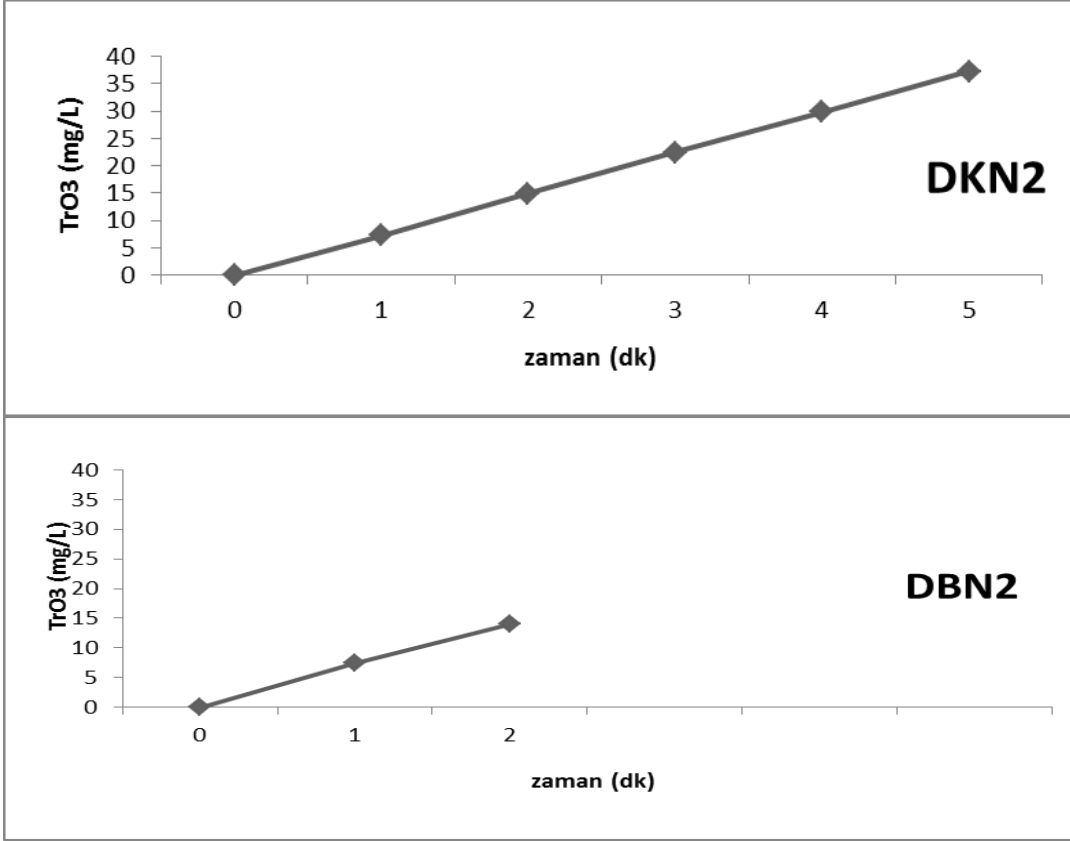
Şekil 4.7 DKN2 ve DBN2 ozon ile arıtım sonuçları (4,8 mg/L dk ozon dozu)



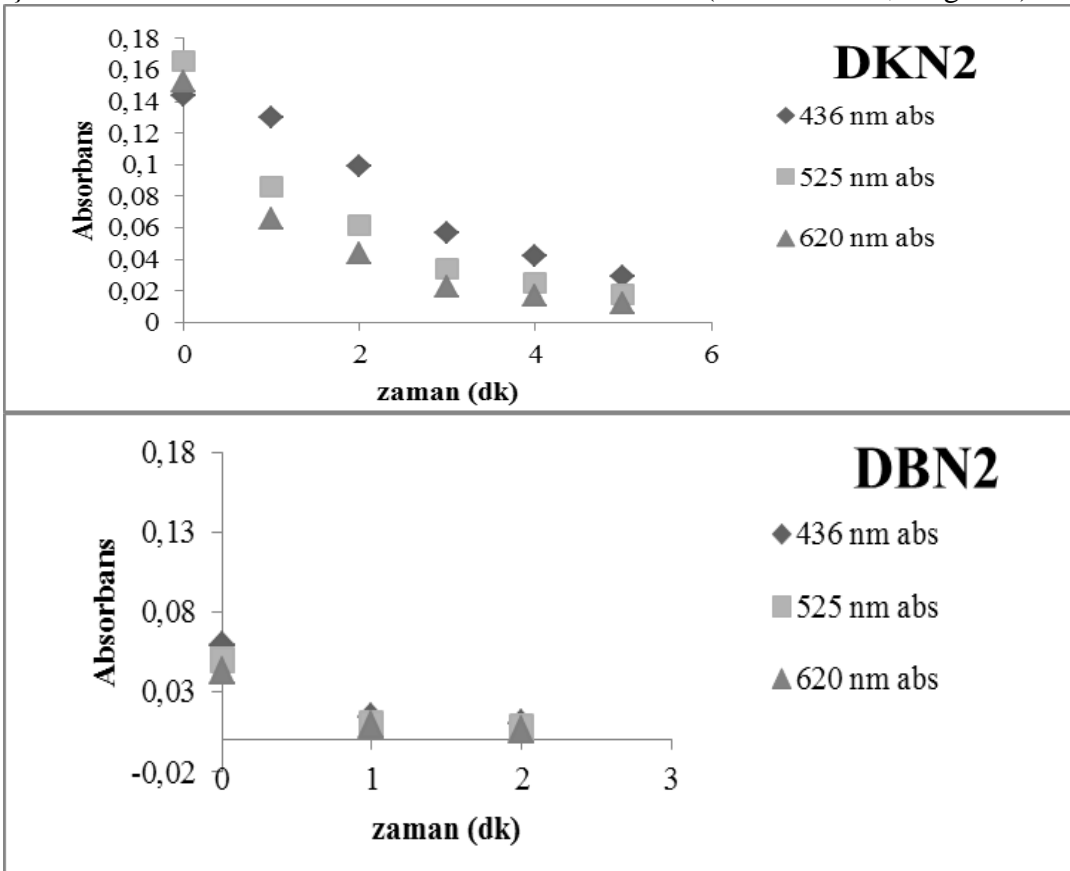
Şekil 4.8 DKN2 ve DBN2 ozon ile arıtım sonuçları (ozon dozu 10,8 mg/Ldk)



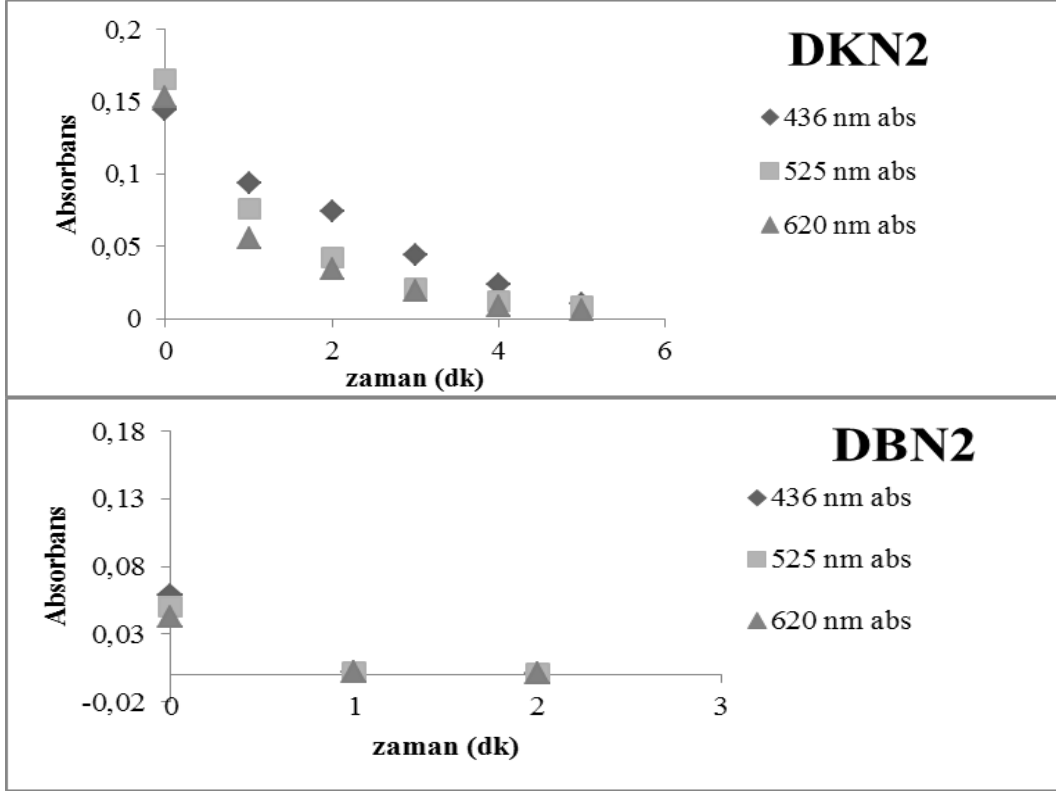
Şekil 4.9 DKN2 ve DBN2 transfer edilen ozon dozu (ozon dozu 4,8 mg/Ldk)



Şekil 4.10 DKN2 ve DBN2 transfer edilen ozon dozu (ozon dozu 10,8 mg/Ldk)



Şekil 4.11 DKN2 ve DBN2 absorbans giderimleri (ozon dozu 4,8 mg/L dk)

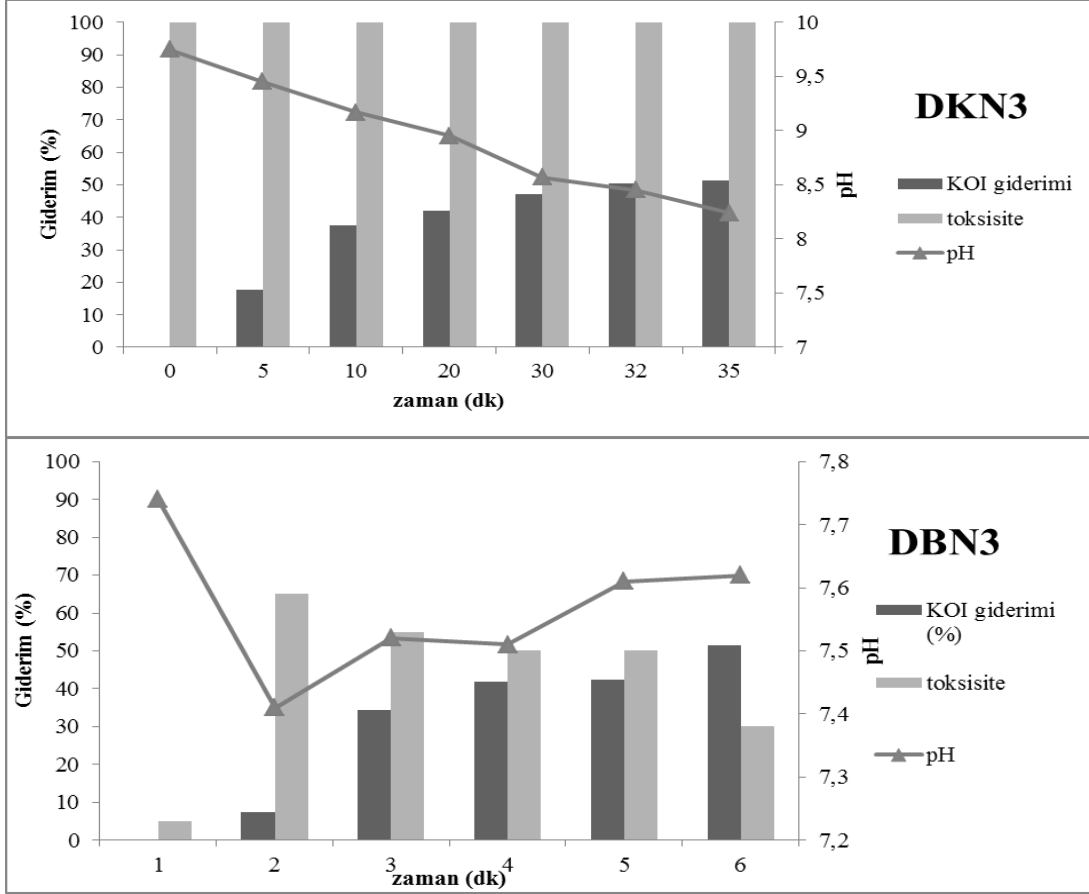


Şekil 4.12 DKN2 ve DBN2 absorbans giderimleri (ozon dozu 10,8 mg/L dk)

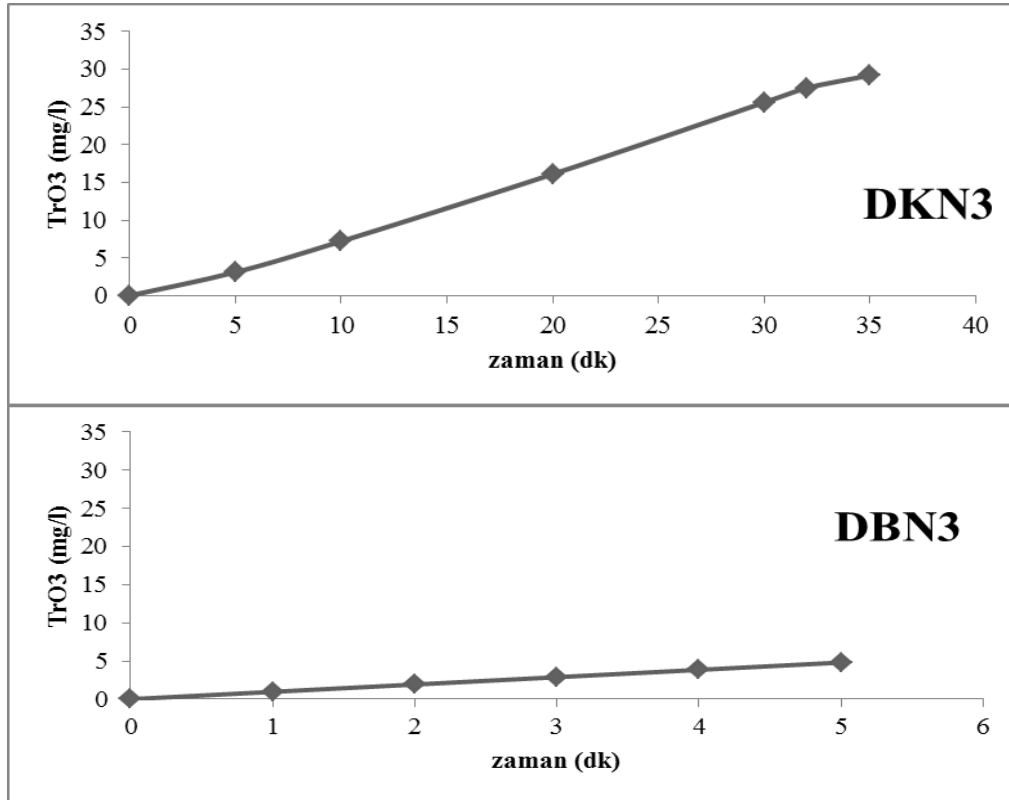
Optimum doz olan 4,8 mg/Ldk koşulları altında DKN2’de renk 3 dk içinde Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uygun olacak şekilde giderilmiştir. Bu sürede %33 KOI giderimi ve %75 renk giderimi elde edilmiştir. DBN2 bu standartlara uygundur. Ozonlama işlemi ile absorbans giderim ve degridasyon kinetikleri çıkarılmıştır ve toksisite takip edilmiştir. Ozonlama işlemi sırasında DKN2’nin pH’ı yüksek olmasından dolayı ozon hızlıca OH• radikallerine dönüşmüş ve format, nitrat, asetat gibi asidik iyonlarının oluşumundan dolayı pH azaldığı tahmin edilmektedir (Pachhade ve ark. 2009). DKN2’nin pH’ı *Daphnia magna*’nın yaşayacağı pH aralığı dışındadır ve amonyak azotu oldukça yüksektir (9,24 mg/l). Bu yüzden *Daphnia magna*’lar immobilize olmuştur. Genel itibariyle ozonlama ile toksisite azalmasına rağmen oluşan ara ve son ürünler oluşumu ile toksisitenin arttığı literatürde belirtilmiştir (Selçuk 2005) ve %70 toksisite giderimi elde edilmiştir. DBN2 ozonlama ile oluşan ara ürünlerden dolayı mevcut toksisite artmış daha sonra azalarak toksisite giderilmiştir. Format, asetat, nitrat gibi son ürünlerden dolayı pH azaldığı literatürde belirtilmiştir (Pachade ve arkadaşları 2009).

Alınan her iki atıksu numunesinin karakteristik özellikleri birbirinden çok farklı olduğundan 3. bir numuneye ihtiyaç duyulmuştur. DKN3 ve DBN3 absorbansı düşük olduğundan 0,96 mg/Ldk ozon dozu optimum olarak seçilmiştir. Şekil 4.13’te DKN3 ve DBN3 denim yıkama atıksu 3 ozon ile arıtım sonuçları, Şekil 4.14’te transfer edilen ozon dozu ve Şekil 4.15’te absorbans giderimleri verilmiştir.

