

**TEKSTİL BOYA BANYOSU ATIKSULARININ
OZON, PERSÜLFAT VE
PEROKSİMONOSÜLFAT OKSİDASYON
PROSESLERİ İLE ARITIMI**

İlyas BAYRAKTAR

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

2012

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL BOYA BANYOSU ATIKSULARININ OZON, PERSÜLFAT VE
PEROKSİMONOSÜLFAT OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ARITIMI**

İlyas BAYRAKTAR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

TEKİRDAĞ-2012

Her hakkı saklıdır.

Yrd. Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ danışmanlığında, İlyas BAYRAKTAR tarafından hazırlanan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Yrd. Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Günay Yıldız TÖRE

İmza:

Üye: Doç. Dr. Tuğba Ölmez HANCI

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL BOYA BANYOSU ATIKSULARININ OZON, PERSÜLFAT VE
PEROKSİMONOSÜLFAT OKSİDASYON PROSELERİ İLE ARITIMI

İlyas BAYRAKTAR

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Bu çalışmada iplik boyama yapan bir tekstil endüstrisi boyama prosesinden alınan iki numuneye laboratuvar koşullarında ozon oksidasyonu, persülfat (PS) oksidasyonu ve peroksimonosülfat (PMS) oksidasyonu yöntemleri uygulanarak TOK giderim verimi, renk giderim verimi ve BOI_5/TOK oranı incelenmiştir. Ozonlama işleminde 2 g/saat dozunda ozon verilerek 15, 30, 45, 60, 90, 120. dakikalarda örnekleme yapılmıştır. PS ve PMS oksidasyonunda sıcaklık 70°C’de sabit tutulup 30 mmolar oksidan ilavesi yapılarak 15, 30, 45, 60, 90, 120. dakikalarda örnekleme yapılmıştır. Ozonla oksidasyon sonucunda iki atıksu için TOK giderim verimi sırasıyla %14.7 ve %12.5; renk giderim verimi sırasıyla %85.2 ve %94.1; BOI_5/TOK oranı da sırasıyla 0.38 ve 0.047 olmuştur. PS oksidasyonu sonucunda, TOK giderim verimi sırasıyla %19 ve %9.9; renk giderim verimi sırasıyla %99.99 ve %95.1; BOI_5/TOK oranı da sırasıyla 0.48 ve 0.041 olmuştur. PMS oksidasyonu sonucunda, TOK giderim verimi sırasıyla %16.2 ve %6.7; renk giderim verimi sırasıyla %98.8 ve %88.2; BOI_5/TOK oranı da sırasıyla 0.41 ve 0.039 olmuştur.

Anahtar kelimeler: Tekstil endüstrisi atıksuyu, ozonlama, sülfat radikali oksidasyonu, TOK giderimi, renk giderimi, biyolojik arıtılabilirlik.

2012, 94 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

EFFECT OF OZONE, PERSULFATE AND PEROXYMONSULFATE OXIDATION PROCESSES ON TREATMENT OF TEXTİLE DYE STUFFS

İlyas BAYRAKTAR

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

In this study, TOC, color removal efficiencies and BOD₅/TOC rates were investigated in dyeing processess wastewaters by using ozone, persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) oxidation in laboratory. In ozone oxidation, ozone was given 2 g/hour dose and samples were taken in 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes. In PS and PMS oxidation, the temperature was kept constant at 70 °C and samples was taken in 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes by adding 30 mmolar oxidant. In ozonation process TOC removal efficiencies of two wastewaters were found as 14.7 % and 12.5 %, color removal efficiencies were found as 85.2%, 94.1%, BOD₅/TOC rates were found as 0.38 and 0.047 respectively. In PS oxidation TOC removal efficiencies of two wastewaters were found as 19 % and 9.9 %, color removal efficiencies were found as 99.99 % and 95.1%, BOD₅/TOC rates were found as 0.48 and 0.041 respectively. In PMS oxidation TOC removal efficiencies of two wastewaters were found as 16.2 % and 6.7 %, color removal efficiencies were found as 98.8 % and 88.2%, BOD₅/TOC rates were found as 0.41 and 0.039 respectively.

Key words: Textile industry wastewater, ozonation, sulfate radical oxidation, TOC removal, color removal, biological treatability.

2012, 94 pages

ÖNSÖZ

Eğitim dđnemim ve tđm yaşamım boyunca maddi manevi tđm desteklerini benden esirgemeyen ve hiçbir fedakârlıktan kağınmadan bugüne gelmemi sağlayan ve sevgisi hiç esirgemeyen canım annem Zđbeyde BAYRAKTAR ve ablam Emel BAYRAKTAR ve hayatımı paylaşma kararı aldığım herşeyim Mđge Duygu KOCADAĐĐ'a teřekkđr ederim.

Lisans ve yđksek lisans eğitimimde bana hep zaman ayıran, sahip olduğu bilgileri benimle paylaşan desteği ve deneyimleri ile bana yol gđsteren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yalđın GđNEŐ'e teřekkđr ederim. Aynı zamanda yđksek lisans çalışmamda yardımlarını esirgemeyen ve destek olan Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya teřekkđr ederim.

İlyas BAYRAKTAR

KISALTMALAR

KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
M	: Molarite
BOI	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
EPA	: Avrupa Parlamenterler Örgütü
TDS	: Toplam Çözünmüş Katı Madde
TC	: Toplam Karbon
ADMI	: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü
PMS	: Peroksimonosülfat
PS	: Persülfat
E	: Elektron Potansiyeli
AO7	: Acid Orange 7
PCA	: p-chloroaniline
MTBE	: Methyl tert-butyl ether
TOK	: Toplam Organik Karbon
V	: Volt
PSA	: Azotu Alınmış Kuru Hava
UV	: Ultraviyole
RES	: Renklilik Sayısı

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
KISALTMALAR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Problemin Tanımı.....	1
1.2. Amaç ve Kapsam.....	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ VE BOYAMA.....	2
2.1. Tekstil Endüstrisi.....	2
2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler.....	2
2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	2
2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	5
2.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	9
2.3. Tekstil Endüstrisi Boya Yardımcı Kimyasalları.....	9
2.4. Tekstil Endüstrisi Boyahane Atıksuları.....	10
2.5. Tekstil Endüstrisi Boyahane Atıksularında Renk Giderim Yöntemleri.....	12
2.5.1. Fiziksel arıtma yöntemleri.....	12

2.5.2. Kimyasal arıtma yöntemleri.....	14
2.5.3. Biyolojik arıtma yöntemleri.....	16
2.6. Yapılan Çalışmalar.....	17
2.6.1. Ozonlama ile yapılan çalışmalar.....	17
2.6.2. Diğer yapılan çalışmalar.....	25
3. OZONLAMA VE SÜLFAT RADİKALİ İLE İLERİ OKSİDASYON	
PROSESLERİ.....	27
3.1. Ozonlama.....	29
3.1.1. Ozon kimyası.....	29
3.1.2. Ozon üretimi.....	36
3.1.3. Ozonun bozunması.....	37
3.1.4. Ozon reaktivitesi.....	38
3.1.5. Ozonun uygulama alanları.....	41
3.2. Sülfat Radikali İleri Oksidasyon Prosesleri.....	43
3.2.1. Peroksimonosülfat (PMS).....	44
3.2.2. Persülfat (PS).....	45
3.2.3. Sülfat radikali ileri oksidasyon prosesleri aktivasyonları.....	46
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	57
4.1. Seçilen Endüstrinin Tanımı.....	57
4.2. Deneysel Çalışmalar.....	58
4.2.1. Ozonlama.....	59
4.2.2. Sülfat radikalleri ileri oksidasyon yöntemleri.....	62

4.2.3. Ölçüm ve analiz.....	62
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	64
5.1. Birinci Numune İle Yapılan Deneylein Sonuçları.....	64
5.1.1. Ozonlama işlemin sonuçları.....	64
5.1.2. Sıcaklıkla aktifleştirilmiş persülfat sonuçları.....	68
5.1.3. Sıcaklıkla aktifleştirilmiş peroksimonosülfat sonuçları.....	72
5.2. İkinci Numune İle Yapılan Deneylein Sonuçları.....	75
5.2.1. Ozonlama işlemin sonuçları.....	76
5.2.2. Sıcaklıkla aktifleştirilmiş persülfat sonuçları.....	79
5.2.3. Sıcaklıkla aktifleştirilmiş peroksimonosülfat sonuçları.....	82
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
7. KAYNAKLAR.....	88
8. ÖZGEÇMİŞ.....	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Reaktif Boyarmadde Yapısı.....	8
Şekil 2.2. Reaktif Boya Karışımlarında Ozonlama ile Renk Giderimi (Gahr ve diğ. 1994).....	22
Şekil 2.3. Çeşitli Katalizörlerin Renk Giderimine Etkisi (Abdo ve diğ. 1988).....	23
Şekil 3.1. 1 Atmosfer Kısmi Basınç Altında Ozonun Saf Suda Çözünürlüğü.....	30
Şekil 3.2. Ozonun Suda Çözünürlüğüne Kısmi Basıncın Etkisi (Sotelo 1989).....	31
Şekil 3.3. pH'ın Ozonun Suda Çözünürlüğüne Etkisi (Sotelo 1989).....	32
Şekil 3.4. Ozonun Suda Çözünürlüğüne İyonik Kuvvetin Etkisi (Sotelo 1989).....	32
Şekil 3.5. Yukarı Akış Difüzyonu.....	33
Şekil 3.6. Türbin Karıştırma.....	34
Şekil 3.7. Enjeksiyon Metodu.....	34
Şekil 3.8. Kısmi Enjeksiyon.....	35
Şekil 3.9. Basıncılı Enjeksiyon.....	36
Şekil 3.10. Ozonun Hidrojen Peroksitle Bozunma Mekanizması (Langlais 1991).....	37
Şekil 3.11. Ozonun Reaksiyon Yolları, M=Çözünmüş Madde, M_{okisit} =Oksitlenen Çözünmüş Madde, S_i =Serbest Radikal Süpürücüleri, \emptyset =Ozonun Bozunmasına Katalizör Olmayan Ürünler, R'=Ozonun Bozunmasına Katalizör Olan Serbest Radikal (Hoigne ve Bader 1983).....	39
Şekil 3.12. Çeşitli sıcaklık değerleri altında üç peroksit tarafından AO7' nin bozunması: (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 60°C, (d) 70°C, and (e) 80°C (f) peroksit kalıntıları (d) AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1.....	47

Şekil 3.13. Isıl-etkinliği koşulları altındaki (70°C) AO7 bozunmasının peroksit dozajının etkileri. (a) PS, (b) PMS, (c) H ₂ O ₂ ; (d) Çeşitli molar oranlarda peroksitler tarafından AO7' nin bozunmasının hız sabitleri. AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1, 50/1 ve 100/1.....	48
Şekil 3.14. Persülfat tarafından PCA oksidasyonun hızında sıcaklığın etkileri: Ekli küçük resim Arrhenius eşitliği kullanılarak E _a aktivasyon enerjisini hesaplamak için 1/T ile ln k ₁ arasındaki grafiği göstermektedir. [S ₂ O ₈ ²⁻] ₀ ~ 50 mmol/L, [PCA] ₀ ~ 0.05 mmol/L, pH ~ 7, sıcaklık 10–50 °C.....	49
Şekil 3.15. Başlangıç Na ₂ S ₂ O ₈ konsantrasyonunun hız üzerindeki etkileri: Ekli küçük resim ln k ₂ ile ln [Na ₂ S ₂ O ₈] arasındaki grafiği göstermektedir. [PCA] ₀ ~ 0.05 mmol/L, pH ~ 7, sıcaklık 40 °C.....	49
Şekil 3.16. Persülfat tarafından MTBE' nin oksidasyonunda sıcaklığın etkileri. Ek (küçük grafik): Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan E _a için ln k ₁ ' in 1/T' karşı eğimi. [MTBE] ₀ 0.06 mM; [Na ₂ S ₂ O ₈] ₀ 31.5 mM; pH 7.1; I 0.06M.....	50
Şekil 3.17. MTBE bozunma hızı üzerinde Na ₂ S ₂ O ₈ ' in etkileri. Ek (küçük grafik): ln k ₁ 'in ln [Na ₂ S ₂ O ₈] ₀ ' e karşı eğimi. [MTBE] ₀ 0.06 mM; pH 7.0; T=40°C.....	51
Şekil 3.18. UV aktivasyon koşulları altında peroksitler tarafından AO7' nin bozunması (a) AO7' nin bozunması; (b) Peroksit kalıntıları. AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1, UV dalgaboyu 254 nm.....	51
Şekil 3.19. UV-etkinlik koşulları altında AO7 bozunmasında peroksitlerin dozajının etkisi (a) PS; (b) PMS; (c) H ₂ O ₂ ; (d) çeşitli molar konsantrasyonlarda peroksitler tarafından AO7 bozunmasının hız sabitler. AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1, 50/1, 100/1; UV dalgaboyu 254 nm.....	52
Şekil 3.20. Peroksitler tarafından anyon aktivasyon koşulları altında AO7 bozunması (a) SO ₄ ²⁻ , (b) NO ₃ ⁻ , (c) CO ₃ ²⁻ , (d) HCO ₃ ⁻ , (e) HPO ₄ ²⁻ , and (f) Cl ⁻ (g) 4 saat sonra peroksit kalıntıları. AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1; anyonların konsantrasyonu 0.01 mol/L.....	54
Şekil 3.21. Anyon aktivasyon koşulları altında PMS tarafından AO7 bozunmasında	