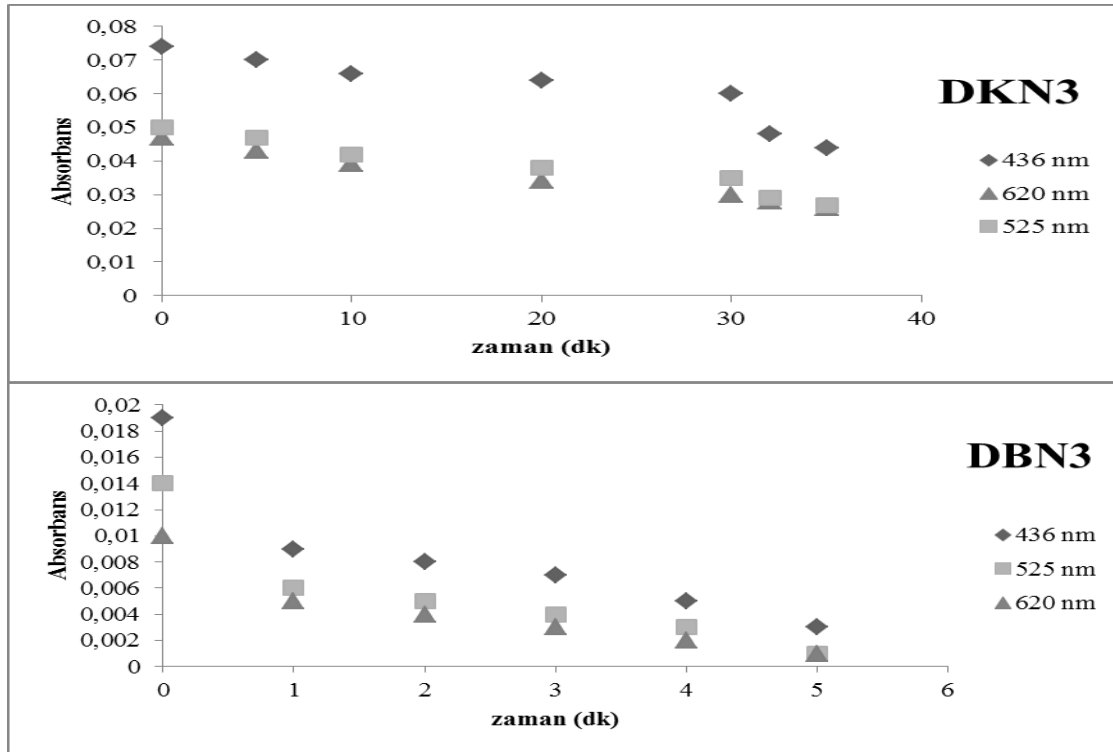




Şekil 4.13 DKN3 ve DBN3 ozon ile arıtım sonuçları (ozon dozu 0,96 mg/Ldk)

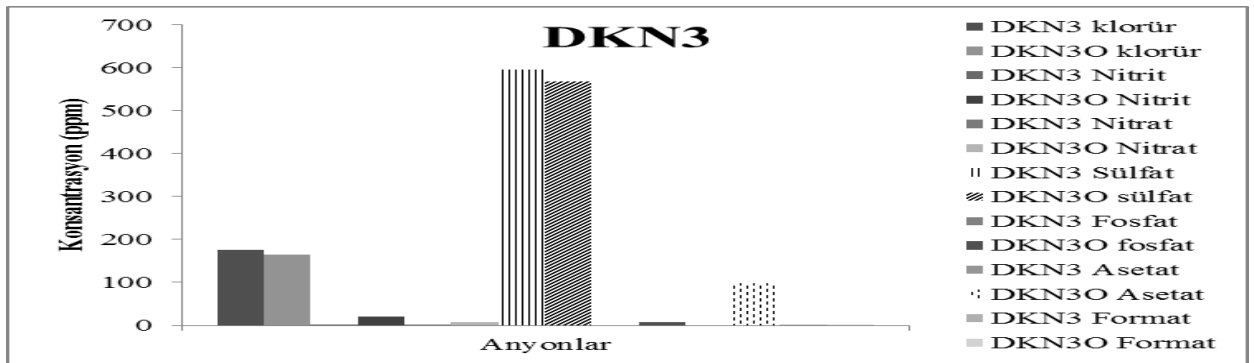


Şekil 4.14 DKN3 ve DBN3 transfer edilen ozon dozu (0,96 mg/Ldk ozon dozu)

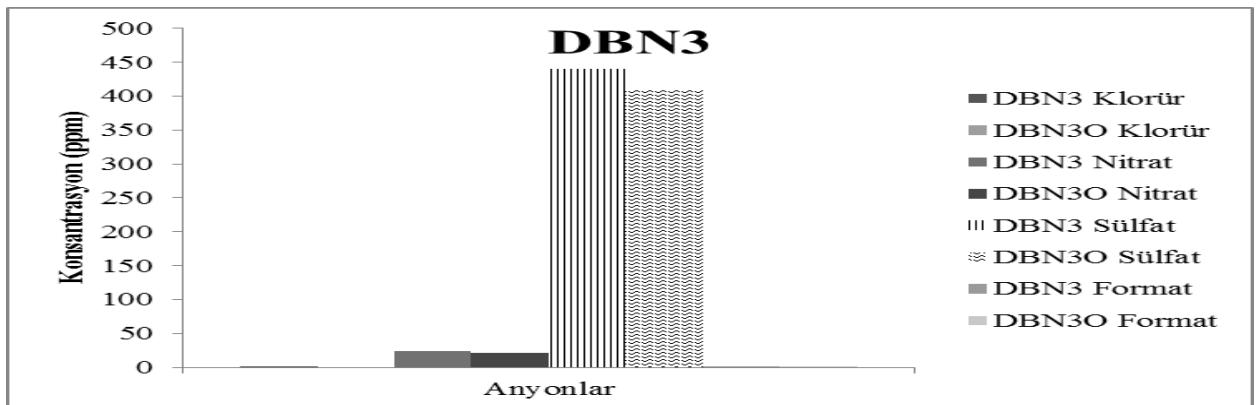


Şekil 4.15 DKN3 ve DBN3 absorbans giderimleri(0,96 mg/Ldk ozon dozu)

Ozonlama sırasında oluşan ara ürünleri ve son ürünleri ölçmek için GC-MS ve iyon kromatografi kullanılmıştır. Şekil 4.16’da ve Şekil 4.17’de sırasıyla DKN3 ve DBN3 iyon kromatografi sonuçları (Ek 2), Çizelge 4.4’te DKN3 ve DBN3 numuneleri GC-MS sonuçları (Ek 4) verilmiştir. Çizelge 4.5’te DKN3 ve DBN3 ağır metal ölçüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.16 DKN3 numunesi iyon kromatografi sonuçları (0,96 mg/L dk ozon dozu)



Şekil 4.17 DBN3 numunesi iyon kromatografi sonuçları (0,96 mg/L dk ozon dozu)

**Çizelge 4.4** DKN3 ve DBN3 numuneleri GC-MS sonuçları

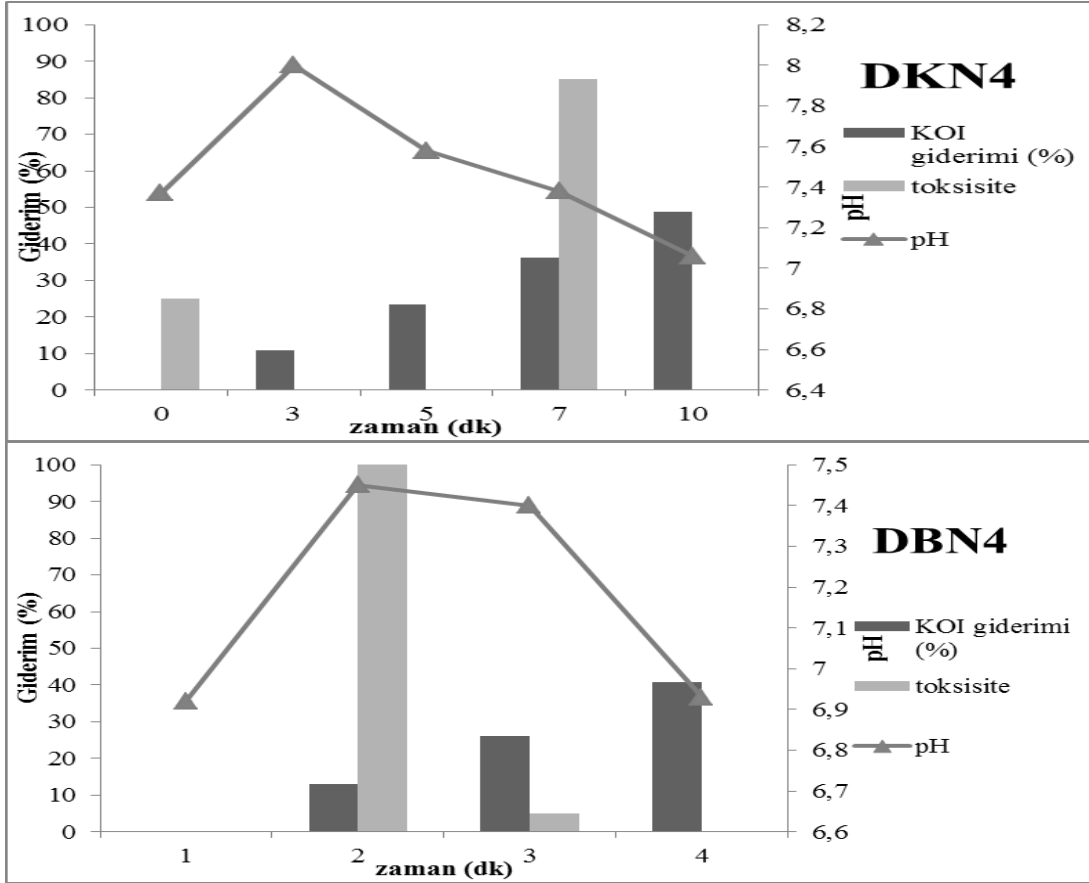
Numune	Heksan:metilen klorür (1:1) ekstraksiyonu
DKN3	1,3-difenoksi benzen, benzil alkol, 2,6-dimetil-7-okten-2-ol, 4-(1,1dimetil)-siklo Hekzanol, 2-siklohekzen-1-ol, butanoik asit butil ester, nonamid, heksadekanamid, (Z)-9-oktadekanamid
DKN3O	2,2,4,6,6-pentametil heptan, 2-(2-bütoksietoksi)-etanol, 2,24,4,6,8,8heptametil-nonan, 2,2,8-tri metil dekan,1-(3-etilsiklobütil)-etanon, bütanoik asit bütül ester
DBN3	2,2-dimetil-1-(2-hidroksi-1-metiletil)propil ester, bütanoik asit bütül ester, oktanamid, ftalik asid bütül tetradecil ester, (Z)-9-oktadekanamid
DBN3O	1,1'ditiyobis piperidin, 2,2,4,6,6-penta metil heptan, 2,2,9-trimetil dekan, 2,2,11,11-tetra metil dodekan, 2-metil propiyonik asit, 2,6-dimetilhepta dekan, bis-2-metil propil-1,2-benzen dikarboksilik asit

**Çizelge 4.5** DKN3 ve DBN3 numuneleri ağır metal ölçüm sonuçları

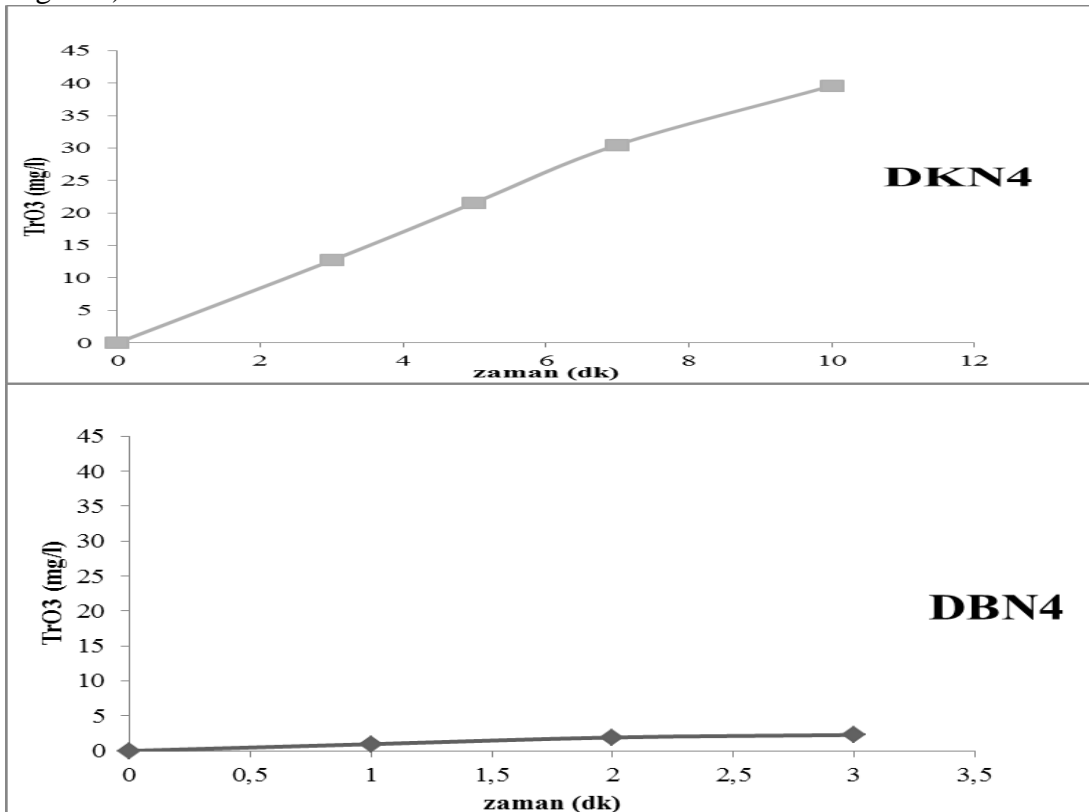
Örnek	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Cr
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
DBN3O	2.048	0.757	3.289	11.396	0.279	0.300	1.972	3.355	0	1.396
DKN3	1.819	0.928	4.306	10.960	20.352	0.691	2.794	1.030	0	1.532
DBN3O	1.813	0.697	3.734	10.537	1.755	0.428	3.083	2.378	2.853	1.294
DKN3O	1.745	0.624	4.668	15.692	30.971	0.885	2.313	0	2.321	1.833

DKN3'ün 10 dk ozonlanması ile %37 KOI giderimi ve%14 renk giderimi elde edilmiştir. DBN3, Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uygundur. DKN3, pH değeri yüksek olduğundan *D. magna* immobilize olmuştur. Ozonlama süreci sonunda nitrit, nitrat miktarı artmakta olup, florür, fosfat, asetat oluşmuştur (Şekil 4.16). Oluşan ara ve son ürünlerden dolayı toksisite giderilememiştir. DBN3 biyolojik arıtma çıkışında atıksu toksik etki göstermektedir. Çünkü ftalik asit, ozon ile okzalik ve formik aside yıkıldığı ve toksisiteye sebep olduğu belirtilmiştir (Pachhade ve arkadaşları 2009). Toksik etkiden dolayı ağır metal ölçümleri yapılmış, ancak bu sonuçların *D. magna*'yı immobilize edecek düzeyde olmadığı düşünülmektedir.

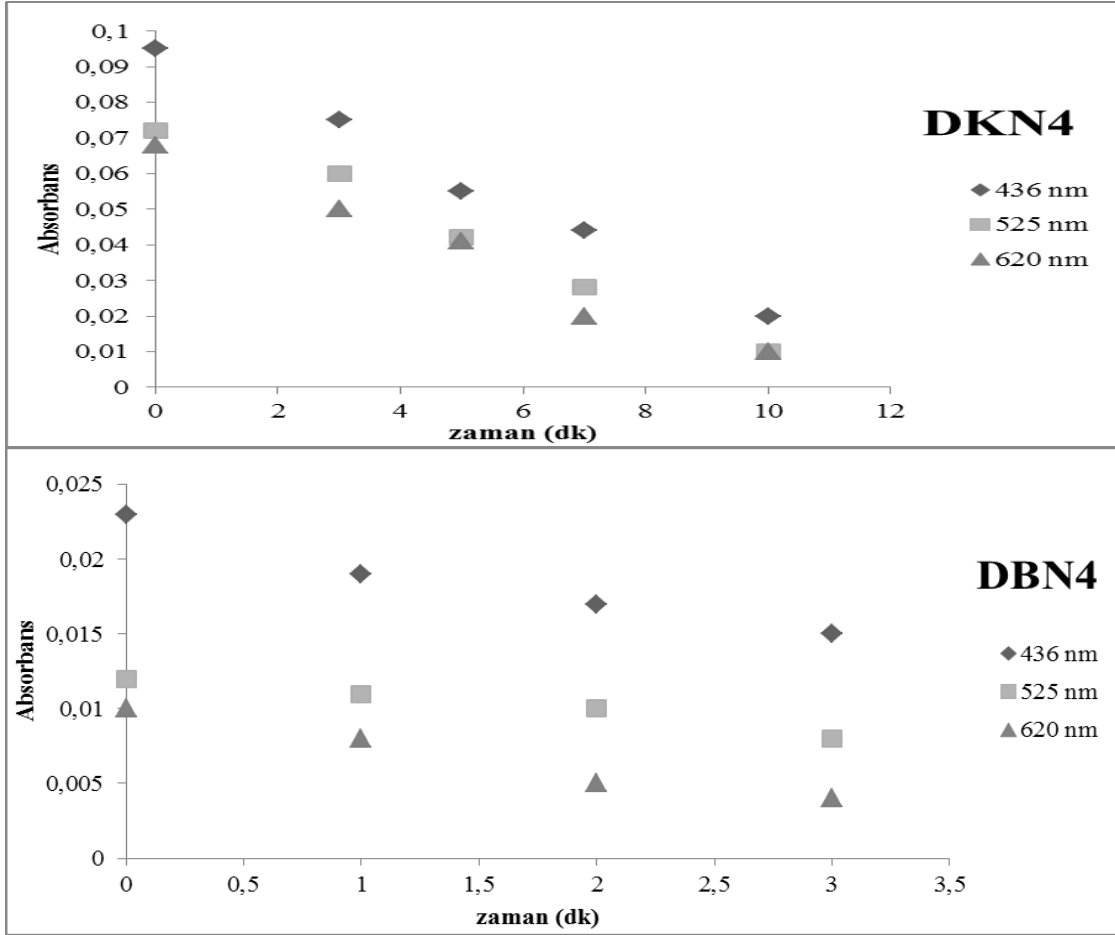
Tesiste seyrelme çok fazla olduğundan dolayı daha yoğun renkte atıksuyun arıtılması amacıyla DKN4 ve DBN4 numunleri üçüncü bir deşarj kanalından alınmıştır. DKN4 absorbanı yüksek olduğundan daha önce optimize edilmiş 4,8 mg/Ldk ozon dozu kullanılmıştır. Şekil 4.18'de DKN4 ve DBN4 ozon ile arıtım sonuçları, Şekil 4.19'da transfer edilen ozon dozu ve Şekil 4.20'de absorban giderimleri verilmiştir.



Şekil 4.18 DKN4 (ozon dozu 4,8 mg/Ldk) ve DBN4 ozon ile arıtım sonuçları (ozon dozu 0,96 mg/Ldk)



Şekil 4.19 DKN4 (ozon dozu 4,8 mg/Ldk) ve DBN4 ozon ile arıtım sonuçları (ozon dozu 0,96 mg/Ldk)

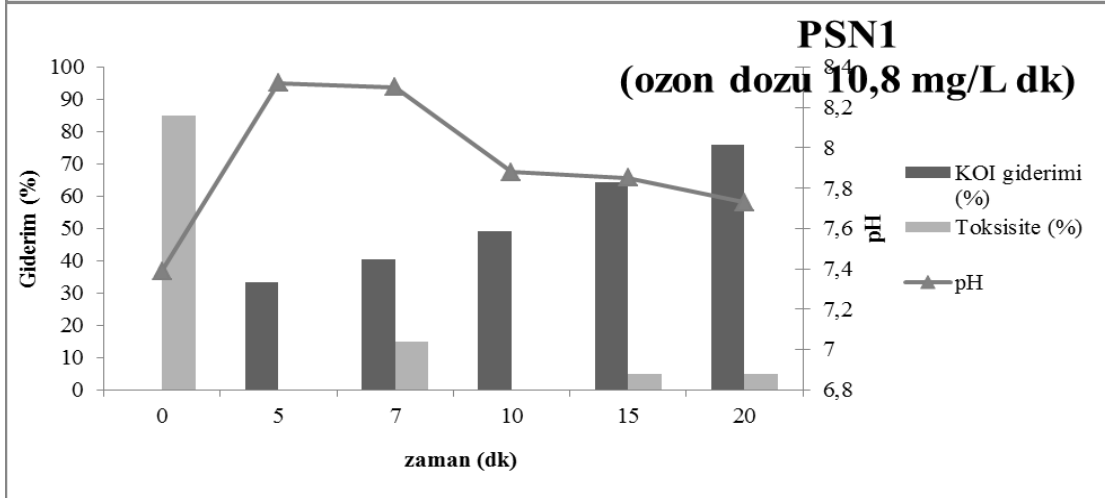
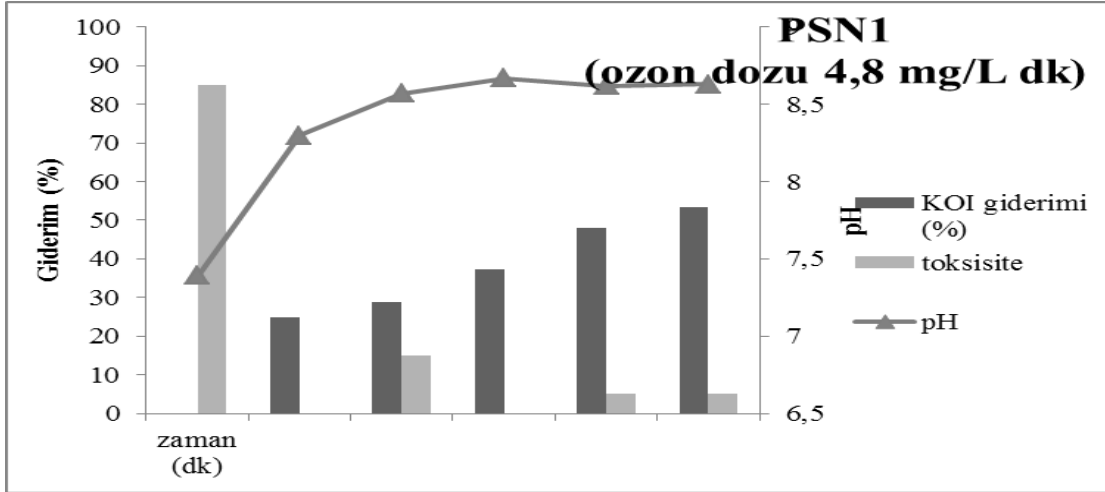


**Şekil 4.20** DKN4 (ozon dozu 4,8 mg/Ldk) ve DBN4 (ozon dozu 0,96 mg/Ldk) absorbans giderimleri

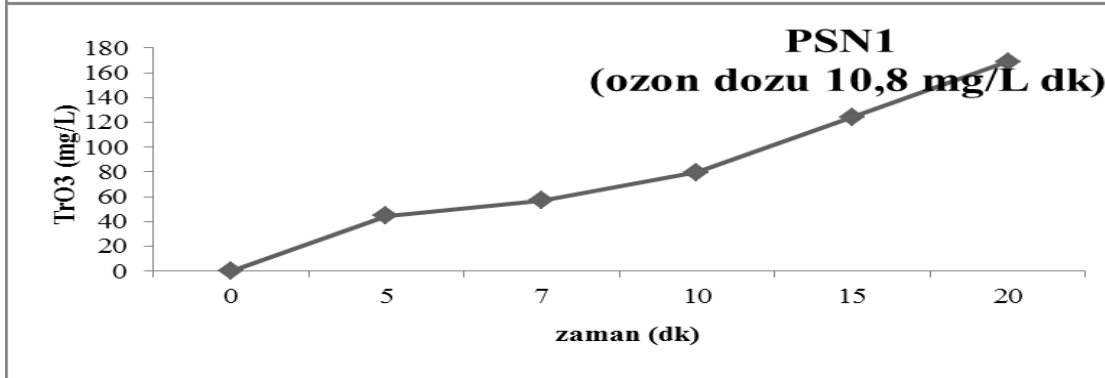
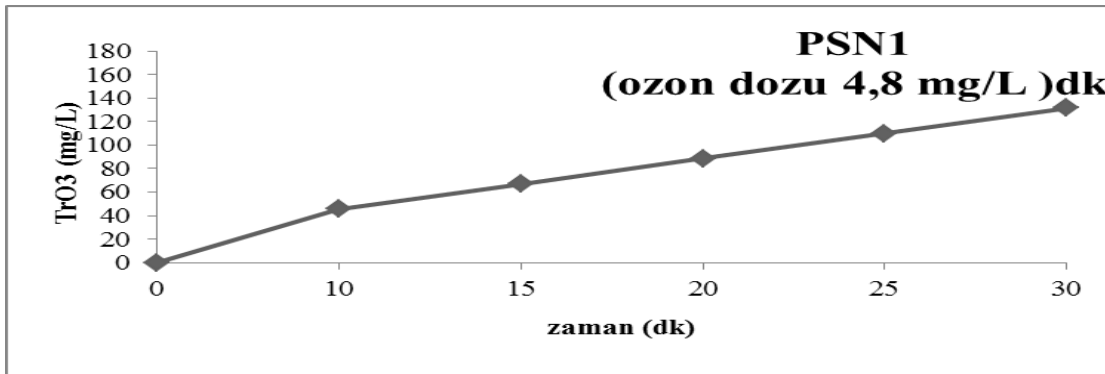
Optimum seçilen 4,8 mg/Ldk ozon dozunda DKN4'teki renk, 5 dk sonra Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uygun hale gelecek şekilde giderilmiştir ve %23 KOI giderimi ve %41 renk giderimi elde edilmiştir. Toksikite başlangıçta düşüktür. Ancak daha sonra AKM çözünmesi ile amonyak artışı ve oluşan ara ürünler yüzünden toksisite arttığı düşünülmektedir. 10 dk sonra tamamen giderilmiştir. pH başlangıçta artmış ve nitrat, sülfat gibi asit karakterli iyonların oluşumundan dolayı azaldığı daha önce tespit edilmiştir. Aynı şekilde başlangıçta toksik olmayan DBN4'nin 1 dk ozonlaması sonucu pH artmış, bunun sebebi AKM çözünmesi sonucu amonyağın artışı olduğu düşünülmektedir. Ancak ilerleyen ozonlama sonucunda amonyağın giderimiyle toksisite giderilmiştir.

#### 4.2.2 Pamuklu ve Poliester Boyama Atıksu Ozonlama Sonuçları

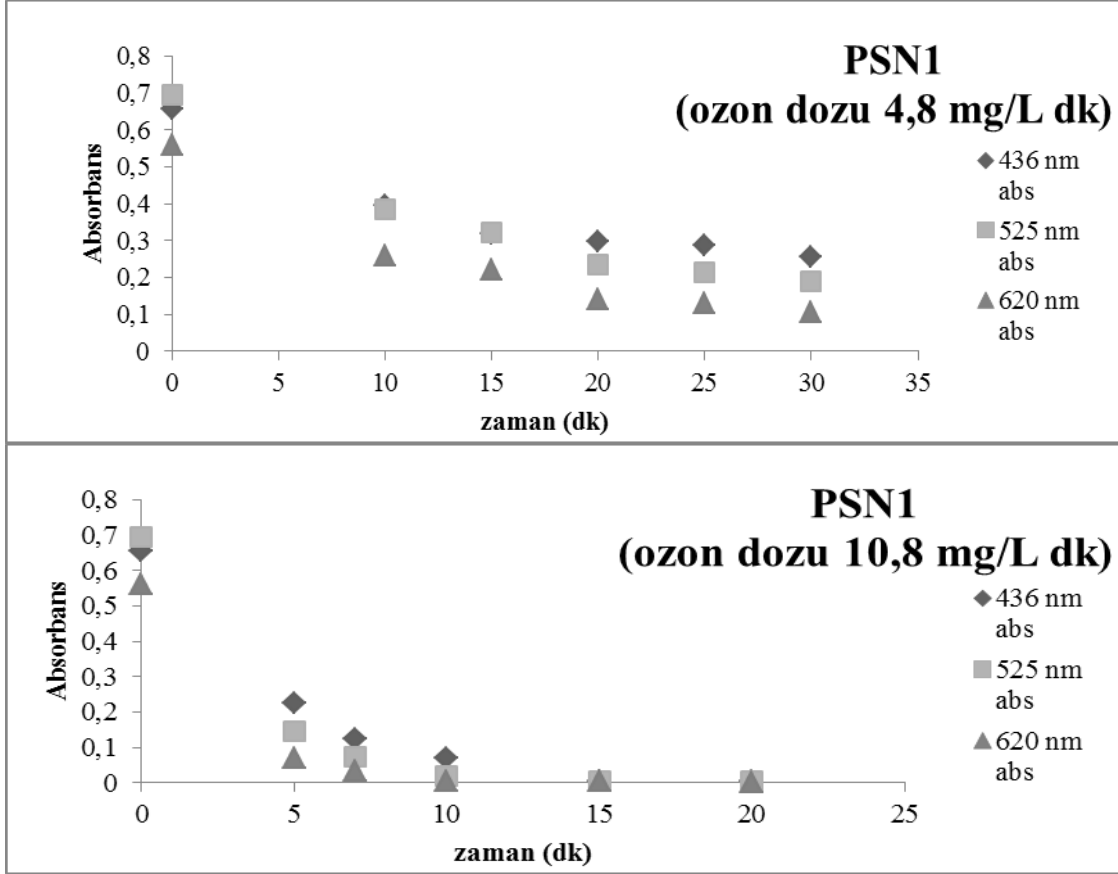
Renk yoğunluğu denim yıkama atıksuyundan yüksek olduğundan 4,8 mg/Ldk ve 10,8 mg/Ldk ozon dozları denenmiştir. Şekil 4.21'de PSN1 ozon ile arıtım sonuçları, Şekil 4.22'te transfer edilen ozon dozu, Çizelge 4.23'te renk giderimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.21 PSN1 ozon ile arıtım sonuçları



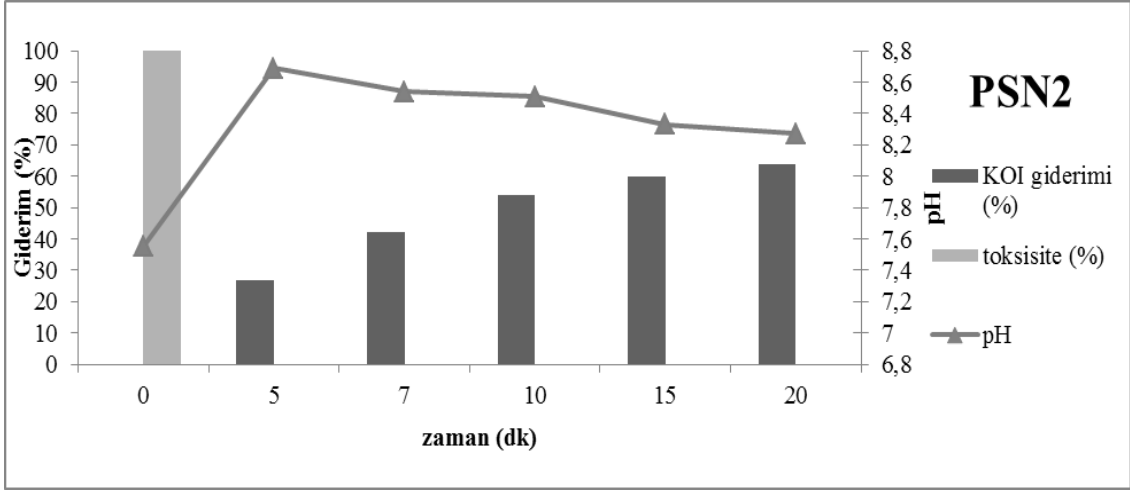
Şekil 4.22 PSN1 transfer edilen ozon dozu



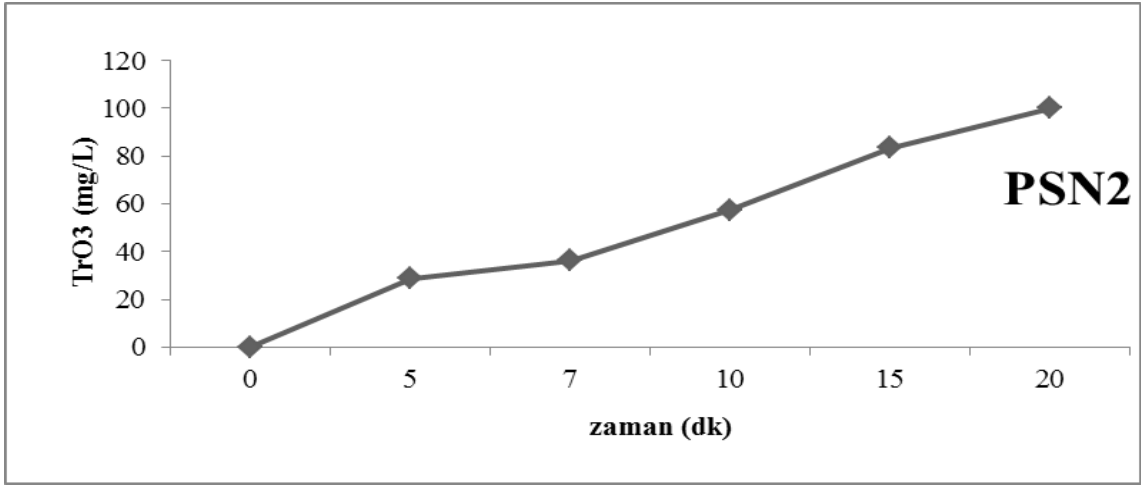
Şekil 4.23 PSN1absorbans giderimleri

Pamuk ve poliester boyama endüstrisi atıksuyunda renk yoğunluğunun yüksek olmasından dolayı 10,8 mg/Ldk ozon dozu optimum olarak seçilmiştir. 10 dk ozonlama ile sonra Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uygun hale gelmiştir ve %49 KOI giderimi ve %95 renk giderimi elde edilmiştir. Ozonlama sırasında AKM'nin çözünmesi sonucu oluşan amonyak ortam pH'ını arttırdığı ve sonra nitrat, sülfat, asetat gibi iyon oluşumlarından dolayı pH azaldığı tahmin edilmektedir (Wang ve ark 2003). Toksik olan PSN1'in toksisitesi ozonlama ile azalmıştır.