anyon dozaj etkileri (a) SO_4^{2-} , (b) NO_3^- , (c) CO_3^{2-} , (d) HCO_3^- , (e) HPO_4^{2-} , ve (f) Cl^- AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1; anyonların konsantrasyonu sırasıyla 0.001, 0.01 ve 0.1 mol/L.....	56
Şekil 4.1. Deneysel Planı.....	57
Şekil 4.2. Boyama Fazı Süreci.....	57
Şekil 4.3. Laboratuvar Ölçekli Ozonlama Sisteminin Bir Görünüşü.....	60
Şekil 5.1. Birinci Numune Ozonlama İşleminde UV-Scan Sonuçları.....	65
Şekil 5.2. Birinci Numune Ozonlama Renk Giderim Verimi.....	66
Şekil 5.3. Birinci Numune PS oksidasyonu ile UV-Scan Sonuçları.....	69
Şekil 5.4. Birinci Numune Ham Atıksu UV-Scan Sonuçları.....	70
Şekil 5.5. Birinci Numune PS Oksidasyonu Renk Giderim Verimi.....	71
Şekil 5.6. Birinci Numune PMS oksidasyonu ile UV-Scan Sonuçları.....	73
Şekil 5.7. Birinci Numune PMS Oksidasyonu Renk Giderim Verimi.....	74
Şekil 5.8. İkinci Numune Ozonlama İşleminde UV-Scan Sonuçları.....	77
Şekil 5.9. İkinci Numune Ozonlama Renk Giderim Verimi.....	78
Şekil 5.10. İkinci Numune PS oksidasyonu ile UV-Scan Sonuçları.....	80
Şekil 5.11. İkinci Numune Ham Atıksu UV-Scan Sonuçları.....	81
Şekil 5.12. İkinci Numune PMS oksidasyonu ile UV-Scan Sonuçları.....	83
Şekil 5.13. İkinci Numune PMS Oksidasyonu Renk Giderim Verimi.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tekstil Atıksuyunda Bulunan Kimyasal Maddeler.....	9
Çizelge 2.2. Proses Bazında Kirletici Parametre Yükleri (Anonim 1997).....	10
Çizelge 2.3. Boyama atıksularının karakteristikleri (EPA 1996).....	11
Çizelge 2.4. Boyama proseslerinden kaynaklanan metaller (Correia 1994).....	12
Çizelge 2.5. Aktif karbon İle bazı boyar maddelerin % giderimi (Marmagne ve Coste 1996).....	13
Çizelge 2.6. Membran filtrasyon yöntemi ile bazı boyar maddelerin % giderimi (Marmagne ve Coste 1996).....	14
Çizelge 2.7. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (EPA 1998).....	15
Çizelge 2.8. Ozon ile bazı boyar maddelerinin % giderimi (Marmagne ve Coste 1996)..	16
Çizelge 2.9. Deneylerde Kullanılan Boyalar, Reaktif Grupları ve Sınıfları.....	21
Çizelge 3.1. İleri oksidasyon proseslerinin kimyasal ve fotokimyasal türleri (Parsons 2004).....	28
Çizelge 3.2. İleri oksidasyon proseslerinin avantajları ve dezavantajları.....	28
Çizelge 3.3. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (EPA 1998).....	29
Çizelge 3.4. Çeşitli sıcaklık altında fosfat-tampon çözeltileri içerisinde MTBE'nin ısı destekli persülfat ($[Na_2S_2O_8]_0 = 31$ mM) oksidasyonunun hız sabitleri.....	50
Çizelge 3.5. Aktive edilmiş peroksitler anyonlar altında çözeltilerin başlangıç ve final pH değerleri (S Yang ve diğer 2010).....	53
Çizelge 4.1. Boyama Fazında Kullanılan Kimyasal Madde ve Boyarmadde İsim ve Miktarları.....	58
Çizelge 4.2. Atıksu Numuneleri Karakteristik Özellikleri.....	59
Çizelge 5.1. Birinci Numunenin Ozonlama Sonuçları.....	65

Çizelge 5.2. Birinci Numune Ozonlama Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri..	66
Çizelge 5.3. Birinci Numune Ozonlama ile Elde Edilen BOİ ₅ /TOK Oranları.....	68
Çizelge 5.4. Birinci Numune PS Oksidasyonu ile TOK değişimi.....	68
Çizelge 5.5. Birinci Numune PS Oksidasyonu Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri.....	70
Çizelge 5.6. Birinci Numune PS Oksidasyonu ile Elde Edilen BOİ ₅ /TOK Oranları.....	71
Çizelge 5.7. Birinci Numune PMS Oksidasyonu ile TOK değişimi.....	72
Çizelge 5.8. Birinci Numune PMS Oksidasyonu Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri.....	74
Çizelge 5.9. Birinci Numune PMS Oksidasyonu ile Elde Edilen BOİ ₅ /TOK Oranları....	75
Çizelge 5.10. İkinci Numunenin Ozonlama Sonuçları.....	76
Çizelge 5.11. İkinci Numune Ozonlama Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri..	77
Çizelge 5.12. İkinci Numune Ozonlama ile Elde Edilen BOİ ₅ /TOK Oranları.....	78
Çizelge 5.13. İkinci Numune PS Oksidasyonu ile TOK değişimi.....	79
Çizelge 5.14. İkinci Numune PS Oksidasyonu Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri.....	81
Çizelge 5.15. İkinci Numune PS Oksidasyonu ile Elde Edilen BOİ ₅ /TOK Oranları.....	82
Çizelge 5.16. İkinci Numune PMS Oksidasyonu ile TOK değişimi.....	82
Çizelge 5.17. İkinci Numune PMS Oksidasyonu Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri.....	84
Çizelge 5.18. İkinci Numune PMS Oksidasyonu ile Elde Edilen BOİ ₅ /TOK Oranları...	85

1. GİRİŞ

1.1. Problemin Tanımı

Tekstil endüstrisi yüksek miktarlarda su kullanımı ve yüksek kirlilik yükü nedeniyle çevreyi kirletme potansiyeli fazla olan endüstriler arasındadır. Özellikle tekstil endüstrisi ıslak işlemleri arasında yer alan boyama işlemleri sonucu açığa çıkan atıksular yüksek miktarlarda boyar madde ve dolayısıyla renk, Kimyasal Oksijen İhtiyacı, Çözünmüş Katı Madde içerebilmektedir. Ayrıca bu atıksular kullanılan boyar madde ve yardımcı kimyasallara göre yüksek düzeylerde zehirlilik de içerebilmektedir.

Bu atıksular, verildikleri alıcı ortamlarda ters etkilere neden olmamaları için uygun arıtma işlemlerine tabi tutulmalıdırlar. Yüksek debi ve kirlilik yüküne sahip tekstil boyama atıksularının uygun şekilde arıtılmaları çoğu zaman büyük bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Tekstil boyama atıksularının arıtılmasında en sık kullanılan metotlardan olan biyolojik arıtma yöntemlerinde çoğu zaman renk giderme verimleri çok düşük değerlerde kalmakta ayrıca biyolojik olarak ayrışamayan organik maddelerin yüksekliğinden dolayı organik madde giderme verimleri de her zaman istenilen düzeyde gerçekleşmemektedir. Kullanılan diğer metotlardan olan pıhtılaştırma –yumaklaştırma metodunda ise hem çözünmüş organik madde dolayısıyla çözünmüş renk giderimi yok denecek kadar az olmakta hem de kullanılan kimyasal maddelerin maliyeti debilerin yüksek oluşundan dolayı fazla olmaktadır. Ayrıca bu işlemlerden kaynaklanan arıtma çamurlarının bertaraf edilmesi için de ilave bir yatırım ve işletme maliyeti gerekmektedir.