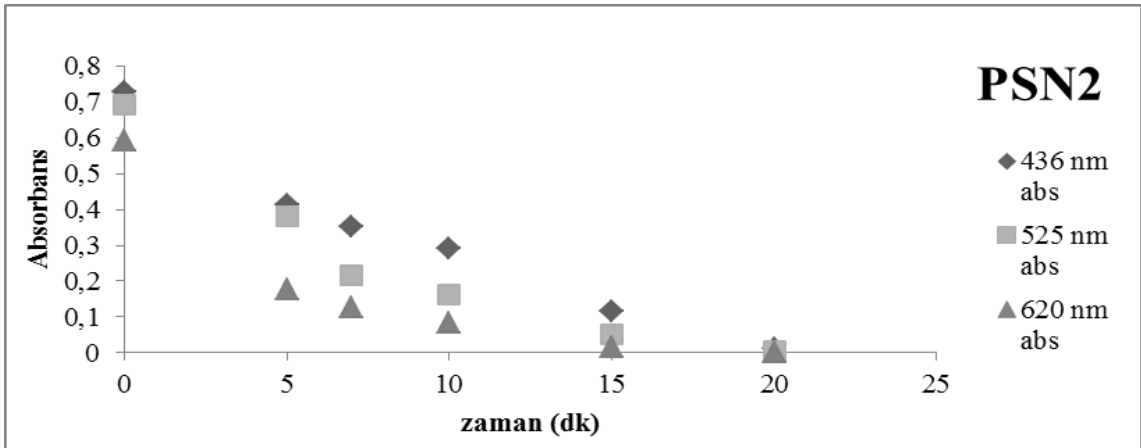
Daha önce de belirtildiği gibi tekstil endüstrisi atıksularının karakteristikleri oldukça değişken olduğundan ozonlama optimizasyonu için ikinci bir numuneye ihtiyaç duyulmuştur. Renk yoğunluğu yüksek olduğundan optimum doz 10,8 mg/Ldk olarak belirlenmiştir. Şekil 4.24'te PSN2 ozon ile arıtım sonuçları, Şekil 4.25'te transfer edilen ozon dozu, Şekil 4.26'da absorbans giderimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.24 PSN2 ozon ile arıtım sonuçları (ozon dozu 10,8 mg/L dk)



Şekil 4.25 PSN2 transfer edilen ozon dozu (ozon dozu 10,8 mg/L dk)

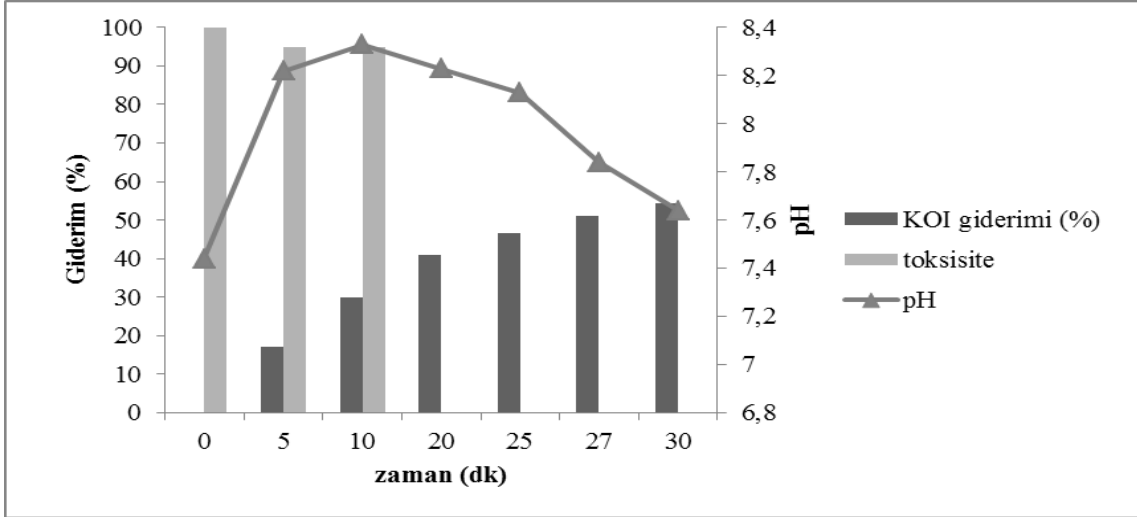


Şekil 4.26 PSN2 absorbans giderimleri (ozon dozu 10,8 mg/L dk)

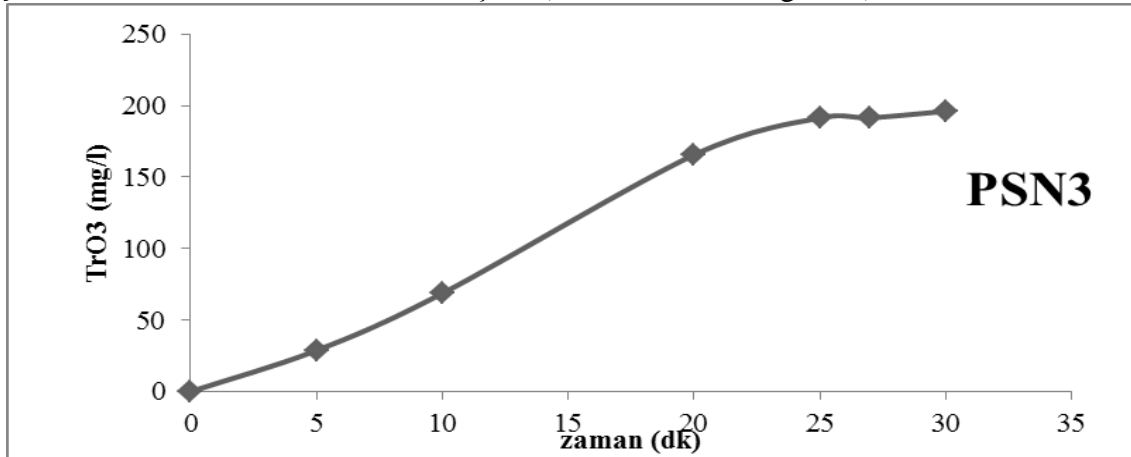
20 dk ozonlama ile %63 KOI giderimi ve %99 renk giderimi elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde AKM çözünmesi ile oluşan amonyaktan dolayı pH artışı, sonra nitrat, sülfat, okzalat gibi iyonların oluşumu ile pH azaldığı düşünülmektedir. Toksisite tamamen giderilmiştir.



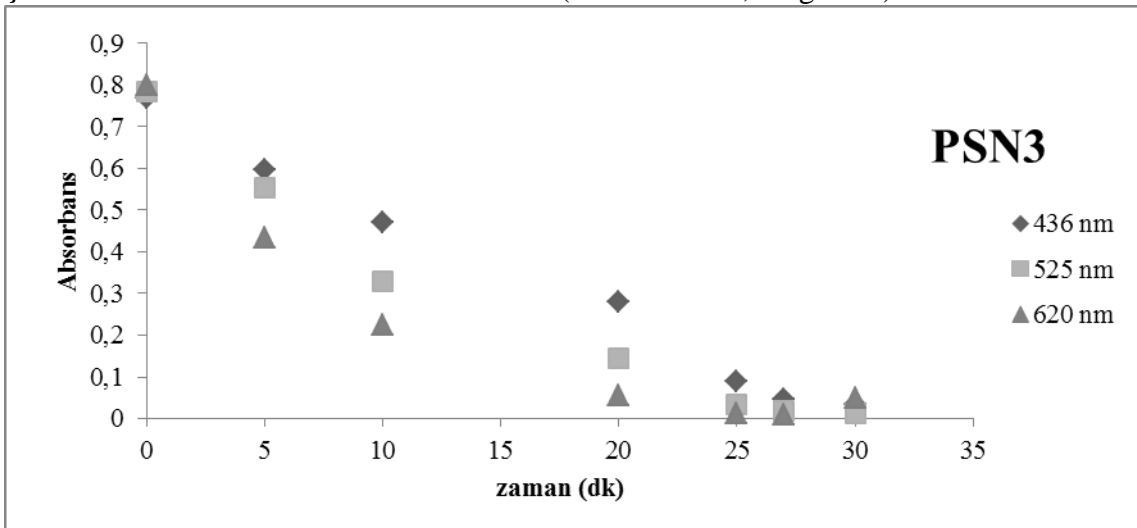
Atıksuyun karakterizasyonu takip edip optimum ozonlama koşullarını tespit etmek için son bir numune daha alınmıştır. PSN3'te yoğun renkten dolayı optimum ozon dozu 10,8 mg/Ldk olarak seçilmiştir. Şekil 4.27'de PSN3 ozon ile arıtım sonuçları, Şekil 4.28'de transfer edilen ozon dozu, Şekil 4.29'da renk giderimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.27 PSN3 ozon ile arıtım sonuçları (ozon dozu 10,8 mg/L dk)

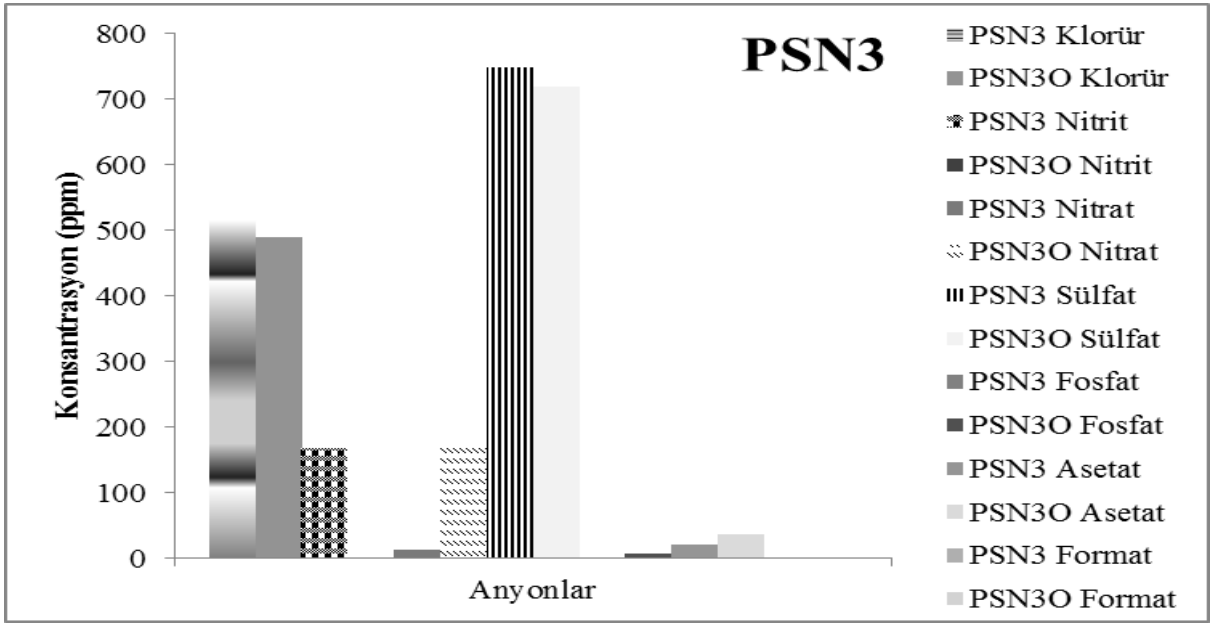


Şekil 4.28 PSN3 transfer edilen ozon dozu (ozon dozu 10,8 mg/L dk)



Şekil 4.29 PSN3 absorbans giderimleri (ozon dozu 10,8 mg/L dk)

Şekil 4.30’da PSN3 iyon kromatografi sonuçları, Çizelge 4.4’te GC-MS sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.30 PSN3 numunesi iyon kromatografi sonuçları (10,8 mg/L dk ozon dozu)

Çizelge 4.6’da PSN3 numunesi GC-MS sonuçları, çizelge 4.7’de PSN3 numunesi ağır metal ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.6 PSN3 numunesi 3 iyon kromatografi sonuçları

Numune	Hekzan:metilen klorür (1:1) ekstraksiyonu
PSN3	2,2,4,6,6-pentametil-heptan, 2-metil-propiyonik asit
PSN3O	2,2,4,6,6-pentametil-heptan, 2,2,3,4-tetra metil pentan, 2-metilpropiyonik asit, tetradekanamid, (Z)-9-oktadekanamid

Çizelge 4.7 PSN3 numunesi ağır metal sonuçları

Örnek	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Cr
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
<b>PNS3</b>	2.113	0.897	145.843	88.440	13.610	0.759	4.846	3.174	143.257	9.774
<b>PNS3O</b>	2.196	0.896	177.595	113.784	8.000	0.767	5.385	2.889	203.868	11.752

PSN3’ün 27 dk ozonlanması ile Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına ulaşılmış ve %45,5 KOI giderimi ve %96,8 renk giderimi elde edilmiştir. Toksisitenin takibi için ağır metal ölçümü de gerçekleştirilmiştir. Bu atıksuyun ozonlanması ile toksisite tamamen giderilmiştir.

### 4.3 Tartışma

Bu çalışmada iki tekstil endüstrisi arıtılmış atıksularından ozon ile renk, KOI gideriminin yanı sıra nonilfenol, nonilfenol etoksilat gibi öncelikli kirleticilerin giderimi incelenmiştir. Oluşan ara ürünler, GC-MS, iyon kromatografisi ve ICP ile ölçülmüş ve ozonlama öncesi ve sonrası numunelerin toksitesi de ayrıca *Daphnia magna* metodu ile değerlendirilmiştir.

Uygulanacak optimum ozon dozunu belirlemek için farklı ozon konsantrasyonlarında (0,96 mg/Ldk, 4,8 mg/Ldk ve 10,8 mg/Ldk) ve numunelerin kendi pH değerleri değiştirilmeden ozonlama gerçekleştirilmiştir. Bu optimum doz belirleme aşamasında literatürde daha önce denenmiş ozon dozu değerleri dikkate alınmıştır (Poznyak ve ark 2007, Selçuk ve Meriç 2006, Gomes de Mores ve ark. 2000).

Numunelerin alkali pH değerleri indirek ozonlamanın gerçekleştiği düzeyde olup, bu yüksek pH değerlerinde ozon daha hızlı dekompoze olmakta ve baskın olarak hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan bu hidroksil radikaller, başlangıç molekül ve ara ürünler ile reaksiyona girmektedir. Ozonun dekompozisyonu sonucu oluşan OH<sup>·</sup> radikalleri seçici olmadığından atıksuda bulunan tüm organikler ile reaksiyona girer. OH<sup>·</sup> oksitleme potansiyeli ozon molekülünden büyüktür.

#### *Ozonlama verim değerlendirmesi ve renk standardı*

Denim yıkama atıksularında renk yoğunluğu az olduğundan Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına ulaşmak için kimyasal arıtma çıkış sularında 1,6-30,5 mg/L ozon kullanılmıştır. Renk yoğunluğu bakımından benzer bir çalışma Doğruel (2000) tarafından gerçekleştirilmiştir ve 55,2 mg/L ozon dozu kullanılmıştır. Optimum koşullar altında Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına ulaşmak için yapılan ozonlama sonunda kimyasal arıtma çıkışlarında %23-37 KOI giderimi ve %14-%75 renk giderimi elde edilmiştir. Optimum koşullar altında kinetiğin takibi için yapılan ozonlama ile biyolojik arıtma çıkışlarında %4,4-12,9 KOI giderimi ve %9,25-15,3 renk giderimi elde edilmiştir. Doğruel ve arkadaşları kullanıkları bu ozon dozunda %54 renk giderimi, %5 KOI giderimi elde etmişlerdir. Moralı (2010) bir çalışmasında, indigo boya kullanarak boyama yapan kot üretimi yapan bir tesisin biyolojik arıtma çıkışı atıksularının ozon ile arıtılmasında 420 mg/l ozon kullanarak 40 dk ozonlama ile %47 KOI, %96 renk giderimi elde etmiştir.

Pamuk ve poliester boyama yapan endüstrisinin atıksularını arıtarak Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarını elde etmek için 79,8-191,5 mg/L ozon kullanılmıştır. Selçuk ve arkadaşları (2006), pamuk ve poliester boyama yapan bir fabrikanın tekstil son işlemleri

sonucu oluşan atıksularını 129-200 mg/L ozon dozu kullanarak arıtmıştır, %80-90 toksisite giderimi, %86-96 renk giderimi ve %57-64 KOI giderimi elde etmiştir. Bir başka çalışmada Selçuk (2005), 82,3 mg/L ozon kullanarak %98 renk, %37 KOI ve %85 toksisite giderimi elde etmiştir. Bu çalışmada %45,5-63,9 KOI giderimi ve %95-99 renk giderimi elde edilmiş ve 10,8 mg/L dk ozon dozu kullanılarak elde edilen bu sonuçlar literatürle uyumlu kalmıştır.

Bu çalışmada kullanılan atıksuların ozon ile oksidasyonu sonucu ulaşılan renk gideriminin değerlendirilmesi Çizelge 4.8’de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.8** Ozon ile oksidasyon sonuçları’nın renk parametresi için değerlendirmesi

Numune Adı	Deney Koşulları (Detaylar Ek 1 ve Ek 3’te verilmiştir)	Yorum
DKN1	pH:8,4 0,96 mg/L dk ozon dozu	Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uygun
DKN2	pH:9,29 4,8 mg/L dk ozon dozu	3 dk ozonlama yeterli, %75 renk, %33 KOI giderimi
DKN3	pH:7,74 0,96 mg/L dk ozon dozu	10 dk ozonlama yeterli, %14 renk, %37 KOI giderimi
DKN4	pH:7,37 4,8 mg/L dk ozon dozu	5 dk ozonlama yeterli, %41 renk, %23 KOI giderimi
DBN1	pH:8,23 0,96 mg/L dk ozon dozu	Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uygun
DBN2	pH:7,96 4,8 mg/L dk ozon dozu	Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uygun
DBN3	pH:7,74 0,96 mg/L dk ozon dozu	Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uygun
DBN4	pH:6,92 0,96 mg/L dk ozon dozu	Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uygun
PSN1	pH:7,39 10,8 mg/L dk ozon dozu	10 dk ozonlama yeterli, %95 renk, %49 KOI giderimi
PSN2	pH:7,55 10,8 mg/L dk ozon dozu	20 dk ozonlama yeterli, %99 renk, %63 KOI giderimi
PSN3	pH: 7,44 10,8 mg/L dk ozon dozu	27 dk ozonlama yeterli, %96,8 renk, %51 KOI giderimi

#### *Degradasyon ve renk giderim kinetikleri*

Ozonlama reaksiyonu boya ve ozona bağlı olarak yalancı birinci dereceden kinetik gösterir. Aşırı ozon dozunda, ara yüzeyde ozon sabit konsantrasyona ulaştığından yalancı birinci dereceden kinetiğe uyar ve organik maddelerin konsantrasyonu ile ilişkilidir (Khadhraoui ve ark. 2009; Pachhade ve ark. 2009).

$$-dC_A / dt = K' dC_A \quad (4.1)$$

$K'_d$  = Yalancı birinci dereceden hız sabiti (Bu katsayı çözünmüş ozon konsantrasyonunu içerir)

$C_A$  = organik madde konsantrasyonu

Bu çalışmada, renk ve KOİ parametreleri için bozunma katsayıları hesaplanmıştır. Aşağıdaki denklemde, organik madde degradasyon hız sabitini hesaplamak için KOİ parametresine göre yapılan tanımlamaya göre:

$$d\text{KOI} / d_t = k [\text{KOI}_0] \quad (4.2)$$

$$\ln ( \text{KOI}_t / \text{KOI}_0 ) = -kt \quad (4.3)$$

$\ln ( \text{KOI}_t / \text{KOI}_0 )$  eğimi yalancı birinci dereceden kinetik hız sabitini verir. Buna göre Denim fabrikası için hesaplanan hız sabitleri Çizelge 4.9'da ve Polyester ve Pamuklu kumaş boyama fabrikası numunesi için değerlendirme sonuçları da Çizelge 4.10 da verilmiştir.