Son yıllarda yasal mevzuatta yapılan değişiklikler ile deşarj standartlarına hem renk standardı ilave edilmiş hem de diğer parametrelerin sınır değerleri aşağı çekilmiştir. Bu standartları karşılayacak yeni uygulamaların ve teknolojilerin geliştirilmesi bir gereklilik olarak karşımıza çıkmaktadır.

1.2. Amaç ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı; bir iplik boyama fabrikası boya reaktöründen alınan boyama atıksularının ozon, persülfat ve peroksimonosülfat oksidasyonları ile arıtılabilirliklerinin incelenmesidir. Seçilmiş olan endüstrinin bünyesinde atıksu arıtma

tesisi bulunmaktadır. Mevcut olan atıksu arıtma tesisi fiziksel ve biyolojik arıtma ünitelerinden oluşmaktadır. Debiye bağlı olarak biyolojik arıtmanın çok fazla alana ihtiyacı olması ve artan çamur miktarı gibi dezavantajlarından dolayı alternatif arıtma yöntemlerinin incelenmesi bu çalışmanın başlıca amaçları arasındadır.

Bu amaç çerçevesinde yapılan bu çalışmada;

- Tekstil endüstrisi ve boyama işlemleri hakkında ve bu işlemlerden kaynaklanan atıksular hakkında bilgiler verilmiş,
- Örnek tesisten farklı zamanlarda boyama reaktöründen atıksu numuneleri alınmış,
- Alınan atıksulara, ozon, persülfat, peroksimonosülfat oksidasyonları uygulanarak arıtılabilirlik çalışması yapılmış,
- Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi yapılmıştır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ VE BOYAMA

2.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay elyafları kullanarak tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsayan bir endüstri dalıdır. Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay ipliklerin hazırlanması; dokuma, örme veya başka yöntemler aracılığıyla dokunmuş kumaş, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanmasını kapsamaktadır. Yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalı olarak da tanımlanabilir (EPA 1997). Bu endüstrinin faaliyetleri arasında tabi ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka metotlarla kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması tekstil endüstrisinin faaliyetleri arasındadır (Kemer ve Kara 1998).

2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler

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

2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Suda çözünen boyarmaddeler: 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 eklenemeyerek çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

- Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik (-SO₃), kısmen de karboksilik (-COO) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler.

- Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH₂) gibi organik asitler kullanılır.
- Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Bunların molekülünde hem asit hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

Suda çözünmeyen boyarmaddeler: Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

- Substratta çözünen boyarmaddeler: Suda çok ince suspansiyonlar halinde dağılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.
- Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbba mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılır.
- Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirdikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale gelirler. Küp ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanır.
- Polikondenzasyon boyarmaddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.
- Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddelerdir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu gruba girer.

- Pigmentler: Elyafa ve diğer subsratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanır.

2.2.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Bazik (katyonik) boyarmaddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, ka-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir.

Asit boyarmaddeler: Genel formulleri Bm-SO₃Na⁺ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, moleküldeki bir veya birden fazla -SO₃H sülfonik asit grubu veya -COO karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafının boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

Direkt boyarmaddeler: Genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir ayırım yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdırlar. Direkt boyarmaddeler önceden herhangi bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar.

Mordan boyarmaddeler: Mordan sözcüğü boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamı taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen

hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur.

Küp boyarmaddeleri: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirirler ve bu halde iken elyafa çektirilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmadde gibi elyafa affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanması ve baskısında kullanılır.

İnkişaf boyarmaddeleri: Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen naftal-as boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftadır. Bunlardan elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür.

Metal-kompleks boyarmaddeler: Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grupları rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2 metal kompleks boyarmadde olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır.

Pigment Boyarmaddeler: Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Daha çok organik pigmentler kullanılır. Pigmentlerin elyafa affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı denilen sentetik reçineler yardımı ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde dağılmış olarak kullanılır. Emülsiyon kumaş veya elyafa emdirildikten sonra bozunur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış olarak kalır. Kurutulduktan sonra termofikse edilir.

Dispersiyon Boyarmaddeleri: Tüm sentetik elyaflar ve asetat ipliğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda tam olarak çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamen çözünmez olmadıklarından boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmez halde bulunur. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar

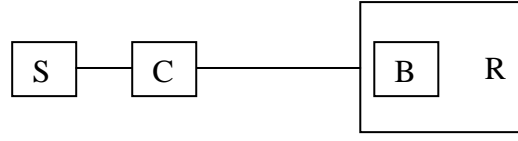
boyarmadde yeniden dispersiyon çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen –OH veya –NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir. Dispersiyon boyarmaddelerin %60'ı azo ve %25'i antrakinon bileşikleridir. Azoların da %50'si mono, %10'u disazodur. Dispersiyon boyarmaddelerinden sarı, kırmızı ve turuncu olanları azobenzen türevleridir. Anyonik monoazo boyarmaddelerin aksine dispersiyon boyarmaddelerinde benzen türevleri kenetleme bileşeni olarak kullanılmaktadır. Bunlardan N-(2-hidroksietil) ve N-(2-metoksietil) anilinler özellikle uygundur. Çünkü bunlardan elde edilen maddelerin boyama için gerekli eser çözünürlükleri vardır. Diazo bileşeni olarak, nitrodiazobenzenler de, kullanılırsa da bu bileşiklerin yüksek sıcaklıkta patlama tehlikeleri söz konusudur.

Son yıllarda dispersiyon boyarmaddelerin sentezinde diazo ve kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşenlerin kullanılması büyük önem kazanmıştır. Elektrolit reaktif olarak 2-aminotiazoller, 2-aminobenzotiazoller, 2-aminoizotiazoller ve 5-aminopirazoller kullanılır. Bunların yanında kenetleme bileşeni olarak da 5-pirazoller, 2-metilindol, 2-fenilindol, imidazol ve piridon kullanılmaktadır.

Yapılarına göre dispersiyon azo boyarmaddelerini aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz:

- a) Monoazo dispersiyon boyarmaddeleri: Kenetleme bileşeni olarak aromatik aminlerden türeyen dispersiyon boyarmaddeler. Bu sınıfın sentezinde kenetleme bileşeni olarak genellikle ya p-nitroanilin yada heterosiklik aminler kullanılır.
- b) Monoazo nitro dispersiyon boyarmaddeleri
- c) Diazo dispersiyon boyarmaddeleri

Reaktif Boyarmaddeler: Elyaf ile kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Yapılarında bulunan reaktif grup selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyona girebildiğinden bu elyaflar için boyarmadde olarak uygulanabilirler. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir:



Şekil 2.1. Reaktif Boyarmadde Yapısı

S: Suda çözünen grup; selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Moleküle çözünürlük sağlayan bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon boyarmaddelerinde rastlanmaz.

C: Moleküle renk veren grup; reaktif boyarmaddelerin molekülde renk verici grup olarak kimyasal sınıflamada belirtilen tüm sınıflar bulunabilir. Genelleme yapmak gerekirse sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit mozoazo yapısında, parlak ve açık renklerin ise antraakinon ve ftalosiyanın türevleri olduğu söylenebilir.

B: Köprü bağları; moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan –NH-, -CO-, -SO₂- gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten başka etkileri de vardır. Örneğin reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir imino köprüsünün dissosiyasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilir. Böyle durumda süstantive ve buna bağlı olarak bağlanma düşer. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasını önlemesidir.

R: Reaktif grup; elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyaalkol gruplarıdır. Poliamid de ise birkaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksit iyonları da reaktif gruplar ile reaksiyon verebilir. Yani boyarmaddenin hidrolizi söz konusudur. Hidroliz olmuş boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boya hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf-boya arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önemlidir.

2.2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün molekülün temel yapısı esas alındığı gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Buna göre boyarmaddeler;

- Azo boyarmaddeler
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- Polimetin boyarmaddeler
- Arilmetin boyarmaddeler
- Azaanulen boyarmaddeler
- Karbonil boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler (Başer ve İnancı 1990).

2.3. Tekstil Endüstrisi Boya Yardımcı Kimyasalları

Çoğunlukla kullanılan kimyasal maddeler ve tekstil atıksuyundaki fonksiyonları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tekstil Atıksuyunda Bulunan Kimyasal Maddeler

Tanımlama	Kimyasal Bileşimi	Fonksiyonu
Tuzlar	Sodyum klorit/ Sodyum sülfat	Boyayı flöteden life taşır.
Asitler	Asetik asit/ Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit/ Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tampon Maddeler	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks Oluşturucular	Etilendiamin/Tetra asetik asit	Kompleks sertlik, life boyanın uygulanmasını sağlar.
Dispergatorler ve Yüzey Aktif Maddeler	Anyonik, katyonik, noniyonik	Boya dispersiyonu. Life boyanın uygulanmasını düzenler.
Oksitleyici Maddeler	Hidrojen peroksit	Boyanın lif üzerinde çözülmesini sağlar. Lifi ağartılmasını sağlar.

2.4. Tekstil Endüstrisi Boyahane Atıksuları

Tekstil endüstrisinde Türkiye genelinde tüketilen su miktarı 2000 yılında 72.546.000 m³/yıl, 2004 yılında 9.196.000 m³/yıl ve 2008 yılında 167.290.000 m³/yıl olarak en çok su tüketimi yapan endüstriler arasında yer almaktadır. Tekstil endüstrisinde Türkiye genelinde oluşan atıksu miktarı 2000 yılında 57.831.000 m³/yıl, 2004 yılında 76.724.000 m³/yıl ve 2008 yılında 131.315.000 m³/yıl'dır. Tekstil endüstrisinde oluşan atıksuların yaklaşık %60'ı arıtılabilmektedir (TUIK 2012).

Tekstil endüstrisinde oluşan boyahane atıksuları fazla hacimli, renkli, yüksek sıcaklık, KOI (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve TDS (Toplam Çözünmüş Katı Madde) içeren alkali karakterde atıksulardır. Tekstil atıksuyundaki bu önemli kirletici parametre konsantrasyonları proses bazında Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Proses Bazında Kirletici Parametre Yükleri (Anonim 1997)

Proses	Su Tüketimi (l/kg kumaş)	Kirletici Parametre Yükleri (g/kg kumaş)				Renk ADMI Birimi
		TDS	Na	KOI	TC	
Pamuk Boyama + Ön ve Son İşlemler	90	320	74	50	19	58000
Pamuk/Sentetik Orta Renk Boyama + Ön ve Son İşlemler	150	330	83	53	22	52000
Pamuk/Floş Boyama (Pad, Vad ve Direkt Boyarmadde ile)	70	106	83	-	80	50000
Pamuk/Sentetik Yaş Ön Hazırlama – Yıkama	2.5	59	22	30	13	Düşük
Pamuk/Sentetik Yaş Ön Hazırlama – Ağartma	2.5	12	<1	7	2	Düşük
Pamuk/Sentetik Yaş Ön Hazırlama – Haşıl Sökme	2.4	78	<1	74	34	Düşük

TDS: Toplam Çözünmüş Katı Madde

KOI: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

TC: Toplam Karbon

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü

Çizelge 2.3. Boyama atıksularının karakteristikleri (EPA 1996)

Boya Türü	Elyaf Türü	pH	Renk	BOİ₅	TOK	AKM	ÇKM	Cl
			ADMI	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Asit	Poliamid	5.1	4,000	240	315	14	2,028	14
Asit/Krom	Yün	4.0	3,200	135	210	9	1,086	33
2:1 Metal Kompleks	Poliamid	6.8	370	570	400	5	3,945	0
Bazik	Poliakrilik	4.5	5,600	210	255	13	1,469	27
Bazik	Polyester	5.0	1,300	1,470	1,120	4	1,360	17
Direk (developed)	Rayon	3.2	2,730	12	55	13	918	130
Direk	Rayon	6.6	12,500	15	140	26	2,669	61
Bakırlandırıldıktan sonra Direk	Pamuk	5.0	525	87	135	41	2,763	520
Reaktif (kesikli)	Pamuk	11.2	3,890	0	150	32	12,500	9,800
Reaktif (sürekli)	Pamuk	9.1	1,390	102	230	9	691	57
Azoik	Pamuk	9.3	2,415	200	170	387	10,900	7,630
Sülfür (sürekli)	Pamuk	3.7	450	990	400	34	2,000	42
Vat	Pamuk	11.8	1,910	294	265	41	3,945	190
Dispers (yüksek sıcaklık)	Polyester	10.2	1,245	198	360	76	1,700	1,680
Dispers (oda sıcaklığı)	Polyester	7.8	315	234	300	39	914	33
Dispers	Polyester (halı)	7.1	215	159	240	101	771	101
Dispers	Poliamid (halı)	8.3	100	78	130	14	396	28
Dispers/Asit/Bazik (sürekli)	Poliamid (halı)	6.5	<50	130	160	49	258	22
Dispers/Asit/Bazik (kesikli)	Poliamid (halı)	6.7	210	42	130	8	450	10
Dispers/Vat (sürekli)	Pamuk+Polyester	9.1	365	360	350	9	691	167