**Çizelge 4.9** Denim yıkama atıksuyuna ait degradasyon hız sabitleri

Numune adı	Deney Koşulları	KOI (mg/L)	Hız sabiti (L/dk)	R <sup>2</sup>
DKN1	0,96 mg/L dk ozon dozu	135,7	0,23	90,98
DKN2	4,8 mg/L dk ozon dozu	384	0,0567	97,54
DKN3	0,96 mg/L dk ozon dozu	317,7	0,1099	92,94
DKN4	4,8 mg/L dk ozon dozu	236,15	0,103	98,73
DBN1	0,96 mg/L dk ozon dozu	16	0,227	81,46
DBN2	4,8 mg/L dk ozon dozu	45	0,1524	92,24
DBN3	0,96 mg/L dk ozon dozu	29,3	0,0629	96,83
DBN4	0,96 mg/L dk ozon dozu	29	0,1653	98,43

**Çizelge 4.10** Pamuk ve poliester boyama endüstrisi atıksuyuna ait degradasyon hız sabitleri

Numune adı	Deney Koşulları	KOI (mg/L)	Hız sabiti (l/dk)	R <sup>2</sup>
PSN1	10,8 mg/L dk ozon dozu	120	0,0703	99,57
PSN2	10,8 mg/L dk ozon dozu	221,7	0,0591	89,48
PSN3	10,8 mg/L dk ozon dozu	235,7	0,027	99,69

Bu bilgiler kullanılarak değerlendirme yapıldığında, boya konsantrasyonu yerine KOİ kullanıldığında aynı ozon dozlarında hız sabitlerinin artan KOİ ile azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 4.9).

Benzeri hesaplamalar renk parametresi için de yapılarak Çizelge 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

**Çizelge 4.11** Denim yıkama atıksuyuna ait absorban s giderim hız sabitleri

Numune adı	Deney Koşulları	Hız sabiti (L/dk)	R <sup>2</sup>
DKN1	0,96 mg/L dk ozon dozu	0,0364	79,33
DKN2	4,8 mg/L dk ozon dozu	0,4265	99,13
DKN3	0,96 mg/L dk ozon dozu	0,014	91,9
DKN4	4,8 mg/L dk ozon dozu	0,1511	90,82
DBN1	0,96 mg/L dk ozon dozu	0,1459	99,79
DBN2	4,8 mg/L dk ozon dozu	1,0438	84,99
DBN3	0,96 mg/L dk ozon dozu	0,4106	92,53
DBN4	0,96 mg/L dk ozon dozu	0,1702	99,9

**Çizelge 4.12** Pamuk ve poliester boyama endüstrisi atıksuyuna ait absorban s giderim hız sabitleri

Numune adı	Deney Koşulları	Hız sabiti (l/dk)	R <sup>2</sup>
PSN1	10,8 mg/L dk ozon dozu	0,3002	99,23
PSN2	10,8 mg/L dk ozon dozu	0,1973	88,67
PSN3	10,8 mg/L dk ozon dozu	0,1159	93,57

Ozon doygun faza ulaştığında ve ozunun gaz fazdan sıvı faza transfer direnci önemsiz olduğunda sıvı fazda ozon konsantrasyonu uniform olur. Bu durumda ozon tüketim hızı ile yalnızca yığındaki kimyasal reaksiyonun hızı ile tespit edilebilir (Chu ve Ma 2000). Bu bilgiler ışığında, absorban s giderim hız kinetikleri ve de gradasyon kinetiklerinin yalnızca birinci dereceden kinetiğe uyduğu gözlenmiştir.

Chu ve Ma (2000), ozonlama reaksiyonlarının kineğini araştırdığı bir çalışmada hız sabitleri ile boyanın konsantrasyonu ile pH arasında ilişki kurmuştur. Ozonun oksitleme yeteneğinin moleküler ozon ve hidroksil serbest radikallerden geldiğini belirtmiş ve şu şekilde denkleme dönüştürmüştür:

$$-d[D]/dt = k_O[D] [O_3] + k_{OH}[D] [OH^{\cdot}] \quad (4.4)$$

Ozon aşırı miktarda olduğundan hidroksil serbest radikalleri ve ozon konsantrasyonun sabit olduğu varsayılır ve eşitlik yeniden düzenlenirse;

$$d[D]/dt = -(k_O[O_3] + k_{OH}[OH^{\cdot}]) [D] = -k[D] \quad (4.5)$$

k, yalnızca birinci dereceden hız sabiti olarak belirtilmiştir.

Bu bilgiler ışında yaptığı denemelerde boya/ozon oranı arttığında yalnızca birinci dereceden hız sabitinin azaldığını gözlemlemiştir. Yukarıdaki denklem bu öngörüğü desteklemektedir. Boya/ozon konsantrasyonu arttıkça ozon konsantrasyonu değişmez veya çok az bir değişim gözlenir ve bu sebepten dolayı  $(k_O[O_3] + k_{OH}[OH^{\cdot}])$  azalır ve neticede hız sabiti azalır.

Yukarıdaki bilgiler kullanılarak değerlendirme yapıldığında, boya konsantrasyonu yerine KOI kullanıldığında aynı ozon dozlarında, hız sabitlerinin artan KOI ile azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 4.13). KOI/ozon konsantrasyonu arttıkça ozon konsantrasyonu

değişmez veya çok az bir değişim gözlenir ve bu sebepten dolayı ( $k_O[O_3] + k_{OH}[OH^-]$ ) azalır ve neticede hız sabiti azalır. Bu sonuç literatür ile uyumludur (Chu ve Ma 2000).

#### *Ara ürünlerin oluşumu*

İlk atıksu kaynağı Dokunmuş Kumaş Endüstrisi Alt Kategorisinde yer alan bir denim yıkama fabrikasına aittir. Denim boyama prosesinde sıklıkla indigo boya ve reaktif boyalar kullanılır. İndigo boyalar, iki tane aromatik halkaya ve çift bağa sahiptir. Çift bağlar oldukça çekici merkezlerdir ve ozon reaksiyonları çift bağlarda öncelikli olarak gerçekleşir. Ozon elektrofilik karakteristiklerinden dolayı amino grubuna saldırır, - yüklü nitrojen atomu ile reaksiyona girer, amino grupları nitro gruplarına oksitlenir. Ozonun C=C bağına saldırması ile kararsız ara ürünler oluşur. Reaktif boyalar azo gruba sahiptir ve suda kolaylıkla çözünür, renk giderimi kolaydır. Reaktif boyalarda azo grupların ayrılması ile nitrat konsantrasyonu artar.

Organik maddelerin degradesyonu sonucunda organik asitler oluşmuştur (Şekil 4.16), pH azalmıştır (Şekil 4.13). DKN3 ve DBN3 numuneleri ve ozonlama sonucu oluşan ürünler incelendiğinde ortamda bulunan amidlerin ozon ile reaksiyon sonucunda amid bağları yıkılmış, alkan, alkol ve karboksilik asitler oluşmuştur (Çizelge 4.4). Amid bağının yıkılması ile ortaya çıkan amonyak toksisiteye sebep olmuştur. Ayrıca açığa çıkan yüksek konsantrasyondaki asetatın toksik etki gösterdiği düşünülmektedir (Şekil 4.16). Denim yıkama biyolojik arıtma çıkışında bulunan amidler alkanlara yıkılmıştır (Çizelge 4.4), ayrılan  $-NH_3$  grubu amonyak azotunu arttırdığından toksisiteye sebep olmuştur (Şekil 4.13).

Pamuk ve poliester iplikler reaktif ve dispers boyalar ile boyanır. Reaktif boyalar suda oldukça çözünür ve böylece ozon ile kolayca reaksiyona girer. Dispers boyalar partikül halinde bulunurlar, daha uzun süre uygulama zamanı gerekir. Hidroksil radikalının azo grubuna saldırması ile  $NH_4^+$  olduğu literatürde belirtilmiştir (Pachhade ve ark 2009). Atıksuda bulunan giderilememiş reaktif boyaların ozonlanması ile aldehit ve düşük molekül ağırlıklı asitlerin oluştuğu belirtilmiştir (Mascolo ve ark 2002).

Daha önce de bahsedildiği gibi gerek amid bağlarının yıkılması gerekse AKM'nin çözünmesi sonucunda oluşan  $NH_3$  ortamın pH'nın artmasına neden olmuştur. Ancak ozonlama sonucunda nitrat, sülfat, okzalik asit, asetik asit format oluşumu ile pH azalmıştır (Şekil 4.13). Tehrani – Bagha ve arkadaşları (2010) ozonlama reaksiyonları sonucu oluşan bu organik ve inorganik asitler yüzünden pH'ın azaldığını belirtmiştir. Başlangıçta toksik olan numunelerin toksisiteleri giderilmiştir.

### *Toksisite değerlendirilmesi*

Genel anlamda toksisite giderilmekle beraber, DKN3 ve DBN3 numunelerinde toksisitenin tamamen giderilemediği gözlenmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi toksisitenin kaynağının amonyak miktarındaki artışa bağlı olabileceği gibi formaldehid ve format gibi toksik yan ürün oluşumundan kaynaklandığı düşünölmektedir (Selçuk 2005, Ton ve ark. 2012). Bu ara yan ürünlerin kararlılığı pH 'ya bağlı olabildiği gibi atıksuyun yapısına da bağlıdır. Örneğin, Selçuk ve Meriç (2006) tekstil endüstrisi atıksularında ozon ile renk ve toksisite giderimine yönelik yaptıkları bir çalışmalarında pH değerinin 5 – 11 arasında değişmesi halinde toksisite ve renk giderimine önemli katkısı olmadığını belirtirken Meriç ve diğ. (2005), nötr pH'ya yakın değerlerde ozon ile toksisite ve renk gideriminin efektif olduğunu ifade etmişlerdir.

### *Geri kazanma*

Denim yıkama endüstrisi atıksularının arıtılıp tekrar kullanılabilirlik çalışması 2009 yılında Unlu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. İngiliz Tekstil Teknoloji Grubu arıtılmış atıksu tekrar kullanım limitleri Çizelge 4.13'de verilmiştir. Denim yıkama endüstrisi kimyasal ve biyolojik arıtma çıkışı atıksuları gerekli miktarda ozonlandıktan sonra Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uyduğu halde yüksek iletkenliğe sahip olduğundan (EK 5) tekrar kullanım için değerlendirmesi önerilmemektedir. Ancak Unlu ve arkadaşlarının (2009) çalışmalarında olduğu gibi bu atıksu mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membran filtreden geçirildiği takdirde geri kazanım ve yeniden kullanım için değerlendirilmesi mümkün olabilecektir.

**Çizelge 4.13** İngiliz Tekstil Teknoloji Grubu tekrar kullanım limitleri (BTTG 1999, Unlu ve ark. 2009)

<b>Parametre</b>	<b>Tekrar Kullanım Kriteri</b>
KOI (mg/L)	80
İletkenlik (ms/cm)	100
Renk (Pt-Co)	20



## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Tekstil endüstrisi büyük miktarda su tüketir ve atıksuları yaygın aralıkta kontaminantlar içerir. Atıksular renk, inorganik tuzlar ve yüksek pH'a sahiptir. Önemli derecede boya içerdiğinden dolayı önemli derecede arıtım problemine sebep olurlar. Birçok boya molekülü yüksek moleküler ağırlıklı poliaromatik yapıya sahiptir; azot, sülfür ve metalleri içerir. Bu atıksular aktif çamur ve bazı kombine biyolojik, kimyasal veya fiziksel metotlar ile etkili bir şekilde giderilemez. Tekstil atıksu uygulamalarında ozon kullanımı su kalitesini artırır. Ozon, boya moleküllerinin konjuge zincirlerine zarar vererek rengi yok eder.

İki farklı tekstil endüstrisinin arıtılmış atıksularında renk, KOI ve öncelikli kirleticilerin gideriminin toksisite destekli incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- Tekstil endüstrileri proseslerine bağlı olarak biyolojik arıtma çıkışlarında farklı renk yoğunluklarında atıksular oluşmaktadır ve bu atıksularda renk gideriminde farklı ozon dozlarında uygulamalar gerekmektedir.
- Birim zamanda atıksuya uygulanan ozon dozu arttıkça reaksiyon hızı artmakta ve renk giderim süresi kısalmaktadır.
- Atıksuyun renk yoğunluğu ve atıksuda bulunan boya türünün okside olma kabiliyeti temas süresinin uzamasına veya kısalmasına sebep olmaktadır. Zor okside olan boya türlerinin hakim olduğu atıksulardan renk gideriminde düşük ozon dozları ve uzun temas süreleri ozon kullanımı açısından daha uygundur.
- Denim yıkama yapan endüstrinin arıtılmış atıksularının ozonlanmasında genel itibariyle 0,96 mg/L dk ozon dozu renk standartlarını sağlamak için yeterlidir. Renk yoğunluğu yüksek olduğunda, ortamda oksitlenemeyen bileşenler olduğundan 4,8 mg/L dk ozon dozu tercih edilmiştir. Denim yıkama atıksuyunun Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına ulaşmak için optimum koşullar altında ozonlanması ile kimyasal arıtma çıkışlarında %23-37 KOI giderimi ve %14-%75 renk giderimi elde edilmiştir. Optimum koşullar altında ozonlama ile biyolojik arıtma çıkışlarında %4,4-12,9 KOI giderimi ve %9,25-15,3 renk giderimi elde edilmiştir. KOI giderimi, transfer edilen ozon dozu ile paraleldir.
- Denim yıkama endüstrisi kimyasal ve biyolojik arıtma çıkışı atıksuları gerekli miktarda ozonlandıktan sonra Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uyduğu halde yüksek iletkenliğe sahip olduğundan tekrar kullanılamaz. Ancak Unlu ve arkadaşlarının çalışmalarında olduğu gibi bu atıksu mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membran filtreden geçirildiği takdirde tekrar kullanılabilir.

- Pamuk ve poliester boyama endüstrisi atıksuyununun 4,8 mg/L dk ozon dozu ile ozonlanması ile KOI tamamen giderilememiş, renk standartlarının üzerinde kalmıştır. Ortamda oksitlenemeyen bileşikler olduğu tahmin edilmektedir.. KOI giderimindeki artış, transfer edilen ozon dozu ile paraleldir. Yüksek AKM giderimi mevcuttur. Bunun sonucunda çözünmüş KOI artmıştır. Optimum doz olarak seçilen 10,8 mg/L dk ozon dozu ile Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına ulaşmak için yapılan ozonlanma sonucunda %49-63 KOI giderimi ve %95-99 renk giderimi elde edilmiştir. Ozon dozunun artması ile KOI ve AKM giderimi artmıştır.
- Her iki tekstil endüstrisinin atıksularının ozonlanmasında genel olarak toksisite giderilmiştir. Toksikiteye daha çok ozonlama sonucu oluşan ara ve son ürünler sebep olmaktadır.
- Ozonlama işlemi sonucunda pH nitrit, nitrat, sülfat, asetat format gibi iyonların oluşumu ile azalmıştır.
- Ozon doygun faza ulaştığında ve ozunun gaz fazdan sıvı faza transfer direnci önemsiz olduğunda sıvı fazda ozon konsantrasyonu uniform olur. Bu durumda ozon tüketim hızı ile yalnızca yığındaki kimyasal reaksiyonun hızı ile tespit edilebilir. Bu bilgiler ışığında, absorbans giderim hız kinetikleri ve degradasyon kinetiklerinin yalancı birinci dereceden kineğiye uyduğu gözlenmiştir. Yalancı birinci dereceden hız sabitinin KOI ile ters orantılı olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışma laboratuvar ölçekli olarak gerçekleştirilmiş olup, uygun reaktör dizaynı ve Avrupa Normu EN ISO 7887 Standartlarına uyacak şekilde ozon dozunun optimizasyonu ile endüstriyel alanda uygulanabilir.

Tekstil endüstrisinde sık kullanılan nonilfenol, oktilfenol ve bunların etoksilatları, bisfenol A, ftalatlar gibi endokrin bozucu bileşikler biyolojik arıtma biyometabolitlere dönüştüğünden literatür ile uyumlu bir sonuç elde edilememiştir.

Bu çalışma sonuçları ışığında,

- Tekstil endüstrisi gerçek atıksularında benzer çalışmaların yaygınlaştırılması,
- Diğer ileri oksidasyon proseslerinin verimliliği ile başka toksisite metotlarının bu tip numunelerde hassasiyetinin irdelenmesi önerilir.

## 6.0 KAYNAKLAR

- Akbari A, Desclaux S, Rouch J C, Aptel P, Remigy J C (2006). New UVphotografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents. *Journal of Membrane Science* 286: 342-350
- Alaton I A, Balcioglu I A, Bahnemann D W (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes, *Water Res.* 36; 1143–1154.
- Alaton I A, Kornmüller A, Jekel M R (2002). Ozonation of Spent Reactive Dye-Baths: Effects of HCO<sub>3</sub><sup>-2</sup>/CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> Alkalinity, *Journal of Environmental Engineering*, 128(8): 689-696.
- Anjaneyulu Y, Chary N S, Raj D S S (2005). Decolourization of industrial effluents available
- Anouzla A, Abrouki Y, Souabi S, Safi M, Rhbal H (2009). Colour and COD removal of disperse dye solution by a novel coagulant: application of statistical design for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2-3), 1302-1306.
- Arıcı Y. 2000. Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- APHA, AWWA, WCPF (1998), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition American Public Health Association, Washington D.C.
- Arslan I (2000). Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, Submitted to the Institute of Environmental Sciences in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogazici University.
- Arslan I, Balcioglu I A (1999), Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes Pigments* 43; 95–108.
- Arslan I, Balcioglu A (2001). Degradation of Remazol Black B dye and its simulated dyebath wastewater by advanced oxidation processes in heterogenous and homogeneous media. *Coloration Technology* 117; 38-42.
- Arslan-Alaton I; Olmez-Hanci T; Gursoy BH; Tureli G (2009). *Chemosphere*, 76(5), 587-94.
- Awad H S, Galwa N A (2005). Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors, *Chemosphere*, 61: 1327–1335.
- Balasubramanian J, Sabumon P C, Lazar J U, Ilangovan R (2006). Reuse of textile effluent treatment plant sludge in building materials. *Waste Management* 26: 22-28.
- Barnabéa S, Brar S K, Tyagia R D, Beauchesne I, Surampalli R Y (2009). Pre-treatment and bioconversion of wastewater sludge to value-added products—Fate of endocrine

disrupting compounds. *Science of the Total Environment* 407: 1471–1488.