Kullanılan işletme proseslerinin çeşitliliği nedeni ile atıksu mukavemeti ve karakteri sürekli değişir. Ayrıca atıksu içerisinde proses kimyasallarından ve boyarmaddelerden gelen toksik ve kanserojen organik bileşiklerde olabilir. Birçok boyarmadde özellikle biyolojik olarak ayrışmaz karakterde geliştirilir ve bunlar biyolojik arıtma tesisleri ile verimli bir şekilde giderilemez. Atıksudan renk parametresinin giderimi, tekstil işletmelerinin karşılaştığı başlıca problemlerden biridir. Boyama, baskı, haşıl sökme gibi proseslerden gelen atıksular arıtma tesislerinin işletiminde problemlere neden olabilir. Bunlar, çoğunlukla renk, pH, sıcaklık, ağır metaller, hidrolik akım hızlarındaki ve yüklerindeki varyasyonlar nedeni ile olur. Bu tip problemlerin çözümünde ise uygulanması gereken en etkin yöntem kaynaktan atık minimizasyonudur. Böylece konvensiyonel arıtma tesislerinin hidrolik yükü azalacak ve daha az kompleks atıksuyun arıtımı problemsiz olarak gerçekleştirilecektir.

Çizelge 2.4. Boyama proseslerinden kaynaklanan metaller (Correia 1994)

Boya Türü	Elyaf Türü	Metaller					
		Cd mg/L	Cr mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Hg µg/L	Zn mg/L
Asit	Rayon	0.02	0.27	0.05	0.25	0.60	1.41
	Poliamid	0.02	0.08	1.43	0.21	0.38	1.39
	Yün	0.04	0.11	0.07	0.22	0.48	3.43
Metal kompleks	Poliamid	0.02	0.85	0.48	0.12	1.23	1.78
	Yün	7.50	0.21	0.05	0.10	1.53	3.10
Bazik	Akrilik	0.03	0.03	0.09	0.12	0.39	1.06
	Polyester	0.05	0.05	0.05	0.26	0.43	0.46
Direk	Pamuk	0.16	0.07	12.05	0.42	1.39	0.87
	Viskon	0.18	2.71	8.52	1.95	0.50	1.32
Bakırlandırılmış direk	Pamuk	0.21	0.07	11.61	0.60	0.79	1.02
Reaktif	Pamuk	0.20	0.12	0.23	0.54	0.62	0.65
Azoik	Pamuk	0.02	0.05	0.06	0.16	1.12	2.02
Sülfür	Pamuk	0.01	0.08	0.08	0.28	1.15	0.54
Vat	Pamuk	0.05	0.07	0.37	0.42	2.20	0.83
Geliştirilmiş (developed)	Pamuk	0.02	0.04	3.93	0.15	0.50	0.66
Dispers	Poliamid	0.02	0.03	0.04	0.08	0.27	1.06
	Polyester	0.05	0.10	0.16	0.18	0.99	1.53
	Triasetat	0.02	0.14	0.08	0.15	0.58	1.00
Direk+Dispers+Metal kompleks	(A)	0.05	0.26	0.05	0.10	0.31	1.04
Direk+Dispers	Pamuk+Polyester	0.05	0.04	1.83	0.20	0.79	0.46
Dispers+Metal kompleks	Yün+Polyester	0.02	1.03	0.40	0.27	0.50	1.54

(A): Pamuk+Asetat+Rayon+Asit boya ile boyanabilen rayon karışımı

2.5. Tekstil Endüstrisi Boyahane Atıksularında Renk Giderim Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan başlıca süreçler; fiziksel arıtma yöntemleri (adsorpsiyon, iyon değişimi, membran prosesler), kimyasal arıtma yöntemleri (kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme) ve biyolojik arıtma yöntemleri olarak sıralanabilir.

2.5.1. Fiziksel arıtma yöntemleri

Adsorpsiyon: Adsorpsiyon işleminde en etkili olan adsorbent günümüzde aktif karbon olarak bilinmektedir (Grusamy 2002). Karbonun belirli kimyasal tuzları ile yüksek sıcaklıklarda aktive edilmesiyle elde edilir. Aktif karbon büyük bir yüzey alanına sahip olup bir çok adsorbente göre yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir ancak 2 nm den küçük mikropor yapısına sahip olduğu için büyük ölçülerdeki boyalı atıksularda etkili değildir ve oldukça pahalıdır (Rajeshwarisivaraj ve ark. 2001; Nakagawa ve ark. 2004).

Aktif karbon karbon kökenli bir çok farklı materyalin (kömür, odun, linyit, hindistan cevizi kabuğu) yüksek sıcaklıklarda (315-925°C) oksitleyici gazlarla ile karbona yüksek por yapısı kazandırılması ile elde edilir. Ticari olarak kullanılan aktif karbonlarda yüzey alanları 600-1600 m²/g arasında değişmektedir (Droste 1997).

Aktif karbonla adsorpsiyonu ile boyar giderimi katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir verim sergilerler. Adsorpsiyon kapasitesi kullanılan karbona ve atıksuyun tipine göre değişiklik gösterir. Karbonun rejenerasyonu, verim de düşüğe neden olur. Bu durumda fazla karbon kullanılması gerekebilir ve buda maliyet açısından önemli bir dezavantajdır (Robinson ve ark. 2001).

Çizelge 2.5. Aktif karbon İle bazı boyar maddelerin % giderimi (Marmagne ve Coste 1996)

Boya	Boya Yapısı	% Giderim
Asit Blue 113	Azo	95.5
Bazik Blue 41.1	Azo	100.0
Vat Blue 4	Antrakünik	10.1
Direct Red 89	Azo	59.0
Reactive Red 184	Azo	77.6

İyon değişimi: Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünabilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Kocaer ve Alkan 2002).

Membran prosesler: Başlıca membran ayırma prosesleri ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, elektrodializ ve ters osmozdur. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz prosesinde, çapraz akışlı filtrasyon tekniği kullanılmaktadır. Basınçlı ortamda çalışan membranların içinde filtrasyon gerçekleşmektedir. Uygun bir membran ile atıksu ve temiz su

birbirinden ayrıldığında, temiz su tarafından safsızlık olan yöne doğru akış olmaktadır. Osmotik basınç dengelenene kadar akış devam etmektedir. Ters yönde basınç uygulandığında akış yönü aksine çevrilirse, su molekülleri geri dönmeye başlarlar. Bir süre sonra basınç uygulanan yönde sadece konsantre kalır. Böylece basınç altında polimerik bir membran tarafından sıvının bileşenlerine ayrılması gerçekleşir.

Çizelge 2.6. Membran filtrasyon yöntemi ile bazı boyar maddelerin % giderimi
(Marmagne ve Coste 1996)

Boya	Boya Yapısı	Mikro filtrasyon ile % giderim	Ultra filtrasyon ile % giderim	Nano filtrasyon ile % giderim
Asit Blue 113	Azo	5.0	98.1	99.1
Bazik Blue 41.1	Azo	11.0	98.0	99.5
Vat Blue 4	Antrakünik	80.5	95.6	98.2
Direct Red 89	Azo	1.7	96	97.7
Reactive Red 184	Azo	6.7	96.2	98.3

2.5.2. Kimyasal arıtma yöntemleri

Kimyasal oksidasyon: Kimyasal oksidasyon prosesi kimyasal maddeler arasında elektronların transferine dayanır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da bilinir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitlenme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmaddenin biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştürülmesi sağlanır. Klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi spesifik oksitleyiciler yükseltgen olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.7’de arıtımda kullanılan yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (EPA 1998).

Oksidan	Oksidasyon potansiyeli (eV)
H ₂ O ₂	1.8
O ₂	1.2
O ₃	2.1
MnO ₄ ⁻	1.7
Cr ₂ O ₇ ²⁻	1.6
S ₂ O ₈ ²⁻	2.0
HO [•]	2.8*
SO ₄ ^{•-}	2.6**
HO ₂ [•]	1.9
Cl ₂	1.4
O(¹ D)	2.42

*bazı kaynaklara göre 3.2 eV.

**bazı kaynaklara göre 2.4 eV

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Oksidasyonda amaç, boyar maddelerin kromofor gruplarının renk veremez duruma getirilmesi ve indirgenen ara ürünlerin biyolojik oksidasyona uygun formlara dönüştürülmesidir. Bütün boyalar aromatik bağlar içerirler ve oksidasyon için seçilen oksidan, doymamış bağlarla reaksiyon vererek bileşiği daha küçük moleküllü bileşiklere indirger.

Boyarmaddelerin oksidasyonla giderilmesi için ozonlama, fenton prosesi, klor, klordioksit, hipoklorit, hidrojen peroksit, ıslak hava oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon ve bunların kombinasyonu (H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Oksidasyon ile artılabilen maddeler organik ve inorganik maddeler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Organik maddelerden fenoller, aminler, hümik asitler ve diğer renk, tad ve koku oluşturan bileşikler, bakteriler, algler ve toksik bileşiklerin oksidasyon yoluyla giderildiği literatürde yer almaktadır. İnorganik maddelerden ise Mn²⁺, Fe²⁺, S²⁻, CN⁻, SO₄²⁻ oksidasyon prosesleri ile giderilebilmektedir (Akyol 2004).

Çizelge 2.8. Ozon ile bazı boyar maddelerinin % giderimi (Marmagne ve Coste1996)

Boya	Boya yapısı	Ozon Dozajı (mg/l)	Giderim (%)
Asit Blue 113	Azo	54.8	87.8
		117.5	98.2
Basic Blue 41.1	Azo	44.5	97.6
		72.0	100
Vat Blue 4	Antrakünik	40.2	0.0
		84.6	19.8
Direct Red 89	Azo	44.9	94.4
		79.9	100
Reactive Red 184	Azo	40.7	83.2
		82.2	99.2

Kimyasal çöktürme: Sudaki çökemeyen kolloidal maddelerin alüminyum ve demir tuzları gibi koagülantların ilavesi ile çökebilir flokların oluşturulması işlemidir. Bazen oluşan bu flokların hava kabarcıkları yardımıyla yüzeyde toplanması işlemine ise flotasyon denir. Koagülasyon işlemi esnasında koloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın nötralizasyonu ile kolloidlerin yük dengesi bozularak birbirleriyle çarpışması sonucu daha büyük çökelebilen flokların oluşturulması sağlanır. Flokülasyon ise stabilliği bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip yumak teşkili ve yumakların büyütülmesi işlemidir (Gür 2008).

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.5.3. Biyolojik arıtma yöntemleri

Boyar madde içeren atıksuların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için bir çok boya bileşiği biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidirler. Atıksuda çözünmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememektedir ancak bakteri

üzerine boyar maddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Fakat bu durum fiziksel bir durumdur. Azo boyar maddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde üretilmelerindedir. Böylece boyar maddenin ürün üzerindeki kalıcılığı artmış olmaktadır (Willmott ve ark. 1998). Farklı tipte 87 boyar madde üzerinde yapılan kısa süreli biyolojik parçalanma deneysel çalışmalarında, bu boyar maddelerin biyolojik arıtmaya karşı dayanıklı olduğu ve renk gideriminin adsorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiği belirlenmiştir (Pegga ve Brown 1986). Genel olarak tekstil endüstrisi atıksularında aktif çamur prosesi ile renk giderimi boyar maddenin aktif çamura adsorpsiyonu ile gerçekleşmektedir (Grau 1991).

Boyar maddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksite dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağının indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik prosesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır (Robinson ve ark. 2001).

Boyarmadde içeren atıksuların arıtımı için genellikle biyolojik arıtma sistemlerinden uzun havalandırmalı aktif çamur prosesleri kullanılmaktadır. Fakat alışlagelmiş biyolojik arıtma sistemleri istenilen ölçüde renk gideriminde başarılı olamamaktadır. Ancak boyarmaddeleri parçalayabilen aerobik ve anaerobik bakteri türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemler tekrar önem kazanmaktadır. Özellikle beyaz çürükçül mantarlarla yapılan renk giderimi çalışmalarından yüksek renk giderim verimleri elde edilmektedir.

2.6. Yapılan Çalışmalar

2.6.1. Ozonlama ile yapılan çalışmalar

Ölmez (1999), kaynak bazında ve sentetik numunelerde reaktif boyar maddelerin ozon oksidasyonu ile giderilmesini araştırmıştır. Araştırma sonuçları özet olarak aşağıda verilmiştir;

- Renk giderimi sentetik numunelerde, gerçek numunelere oranla çok daha kısa sürede ve çok daha az ozon tüketilerek olmaktadır.

- Sodyum klorürün renk giderimi üzerinde anlamlı bir etkisi yoktur.
- pH'ın renk giderimi üzerinde belirgin bir etkisi yoktur.
- Bikarbonat ve karbonat iyonlarının renk gideriminde önemli bir rolü yoktur.
- Atıksuda bulunan EDTA tipi iyon tutucular boyanın kromofor gruplarından önce ozonla reaksiyona girerek renk giderimine etki etmektedirler.

Unkroth ve diğ. (1997), Reaktif Siyah 5, Reaktif Oranj 16, Vat Kırmızı 10 ve Vat Mavi 6 çözeltilerinde ozonla ve lazer+ozonla renk giderim deneyleri yapmışlar, hem reaktif hem de vat boyaların ozonlama ile renklerinin giderilebileceğini, ancak proses 193 nm dalga boyu olan (ArF) lazer ilave edilmesinin ozon ihtiyacını azaltacağını ifade etmişlerdir. Araştırmacılar, çalışılan boyalar için optimum bir ozon dozu tespit edemediklerini, artan ozon dozu ile renk gideriminin arttığını ancak sınırlı olarak çözünen ozonun, çözünenen daha fazlasının reaksiyona girmeden atıldığını ifade etmişlerdir.