- Barredo-Damas S, Alcaina-Miranda M I, Iborra-Clar M I, Bes-Pià A, Mendoza J A, Iborra-Clar A (2006). Study of the UF process as pretreatment of NF membranes for textile wastewater reuse. *Desalination* 200; 745-747.
- Bayramoglu M, Kobya M, Can O T, Sozbir M (2004). Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology* 37; 117-125.
- Beltran J, Francisco R, Montero-de- Espinosa (2002). Catalytic ozonation of Oxalic Acid in an Aqueous TiO<sub>2</sub> Slurry Reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1215:1-11.
- Berryman D, Houde F, DeBlois C, O'Shea M (2004) Nonylphenolic compounds in drinking and surface waters downstream of treated textile and pulp and paper effluents: a survey and preliminary assessment of their potential effects on public health and aquatic life *Chemosphere* 56; 247–255.
- Bertanza G, Pedrazzani R, Grande M, Papa M, Zambarda V, Montani C, Steimberg N, Mazzoleni G, Lorenzo D (2011). Effect of biological and chemical oxidation on the removal of estrogenic compounds (NP and BPA) from wastewater: A n integrated assessment procedure. *Water Research* 45: 2473-2484.
- Bhunia A, Durani S, Wangikar P P (2001). Horseradish peroxidase catalysed degradation of industrially important dyes. *Biotechnology and Bioengineering* 72: 562-567.
- Bidhendi GR N, Torabian A, Ehsani H, Razmkhah N (2007). Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid. *Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering* 4: 29-36.
- Birgül A (2006). *Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Bough W A, Salter W L, Wu A C M, Perkins B E (1978). Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. *Biotechnology and Bioengineering* 20: 1931-1943.
- BTTG, British Textile Technology Group (1999), Report 5: Waste Minimization and Best Practice, [http://www.e4s.org.uk/textileonline/content/10search/fr\\_search.htm](http://www.e4s.org.uk/textileonline/content/10search/fr_search.htm), last accessed 29.08.2007.
- Bumpus J A, Mileski G, Brock B, Ashbaugh W, Aust S D (1991). Biological oxidations of organic compounds by enzymes from a white rot fungus. *Innovative Hazardous Waste Treatment Technologies* 3: 47-50.
- Carliell C M, Barclay S J, Naidoo N, Buckley C A, Mulholland D A, Senior E (1995). Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA* 21:61-69.
- Castillo M, Barcel D (1997). Analysis of industrial effluents to determine endocrine-disrupting chemicals. *trends in analytical chemistry* 6:574-583.

- Chair J T N, R.C. Hoehn R C, Randall C W (2000). Investigation Of Color Removal by Chemical Oxidation For Three Reactive Textile Dyes and Spent Textile Dye Wastewater, Blacksburg, Virginia.
- Choo K H, Choi S J, Hwang E D (2007). Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system. *Desalination* 202: 262-270.
- Chu W, Ma C (2000). Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Water Research* 34:3153-3160.
- Ciabatti I, Tognotti F, Lombardi L (2010). Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate. *Desalination* 250: 222-228.
- Daneshvar N, Ashassi-Sorkhabi H, Tizpar A (2003). Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, 31: 153 -162.
- Diken F (1998). *Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Doğruel S (2000). Effect of ozonation on mass distribution for a textile dyeing wastewater.
- Easton, J. R. 1995. The dye maker's view, in: Cooper, P. (ed.), *Colour in Dyehouse Effluent*, pp. 6-21, The Society of Dyers and Colorists, Alden Press, Oxford.
- El-Gohary F, Tawfik A (2009). Decolourisation and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. *Desalination* 249; 1159-1164.
- EPA (1993). *Electro-pure alternating current electrocoagulation*. Emerging Technol. Summary, EPA-540/S-93/504, Washington.
- EPA (1997). *Profile Of The Textile Industry*, U.S. Government Printing Office Superintendent Of Documents, Washington.
- EPA (1998). *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*, CERl U.S. Government Printing Office, Ohio, US, pp. 2-1, 2-2.
- EPA (2000). *Emergency Planning And Community Right-To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry*.
- EPA, 1996. *Manual best management practices for pollution prevention in textile industry*, US Environment Protection Agency, EPA-625/R-96/004, Washington
- Fanchiang J, Tseng D (2009). Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation *Chemosphere* 77; 214–221.
- Forgacs E T, Cserhati T, Oros G (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int.* 30: 953-971.

- Gao B Y, Yue Q Y, Wang Y, Zhou W Z (2007). Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride. *Journal of Environmental Management* 82: 167-172.
- Georgiou D, Aivazidis A, Hatiras J, Gimouhopoulos K (2003). Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Water Research* 37: 2248-2250.
- Golob V, Vinder A, Simoncic M (2005). Efficiency of coagulation/flocculation method for treatment of dye bath effluents. *Dyes and Pigments* 67: 93-97.
- Gomes R L, Scrimshaw M D, Lester J N (2003). Determination of endocrine disrupters in sewage treatment and receiving waters. *Trends in Analytical Chemistry* 22:1-11.
- Gomes A C, Nunes J C, Simões R M S (2010). Determination of fast ozone oxidation rate for textile dyes by using a continuous quench-flow system, *Journal of Hazardous Materials* 178; 57–65.
- Göknil H, Toröz I, Çimşit Y (1984). Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi-Tekstil Endüstrisi, İ.T.Ü. Çevre ve Şehircilik Uygulama Ve Araştırma Merkezi, İstanbul.
- Gözmen B, Kayan B, Gizir AM, Hesenov A (2009). Oxidative degradation of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods. *Journal of Hazardous materials*, 168: 129-136.
- Gregory J, Rossi L (2001). Dynamic testing of water treatment coagulants. *Water Science and Technology, Water Supply* 1 (4):65-72.
- Guendy H R (2010). Treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of coagulation and adsorption techniques. *Journal of Applied Sciences Research* 6, 8: 964-972.
- Gürses A, Yalçın M, Dogar C (2002). Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Management*, 22: 491 – 499.
- Gültekin I, Ince N H (2007). Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes *Journal of Environmental Management* 85; 816–832.
- Hoigné J, Bader H (1976). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, 10: 377-386.
- Hoigné J, Bader H (1977a). Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, *Proceedings of 3rd International Ozone Association Congress, Paris*.
- Hoigné J, Bader H (1977b). Rate constants for reactions of ozone with organic pollutants and ammonia in water, *International Ozone Association Symposium, Toronto*.
- Hoigné J, Bader H (1978). Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Water Technology*, 10: 657.

- Hoigné, J. and Bader, H., 1983a. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part I. Non-dissociating organic compounds, *Water Research*, 17, 173-183.
- Hsu Y C, Chen J T, Yang H C (2001). Decolorization of Dyes Using Ozone in a Gas-Induced Reactor, *AICHE Journal*, 47(1): 169-176.
- Huang H, Schwab K, Jacangelo J G (2009). Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review. *Environmental Science and Technology*, 43: 3011-3019.
- Ince N H, Tezcanli G (2001). Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments* 49; 145-153.
- Islam M M, Halim M A, Islam M S, Islam M S, Biswas C K (2009). Analysis the plant nutrients and organic matter in textile sludge in Gazipur, Bangladesh. *Journal of Environmental Science and Technology* 2 (1): 63-67.
- İnanıcı B Y (1990). *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü, İstanbul.
- Kalra S, Mohan S, Sinha A, Singh G (2011). Advanced oxidation process for treatment of textile and dye wastewater. *2nd International Conference on Environmental Science and Development*4:271-274.
- Kang Q, Gao B, Yue Q, Zhou W, Shen D (2007). Residual color profiles of reactive dyes mixture during a chemical flocculation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect* 299: 45-53.
- Kang S H, Chang H M (1997). Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent, wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 36(12): 215-222
- Kang Y W, Hwang K Y (2000). Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process, *Wat. Res.*, 34(10): 2786-2790.
- Kanlıoğlu B Ü (2009). *Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularında İyon Çifti Ekstraksiyonu Metodu İle Renk Giderimi Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Karcher S, Kornmuller A, Jekel M (2002). Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Research* 36: 4717-4724.
- Kim T H, Park C, Shin E B, Kim S (2002). Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 150: 165-175.
- Kim T H, Park C, Shin E B, Kim S (2002). Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 150: 165-175.
- Kim T H, Park C, Yang J, Kim S (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 112 (1-2): 95-103.

- Koca M (2006). Mavi Reaktif Boyanın Örülmüş Pamuklu Kumaşa Uygulanmasında Değişik Parametrelerin Renk Verimine Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Konsowa A H (2003). Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. *Desalination* 158: 233-240.
- Kumar B N, Anjaneyulu Y, Himabindu V (2011). Comparative studies of degradation of dye intermediate (H-acid) using TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Photo-Fenton process, *J. Chem. Pharm. Res.* 3(2):718-731.
- Kuni G (2009). Reaktif Kırmızı 195 Azo Boyarmaddesinin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanması. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kuo W G (1992). Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent, *Wat. Res.*, 26, (7): 881-886
- Kusvuran E, Gulnaz O, Samil A, Yildirim O (2011). Decolorization of malachite green, decolorization kinetics and stoichiometry of ozone-malachite green and removal of antibacterial activity with ozonation processes, *Journal of Hazardous Materials* 186; 133–143.
- Langlais B, Reckhow D A, Brink D R (1991). *Ozone in Water Treatment, Application and Engineering*, Lewis Publishers, Chelsea
- Lin C C ve Liu W T (2003). Ozone Oxidation in a Rotating Packed Bed, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 78:138-141.
- Lin S H, Lo C C (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater , *Wat. Res.*, 31(8): 2050-2056.
- Lopez A, Benbelkacem H, Pic J S, Debellefontaine H (2004). Oxidation pathways for ozonation of azo dyes in a semi-batch reactors: a kinetic parameters approach. *Environ. Technol.* 25; 311–321.
- Mahmoodi N M, Salehi R, Arami M, Bahrami H (2011). Dye removal from coloured textile wastewater using chitosan in binary systems. *Desalination* 267: 64-72.
- Manu B, Chaudhari S (2003). Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time *Process Biochemistry* 38;1213-1221.
- Matteson M J, Dobson R L, Glenn J R W, Kukunoor N S, Waits III W H and Clayfield, E.J., 1995. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids and Surfaces A.*, 104: 101 – 109.
- Meric S, Kaptan D, Olmez T (2004). Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere* 54; 435-441.
- Meriç S, Selcuk H, Belgiorno V (2005). Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes, *Water Res* 39; 1147-1153



- Meriç S, Selcuk H, Gallo M, Belgiorno V (2005). Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. *Desalination*, 173 (3); 239-248.
- Miller S M, Fugate E J, Craver V O, Smith J A, Zimmerman J B (2008). Towards understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment. *Environmental Science and Technology* 42: 4274-4279.
- Moghaddam S S, Moghaddam M R A, Arami M (2010). A comparison study on Acid Red 119 dye removal using two different types of waterworks sludge. *Water Science and Technology* 61:1673-1681.
- Mollah M Y, Morkovsky P, Gomes J A, Kesmez M, Parga J, Cocke D L (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B114: 199-210.
- Moralı (2010). Ozonation of a denim producing textile industry wastewater process optimization. Yüksek Lisans Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Muruganandham M, Swaminathan M (2004). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Dyes and Pigments*, 62: 269-275.
- Muthukumar M ve Selvakumar N (2004). Studies on the Effect of Inorganic Salts on Decolouration of Acid Dye Effluents by Ozonation, *Dyes and Pigments*, 62: 221-228.
- Nassar M M, Magdy Y H (1997). Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chem. Eng. J.*, 66: 223- 226.
- Naumezyk, J, Szpyrkowicz L, Zilio-Grandi F (1994). Electrochemical treatment of textile wastewater, *Water Science and Technology*, 11: 17-24.
- Neamtu M, Yediler A, Siminiceanu I, Kettrup A (2003). Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161(1): 87 - 93.
- Nigam P, Armour G, Banat I M, Singh D, Marchant R (2000). Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 72: 219-226.
- Oguz E, Keskinler B, Celik Z (2005). Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor, *Dyes Pigments* 64;101-108.
- Oppenländer, T (2003). Photochemical purification of water and air : advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts. pp. 11-14.
- Ölmez T, Kabdaşlı I, Tünay O (2003). Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesi. *İ.T.Ü Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 13(1):19-24.

- Pachhade K, Sandhya S, Swaminathan K (2009). Ozonation of reactive dye, Procion red MX-5B catalyzed by metal ions *Journal of Hazardous Materials* 167; 313–318
- Pala A, Tokat E (2002). Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Research* 36 (11): 2920-2925.
- Papic S, Koprivanac N, Bozic A L, Metes A (2004). Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes Pigments* 62: 293-300.
- Park T J, Lee K H, Jung E J, Kim C W (1999). Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with fenton oxidation, *Wat. Sci. Tech.*, 39(10-11): 189-192.
- Patel H, Vashi R T (2010). Treatment of textile wastewater by adsorption and coagulation. *E-Journal of Chemistry* 7 (4): 1468-1476.
- Pekel L C (2009). Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Genelleştirilmesi Tahmin Edici Kontrol (GPC) ile pH Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Pothitou P, Voutsas D (2008). Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere* 73: 1716-1723.
- Poznyak T, Colindres P, Chairez I (2007). Treatment of Textile Industrial Dyes by Simple Ozonation with Water Recirculation. *J. Mex. Soc.*, 51(2); 81-86.
- Rajkumar D, Song B J, Kim J G (2006). Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments*, 71: 244 – 250.
- Robinson T; McMullan G; Marchant R; Nigam P (2001). *Bioresource Technology.*, 77(3),
- Rosa EV C, Mater L, Souza-Sierra M M, Rorig L R, Vieira L M, Radetski C M (2007). Textile sludge application to non-productive soil: physico-chemical and phytotoxicity aspects. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68: 91-97.
- Rosales J, Rice C, Torrents A (2007). Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 68; 2118–2127.
- Rosario L C, Abel G E, Marta I L (2002). Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere*, 48: 393-399.
- Sakalis A, Vanerkova D, Holc̃apek M, Jandera P, Voulgaropoulos A (2007). Electrochemical treatment of a simple azodye and analysis of the degradation products using high performance liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 67: 1940–1948
- Sanghi R, Bhattacharya B, Dixit A, Singh V (2006). Ipomoea dasysperma seed gum: an effective natural coagulant for the decolorisation of textile dye solutions. *Journal of Environmental Management* 81: 36-41.

- Selçuk H (2005). Decolorization and detoxification of textilewastewater by ozonation and coagulation processes, *Dyes Pigments* 64; 217–222.
- Selçuk H, Eremektar G, Meriç S (2006). The effect of pre-ozone oxidation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 254–260.
- Selçuk H, Meriç S (2006). Ozone pre-oxidation of a textile industry wastewater for acute toxicity removal. *Global Nest Journal* 8: 95-102.
- Sevimli M F (2000). Tekstil Endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sevimli M F ve Sarıkaya H Z (2002). Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77: 842-850.
- Shen Z M, Wu D, Yang J, Yuan T, Wang W H, Jia J P (2005). Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*,
- Shu H Y, Chang M C (2005). Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Dyes Pigments* 65; 25–31.
- Slokar Y M, Marechal A (1998). Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37( 4): 335–339.
- So C M, Cheng M Y, Yu J C, Wang P K (2002). Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, 46: 905–912.
- Soares A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmell E, Lester J N (2008). Nonylphenol in the enviroment: A critical review on occurance, fate, toxicity and treatment in wastewater. *Enviroment International* 34: 1033-1049.
- Somensı C A, Simionatto E L, Bertoli S L, Wisniewski A, Radetski C M (2010). Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 175; 235–240.
- Southern T G (1995). Technical solutions to the color problem: a critical review, in: Cooper. *Colour in Dyehouse Effluent*: 6-21.
- Staehelin J, Bühler R E, Hoigné J (1984). Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO<sub>4</sub> as chain intermediates, *Journal of Physical Chemistry*, 88, 5999–6004.
- STANDARD METHODS (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edn (Washington, DC, USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation,).
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004). Resmi Gazete Sayısı: 25687.

- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2011). Resmi Gazete Sayısı: 27885.
- Suksaroj C, Heran M, Allegre C, Persin F (2005). Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and /or reverse osmosis for water reuse. *Desalination* 178: 333-341.
- Szyrkowicz L, Ricci F, Montemor F M, Souto R M (2005). Characterization of the catalytic films formed on stainless steel anodes employed for the electrochemical treatment of cuprocyanide wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, B119: 145–152.
- Szygula A, Guibal E, Palacin M A, Ruiz M, Sastre A M (2009). Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation-flocculation using chitosan. *Journal of Environmental Management* 90: 2979-2986.
- Şahin Y (2006). Asit banyosu atıksularının kimyasal prosesler ile ön arıtılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şengül F, Müezzinoğlu A (1997). Çevre Kimyası. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir
- Tan B H, Teng T T, Omar A K M (2000). Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. *Water Research* 34: 597-601.
- Tehrani-Bagha A R, Mahmoodi N M, Menger F M (2010). Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation *Desalination* 260; 34–38.
- Tezcanli-Güyer G, Ince N H (2004). Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes, *Ultrasonics* 42; 603–609.
- Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G (1985). Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, *Inorganic Chemistry*, 24, 2962–2966.
- Ton S, Chang S, Hsu L, Wang M, Wang K (2012). Evaluation of acute toxicity and teratogenic effects of disinfectants by *Daphnia magna* embryo assay, *Environmental Pollution* 168: 54-61.
- Tsantaki E, Velegraki T, Katsaounis A, Mantzavinos D (2011). Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode. *Journal of Hazardous Materials*, xxx: xxx–xxx.
- Tun L L, Baraoidan W A, Gaspillo P D, Suzuki M (2007). A study on the relative performance of different coagulants and the kinetics of COD in the treatment of a textile bleaching and dyeing industrial wastewater. *ASEAN Journal of Chemical Engineering* 7: 49-60.
- Turhan K, Turgut Z (2009). Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonation in a semi-batch bubble column reactor, *Desalination* 242; 256–263.
- Turhan L S (2006). Diklorotriazin Reaktif Boyarmaddenin Selülozik Elyafa Uygulanması ve Yıkama Sartlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

- Tünay O, Kabdaşlı I, Eremektar G, Orhon D (1996). Colour removal from textile wastewaters, *Water Sci. Technol.*, 34 (11): 9–16.
- Ulusal Su Kalitesi Yönetimi Strateji Belgesi (2012-2023). T.C. Orman ve Şehircilik Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- Unlu M, Yukseler H, Yetis U (2009). Indigo dyeing wastewater reclamation by membrane-based filtration and coagulation processes. *Desalination* 240: 178-185.
- Van der Bruggen B, Cornelis G, Vandecasteele C, Devreese I (2005). Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry. *Desalination* 175:111-119.
- Verma A K, Dash R R, Bhunia P (2012), A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management* 93; 154-168
- Walker G M, Weatherly L R (1997). Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Research* 31: 2093-2101.
- Watanabe M, Ushiyama T (2000). Characteristics and Effective Applications of Polymer Coagulants, Technology Exchange Dept. Japan External Trade Organization.
- Wendy C (2010). Could xanthan gum Sensitivity be Complicating your Celiac disease Recovery? [www.celiac.com](http://www.celiac.com).
- Wu J N, Wang, T W (2001). Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Res.* 35; 1093–1099.
- Yokovlev SV, Krosnoboradko SG, Svetoshova ES (1998). Electrochemical decolorization of organic dye containing wastewaters. *Khim Technol. Vody.*, 10: 226 -236.
- Yıldırım A Ö (2009). Bazı Reaktif Boyarmaddelerin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanmasının İncelenmesi. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yöntem Z 2000. Textile Industry Sectoral Study. UNEP, Turkey.
- Zhang F, Yediler A, Liang X M (2004), Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation, *Chemosphere* 67 (2007) 712–717.

## EK 1

Tüm kısaltmalar Semboller Dizininde belirtildiği gibidir.

**Çizelge Ek 1.1** DKN1 ve ozonlama sonrası (0,96 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,053	0,033	0,023
5	0,034	0,019	0,015
10	0,033	0,018	0,014
15	0,029	0,018	0,012
20	0,027	0,015	0,009
25	0,025	0,014	0,007
30	0,024	0,011	0,006

**Çizelge Ek 1.2** DBN1 ve ozonlama sonrası (0,96 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,015	0,008	0,005
1	0,013	0,007	0,004
2	0,012	0,006	0,004

**Çizelge Ek 1.3** DKN2 ve ozonlama sonrası (4,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,144	0,166	0,153
1	0,13	0,086	0,066
2	0,099	0,062	0,044
3	0,057	0,034	0,023
4	0,042	0,025	0,017
5	0,029	0,018	0,012

**Çizelge Ek 1.4** DKN2 ve ozonlama sonrası (10,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,144	0,166	0,153
1	0,121	0,106	0,115
2	0,041	0,106	0,115
3	0,011	0,087	0,102
4	0,01	0,087	0,102
5	0,007	0,02	0,011

**Çizelge Ek 1.5** DBN2 ve ozonlama sonrası (4,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,059	0,05	0,043
1	0,014	0,01	0,007
2	0,011	0,008	0,006
3	0,01	0,007	0,005
4	0,009	0,007	0,005
5	0,009	0,007	0,005

**Çizelge Ek 1.6** DBN2 ve ozonlama sonrası (10,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,059	0,05	0,043
1	0,001	0,001	0,002
2	0,001	0,001	0,001
3	0,001	0,001	0,001
4	0,001	0,001	0,001
5	0,001	0,001	0,001

**Çizelge Ek 1.7** DKN3 ve ozonlama sonrası (0,96 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,074	0,05	0,047
5	0,071	0,047	0,043
10	0,066	0,042	0,039
20	0,064	0,038	0,034
30	0,06	0,035	0,03
32	0,048	0,029	0,028
35	0,044	0,027	0,026

**Çizelge Ek 1.8** DBN3 ve ozonlama sonrası (0,96 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,019	0,014	0,01
1	0,009	0,006	0,005
2	0,008	0,005	0,004
3	0,007	0,004	0,003
4	0,005	0,003	0,002
5	0,003	0,001	0,001

**Çizelge Ek 1.9** DKN4 ve ozonlama sonrası (4,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,095	0,072	0,068
3	0,075	0,06	0,05
5	0,055	0,042	0,041
7	0,044	0,028	0,02
10	0,02	0,01	0,01

**Çizelge Ek 1.10** DBN4 ve ozonlama sonrası (4,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,023	0,012	0,01
1	0,019	0,011	0,008
2	0,017	0,01	0,005
3	0,015	0,008	0,004

**Çizelge Ek 1.11** PSN1 ve ozonlama sonrası (4,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,655	0,695	0,56
10	0,394	0,386	0,259
15	0,318	0,323	0,22
20	0,298	0,234	0,141
25	0,297	0,214	0,13
30	0,255	0,19	0,107

**Çizelge Ek 1.12** PSN1 ve ozonlama sonrası (10,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,655	0,695	0,56
5	0,226	0,146	0,071
7	0,125	0,075	0,033
10	0,07	0,019	0,004
15	0,006	0,006	0,006
20	0,004	0,004	0,002

**Çizelge Ek 1.13** PSN2 ve ozonlama sonrası (10,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,729	0,692	0,591
5	0,412	0,279	0,178
7	0,352	0,216	0,126
10	0,291	0,163	0,084
15	0,115	0,051	0,015
20	0,011	0,004	0,001

**Çizelge Ek 1.14** PSN3 ve ozonlama sonrası (10,8 mg/Ldk) absorbands değerleri

Ozonlama süresi (dak)	436 nm absorbands	525 nm absorbands	620 nm absorbands
0	0,769	0,784	0,798
5	0,596	0,553	0,432
10	0,47	0,329	0,225
20	0,281	0,146	0,056
25	0,088	0,033	0,011
27	0,047	0,019	0,01
30	0,034	0,011	0,05



**EK 2**

Tüm kısaltmalar Semboller Dizisinde belirtildiği gibidir.

**Çizelge Ek 2.1** DKN3 iyon kromatografi sonuçları

	<b>Birim</b>	<b>Ham su</b>	<b>Ozonlanmış</b>
Klorür	ppm	176,4	165,2045
Nitrit	ppm	0,526	20,15
Nitrat	ppm	1,3595	7,6075
Sülfat	ppm	597,1	568,9695
Fosfat	ppm	0	7,305
Asetat	ppm	0	97,6595
Okzalal	ppm	0	0
Format	ppm	0,1327	0,2059

**Çizelge Ek 2.2** DBN3 iyon kromatografi sonuçları

	<b>Birim</b>	<b>Ham su</b>	<b>Ozonlanmış</b>
Klorür	ppm	99,1	93,961
Nitrat	ppm	23,85	21,828
Sülfat	ppm	441,05	410,555
Asetat	ppm	0	0
Okzalal	ppm	0	0
Format	ppm	0,0909	0,0954

**Çizelge Ek 2.3** PSN3 iyon kromatografi sonuçları

	<b>Birim</b>	<b>Ham su</b>	<b>Ozonlanmış</b>
Klorür	ppm	515,354	490,032
Nitrit	ppm	167,358	1,004
Nitrat	ppm	13,874	176,998
Sülfat	ppm	748,1	719,528
Fosfat	ppm	0	6,793
Asetat	ppm	21,63	36,158
Format	ppm	0,1472	0,7674

### EK3

Tüm kısaltmalar Semboller Dizisinde belirtildiği gibidir.

**Çizelge Ek 3.1** DKN1 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0,96	0	0	0	0
0,96	5	4,8	3,2	1,6
0,96	10	9,6	4,3	5,3
0,96	15	14,4	5,8	8,6
0,96	20	19,2	7,4	11,8
0,96	25	24	8	16
0,96	30	28,8	9,6	19,2

**Çizelge Ek 3.2** DKN1 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0,96	0	0	0	0
0,96	1	0,96	0	0,6
0,96	2	1,92	0	1,92

**Çizelge Ek 3.3** DKN2 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0	0	0	0	0
4,8	1	4,8	1,9	2,9
4,8	2	9,6	5,3	4,4
4,8	3	14,4	8,3	6,1
4,8	4	19,2	11,2	8
4,8	5	24	14,4	9,6

**Çizelge Ek 3.4** DKN2 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
10,8	0	0	0	0
10,8	1	10,8	3,4	7,4
10,8	2	21,6	6,7	14,9
10,8	3	32,4	10,1	22,3
10,8	4	43,2	13,4	29,8
10,8	5	54	16,8	37,2

**Çizelge Ek 3.5** DKN2 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0	0	0	0	0
4,8	1	4,8	1,9	2,9
4,8	2	9,6	5,3	4,3

**Çizelge Ek 3.6** DBN2 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
10,8	0	0	0	0
10,8	1	10,8	3,4	7,4
10,8	2	21,6	7,6	14

**Çizelge Ek 3.7** DKN3 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0,96	0	0	0	0
0,96	5	4,8	1,7	3,1
0,96	10	9,6	2,4	7,2
0,96	20	19,2	3,1	16,1
0,96	30	28,8	3,2	25,6
0,96	32	30,72	3,2	27,52
0,96	35	33,6	4,4	29,2

**Çizelge Ek 3.8** DBN3 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0,96	0	0	0	0
0,96	1	0,96	0	0,96
0,96	2	1,92	0	1,92
0,96	3	2,88	0	2,88
0,96	4	3,84	0	3,84
0,96	5	4,8	0,6	4,8

**Çizelge Ek 3.9** DKN4 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
4,8	0	0	0	0
4,8	3	14,4	1,7	12,7
4,8	5	24	2,4	21,6
4,8	7	33,6	3,1	30,5
4,8	10	48	8,4	39,6

**Çizelge Ek 3.10** DBN4 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0,96	0	0	0	0
0,96	1	0,96	0	0,96
0,96	2	1,92	0	1,92
0,96	3	2,88	0,6	2,28

**Çizelge 3.11** PSN1 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0	0	0	0	0
4,8	10	48	2,4	45,6
4,8	15	72	5,2	66,8
4,8	20	96	7,6	88,4
4,8	25	120	10	110
4,8	30	144	12	131,6

**Çizelge Ek 3.12** PSN1 transfer edilen ozon dozu

Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0	0	0	0	0
10,8	5	54	9,4	44,6
10,8	7	75,6	19	56,9
10,8	10	108	28	79,8
10,8	15	162	38	124,4
10,8	20	216	47	169

**Çizelge Ek 3.13** PSN2 transfer edilen ozon dozu

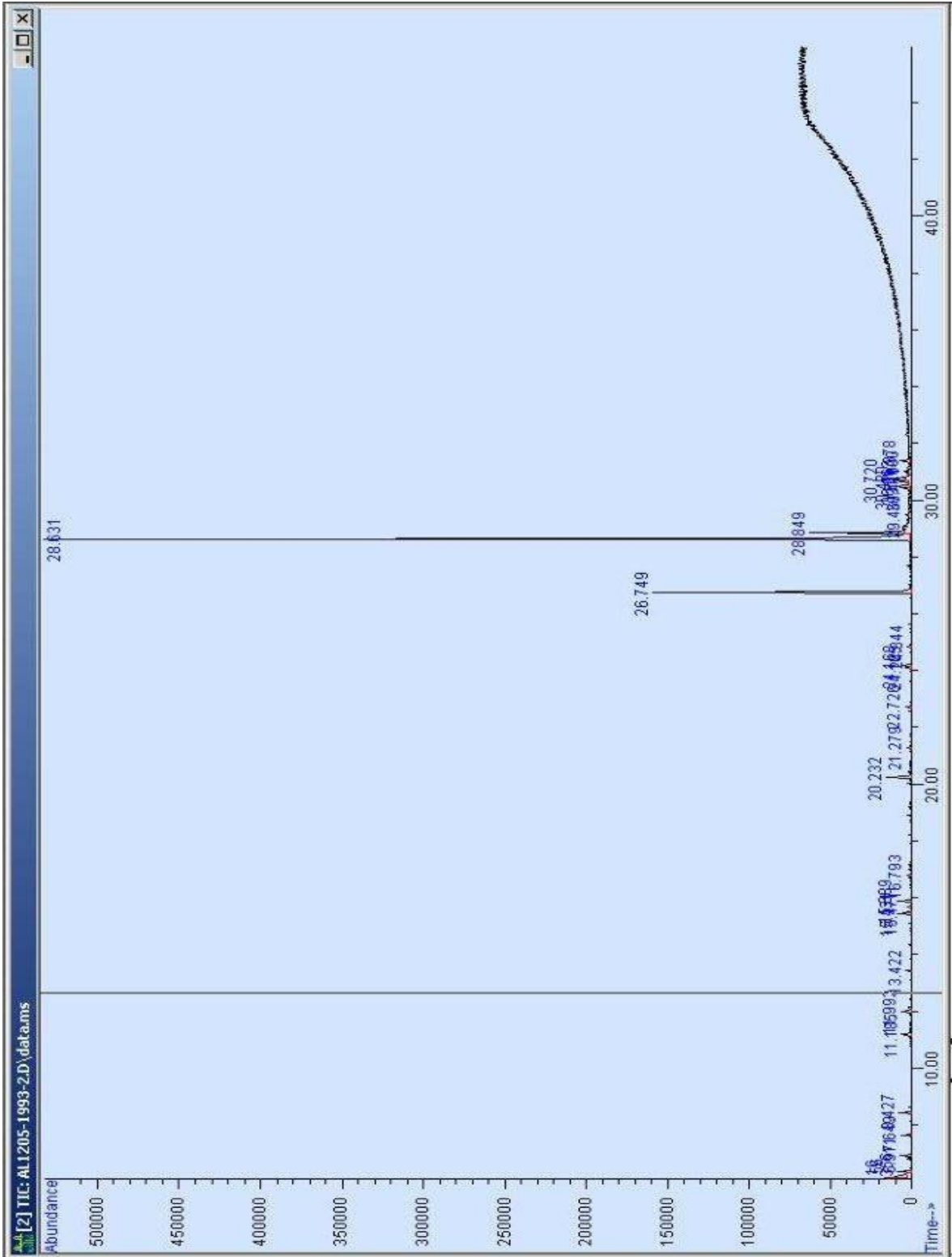
Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0	0	0	0	0
10,8	5	54	25	28,8
10,8	7	75,6	39	36,3
10,8	10	108	51	57,5
10,8	15	162	79	83,4
10,8	20	216	98	117,8

**Çizelge Ek 3.14** PSN3 transfer edilen ozon dozu

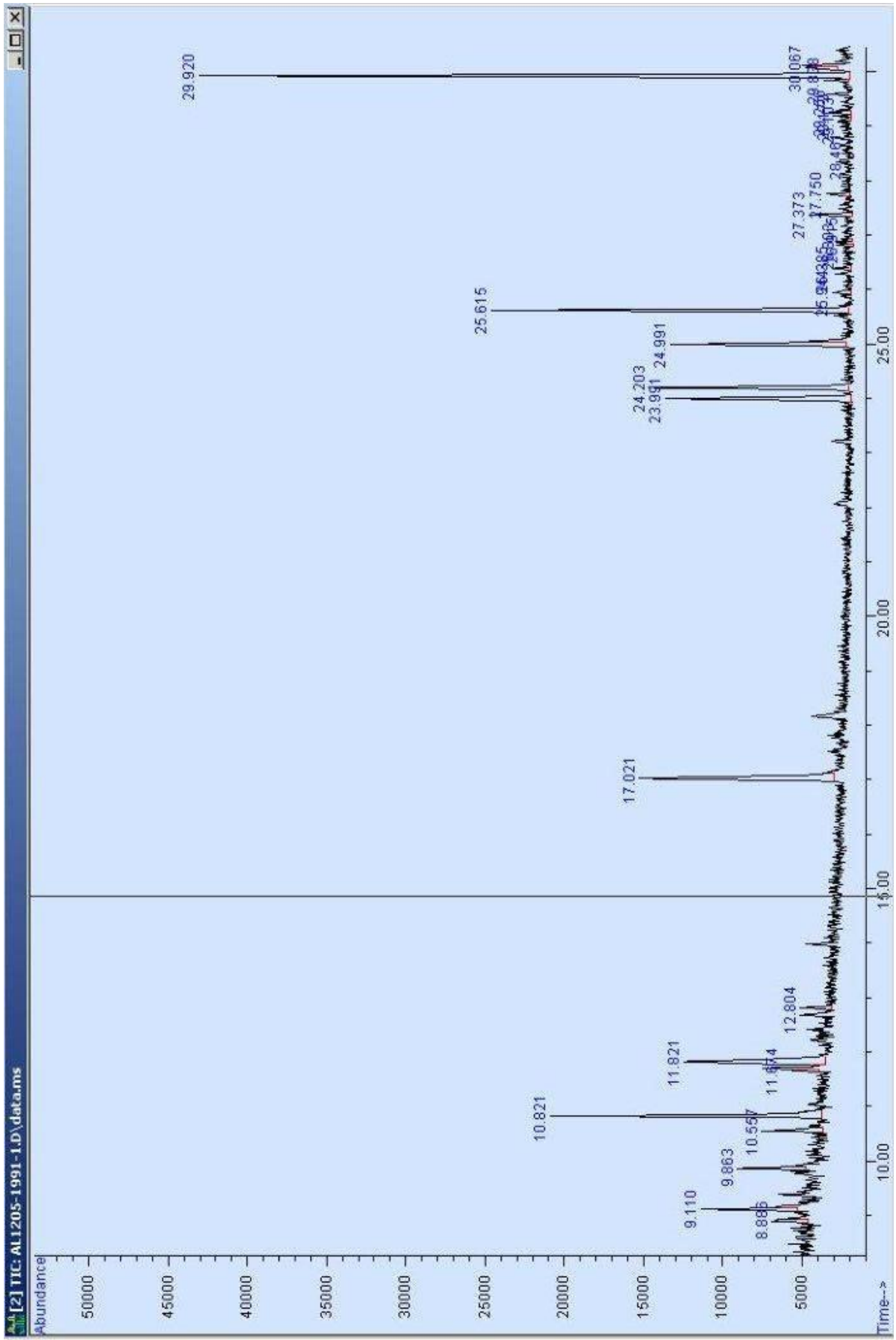
Ozon debisi (mg/ L)	Ozon besleme süresi (dk)	Beslenen Ozon (mg/L dk)	Kaçan ozon (mg/L dk)	Transfer edilen ozon (mg/L dk)
0	0	0	0	0
10,8	5	54	25	28,8
10,8	10	108	39	68,7
10,8	20	216	51	165,5
10,8	25	270	79	191,4
10,8	27	291,6	100	191,5
10,8	30	324	128	196

#### EK4

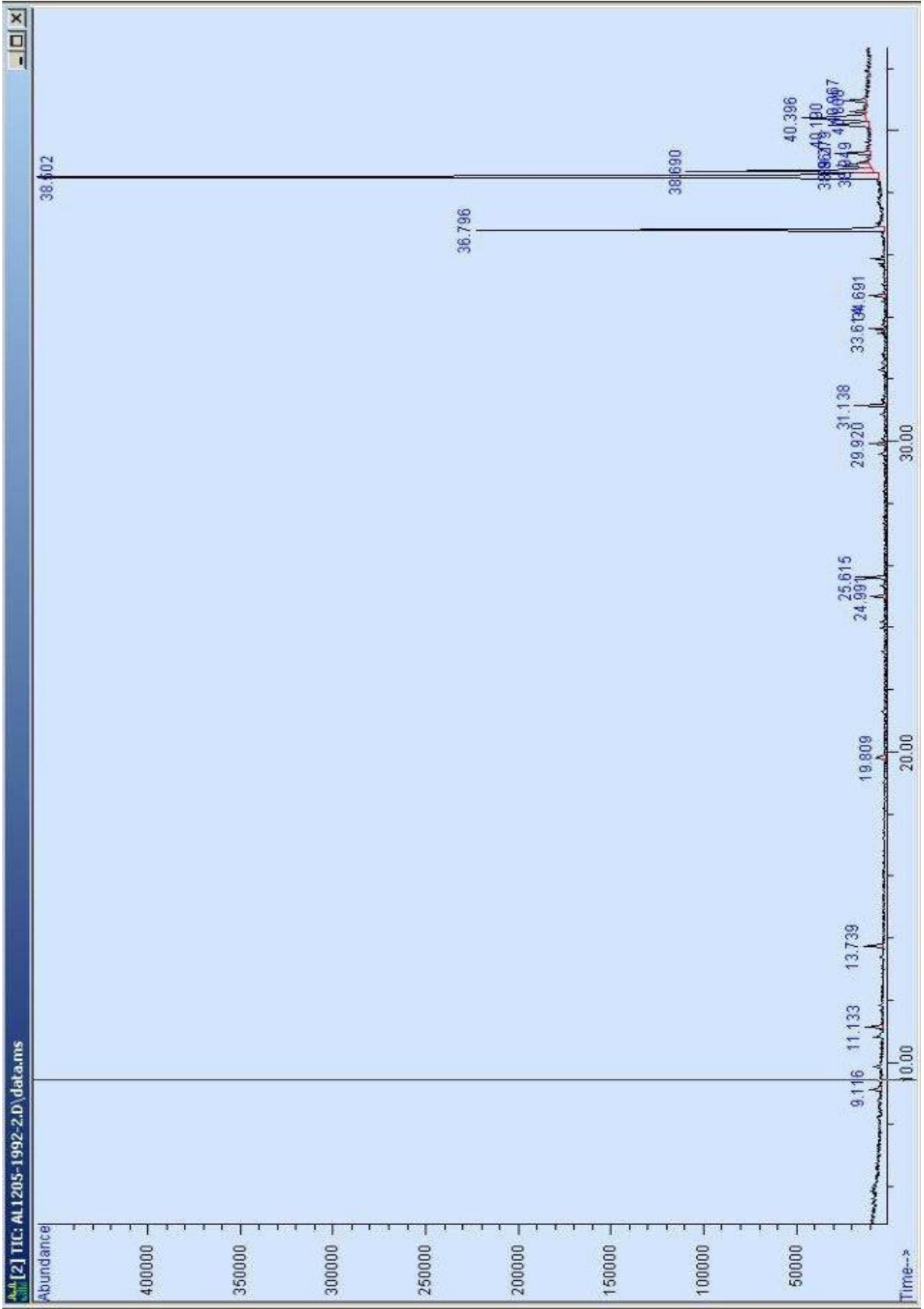
Tüm kısaltmalar Semboller Dizininde belirtildiği gibidir.



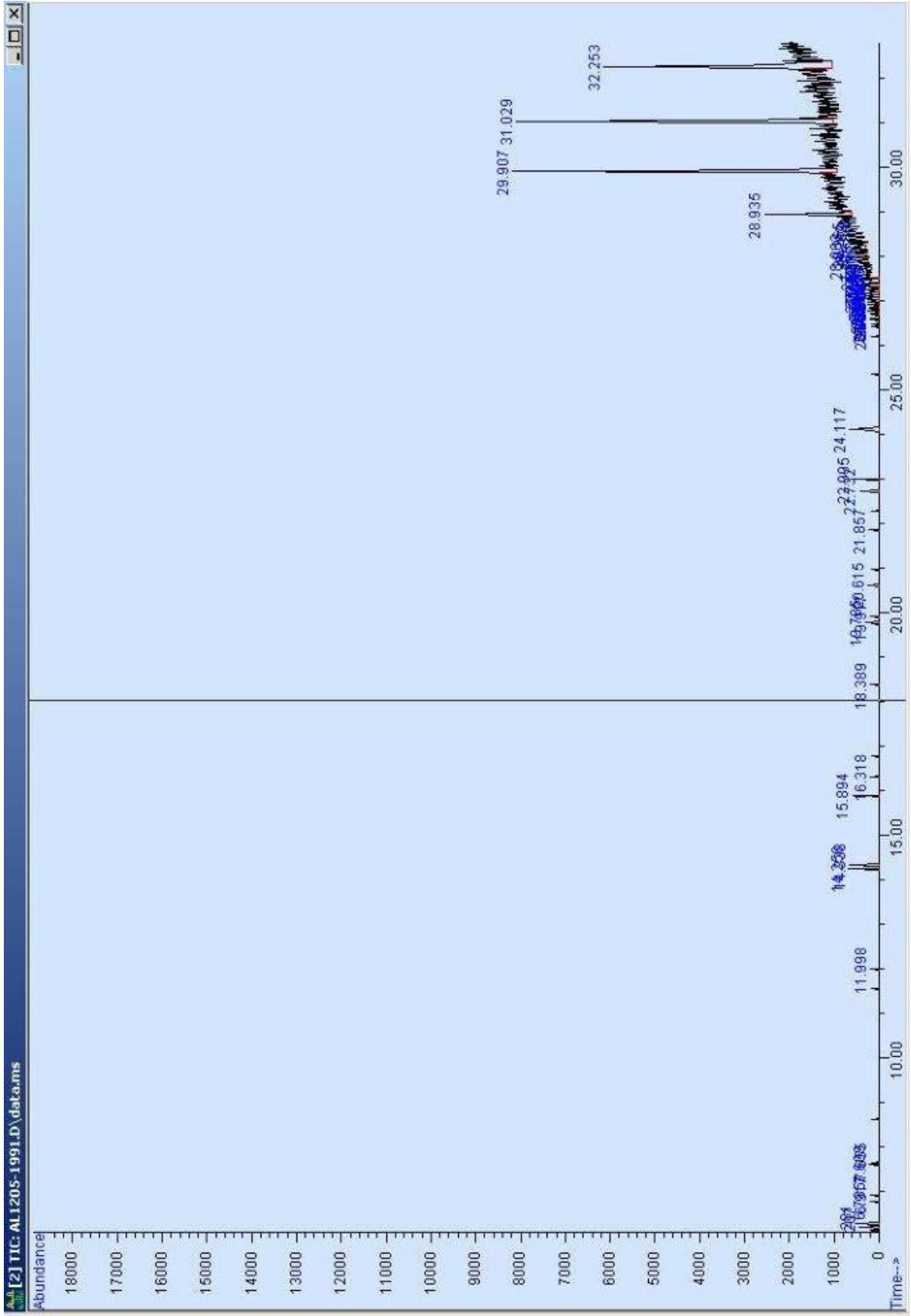
Şekil Ek 4.1 DKN3 numunesi GC-MS sonuçları



Şekil Ek 4.2 DKN30 numunesi GC-MS sonuçları

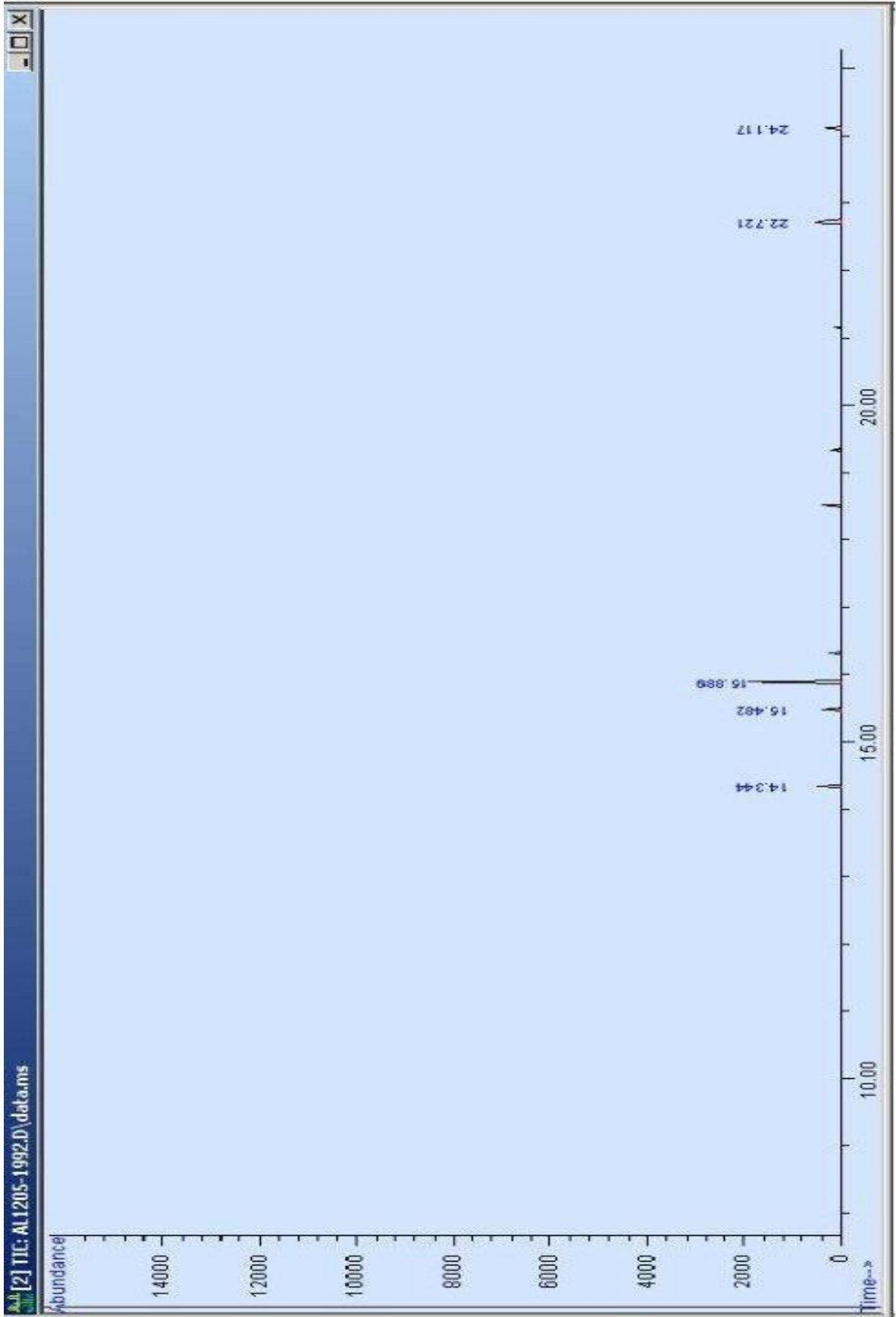


Şekil Ek 4.3 DBN3 numunesi GC-MS sonuçları

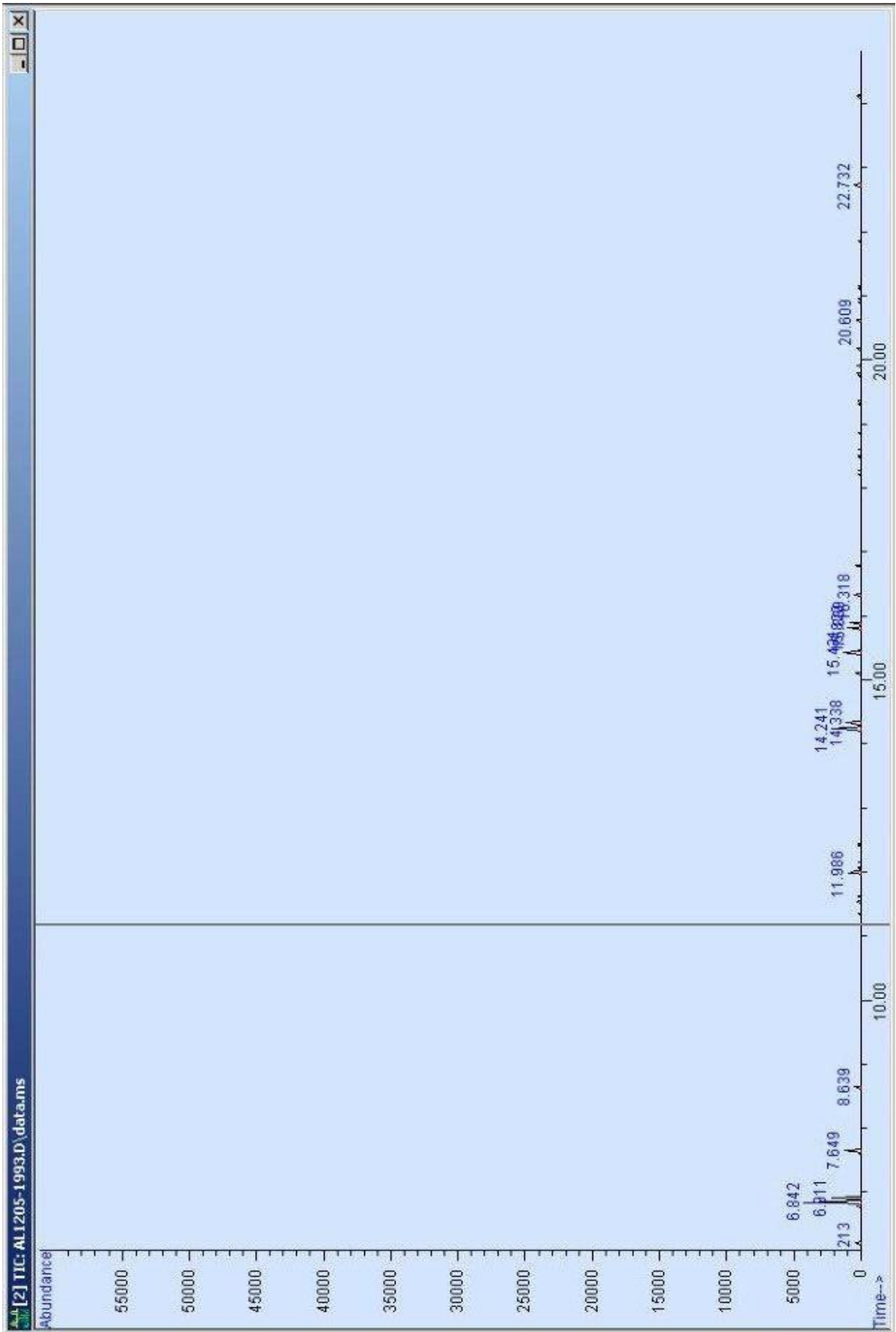


Şekil Ek 4.4 DBN30 numunesi GC-MS sonuçları





Şekil Ek 4.5 PSN3 numunesi GC-MS sonuçları



Şekil Ek 4.6 PSN30 numunesi GC-MS sonuçları

## EK 5

Tüm kısaltmalar Semboller Dizisinde belirtildiği gibidir

**Çizelge Ek 5.1 İletkenlik Ölçüm Sonuçları**

<b>Numune Adı</b>	<b>İletkenlik (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b>
DKN3	2683
DKN3O	2580
DBN3	1850
DBN3O	1656
PSN3	6250
PSN3O	5790

**Çizelge Ek 5.2 DKN3 Hazen Yöntemi ile ölçüm sonuçları (Pt-Co)**

<b>Ozon besleme süresi</b>	<b>Renk (Pt-Co)</b>
0	94,9337
5	89,439
10	88,6759
20	80,739
30	76,7707
32	67,9024
35	61,6604

**Çizelge Ek 5.3 DBN3 Hazen Yöntemi ile ölçüm sonuçları (Pt-Co)**

<b>Ozon besleme süresi</b>	<b>Renk (Pt-Co)</b>
0	25,813
1	12,8187
2	12,4293
3	11,9195
4	7,7819
5	5,3399

**Çizelge Ek 5.4 PSN3 Hazen Yöntemi ile ölçüm sonuçları (Pt-Co)**

<b>Ozon besleme süresi</b>	<b>Renk (Pt-Co)</b>
0	1150,521
5	912,418
10	677,9784
20	383,0993
25	108,9757
27	47,3131
30	36,629

## ÖZGEÇMİŞ

09.09.1985 tarihinde Tekirdağ'da doğdu. İlk öğrenimini Kocaeli Gölcük Piri Reis İlk Okulunda tamamladıktan sonra orta öğrenimine İstanbul Eminönü Cağaloğlu Anadolu Lisesi'nde devam etti. 2005 – 2009 yılları arasında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Bölümünü okudu. 2008 – 2009 yılları arasında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Yan dal programını bitirdi. 2010 yılında Hayrabolu Ticaret Borsası'nda Laboratuvar Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen görevine devam etmektedir. 2011 yılında Namık Kemal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı ve halen eğitimini sürdürmektedir.