Lin ve Chen (1997), ikinci kademe arıtmadan geçmiş tekstil atıksularının yeniden kullanılması için ozonlama, kimyasal koagülasyon ve iyon değiştiricinin bir arada bulunduğu bir arıtma prosesini kullanarak deneyler yapmışlardır. Araştırmacılar, pH'nın KOI ve renk giderimi üzerinde çok önemli bir fonksiyonunun olmadığını ancak pH'nın 9.5 civarında ayarlanmasının oksidasyon açısından faydalı olduğunu belirtmişlerdir.

Azo boyalarla yapılan başka bir çalışmada Koyuncu ve Afşar (1996) tarafından gerçekleştirilmiştir. N-ROT-GRE, N-ORANGE ve INDISOL-RUBINOL ticari isimli azo boyalarla 0,2 mg/s'lik ozon besleme hızıyla oksidasyon deneyleri yapan araştırmacılar, boyaların dekompozisyonunu ve KOI değişimini incelemişlerdir. pH 2-9 arasında yapılan deneylerde numuneler, istenilen pH'ya KCl-HCl, KH₂PO₄-H₃PO₄ ve Na₂B₄O₇-HCl tampon çiftleriyle ayarlanmıştır. Deneylerde, sıcaklığın boyaların dekompozisyonu üzerine herhangi bir etkisinin olmadığını belirtildiği araştırmada, pH 2-7 arasında dekompozisyon hızında belirgin bir değişiklik görülmemiş, ancak pH 7'den sonra dekompozisyon hızında bir artış gözlenmiştir. Giriş konsantrasyonunun artırılmasının dekompozisyon hızını da arttırdığı ifade eden araştırmacılar, seyreltik boya çözeltilerinden renk gideriminin düşük olana göre daha ekonomik olduğunu belirtmişlerdir.

Perkowski ve diğ. (1996), birisi antrakinin ve azo boyalardan oluşan ve boyama artığı boyaları temsilen, diğeri de anyonik, non-iyonik deterjanlar ve sodyum karbonattan oluşan ve banyo yıkama atıksularını temsil eden iki farklı sentetik atıksu üzerinde ozon+damlatmalı filtrelerle arıtma deneyleri yapmışlardır. Araştırmacılar, ozonun boyama artığı atıksulardan tek başına renk giderimi için yeterli olduğunu, ancak yıkama banyosu atıksularının renk giderimi açısından ozonlamaya karşı çok daha dirençli olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada, ozonla oksidasyon ile KOI gideriminin çok yüksek olmadığı ve yüksek KOI konsantrasyonu sebebiyle yüzey aktif maddelerin ve boya artıklarının bulunduğu atıksularda ozonla arıtmanın tek başına yetersiz olduğu belirtilmiştir. Sadece biyolojik arıtma ile KOI'de %10, non-iyonik yüzey aktif maddelerde ise %9 verim elde eden araştırmacılar, ozon+biyolojik arıtma ile KOI ve non-iyonik yüzey aktif maddelerde sırasıyla %65 ve %87 verim elde etmişlerdir. Çalışmada, bu metotla arıtılan atıksuların geri kazanılabileceği de belirtilmiştir.

Boya banyosu bileşenlerinden alkalinitenin, oksidasyon mekanizması açısından önemli bir rol oynayabileceği belirtilmektedir. Ozon ile oksidasyon esnasında oluşabilen bikarbonat radikalinin blokaj etkisi nedeni ile oksidasyon verimini düşüreceği söylenmiştir (Tünay 1996).

Adams ve diğ. (1995) ve Kanzelmeyer ve Adams (1996), bilhassa yünlü tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan metal kompleks boyalardan, molekülünde krom taşıyan Asit Siyah 52 ve molekülünde bakır taşıyan Direk Mavi 80 boya çözeltilerinde ozonla renk giderimini araştırmışlardır. Araştırmada, Direk Mavi 80 boya çözeltisinden %99 oranında renk gideriminin sağlanması için 0,2 mg O₃/mg boya oranının sağlanması gerektiği, ortama ilave edilen 10 mM alkalinitenin bilinen aksine renk giderim verimini arttırdığı ifade edilmiştir. Çalışmada, aynı şartlar altında Asit Siyah 52 için yaklaşık 9 mM-O₃/mM-boya oranının gerektiği, alkalinite ilavesinin ise anlamlı bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca Asit Siyah 52'nin oksidasyon hızının ikinci dereceye uyduğu da belirtilmiştir. Ozonun, Asit Siyah 52 ve Direk Mavi 80'in kromoforik yapısıyla etkili bir şekilde reaksiyona girerek renk giderimine sebep olduğu belirtilen bu çalışmada, ozonun hidrofilik yapıya sahip olan reaktif, katyonik ve asit boyalar için de oldukça etkili olduğunu ve 0,5-1,0 g O₃/g boya dozlarında %80-99 renk gideriminin sağlandığı ifade edilmiştir.

Perkins ve diğ. (1995), yaptıkları çalışmada pH'ın ozon ile renk giderimi üzerine olan etkisini sentetik olarak hazırlanan Reactive Red 195 numunesi üzerinde 2.5-11.25

pH aralığında yürütülen deneysel çalışmalarla saptamışlardır. Deneysel sonuçlarda pH'ın renk giderimi üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Sıcaklığın ozon ile renk giderimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada renk gideriminin 24°C'de ve 50°C'ye göre daha yüksek olduğu fakat her iki sıcaklıktaki giderim verimi arasındaki farkın küçük olduğu sonucuna varılmıştır. Bu farkın, 24°C'de ve 50°C'ye göre reaksiyon hızındaki %17'lik artıştan kaynaklandığı belirtilmiştir (Perkins ve diğ. 1995).

Banyo bileşenlerinden şelat ve yağlandırıcıların renk giderimine etkileri araştırıldığı çalışmada şelat ve yağlandırıcıların ozon ile renk giderimine veya ozon tüketimine sebep olmadığı saptanmıştır (Perkins ve diğ. 1995).

Perkins ve diğ. (1995), tarafından silikon bazlı köpük kırıcının ozon ile renk giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacı ile yapılan çalışmada, silikon bazlı köpük kırıcının renk giderimi verimini %50 azalttığı belirlenmiştir.

Namoodri ve Perkins, (1994b), tarafından Reactive Red 195 boyarmaddesi ile hazırlanan sentetik numuneler üzerinde yürütülen ozon ile renk giderimi deneysel çalışmalarında, şelat yapıcı olarak kullanılan sodyum heksametafosfatın giderim verimi üzerine etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Silikon bazlı köpük kırıcının ozon dozunu ve oksidasyon süresini arttırdığı belirlenmiştir.

Huang ve diğ. (1994), Direk Siyah 22 ve Direk Mavi 199 ile boyama yapan bir tekstil fabrikası atıksularından aldıkları iki ayrı atıksu numunesini üç ayrı pH'da (3.0, 6.45 ve 10.55) ozonla oksidasyona tabi tutarak, atıksuların renk ve TOK parametrelerinin değişimini incelemişlerdir. Her iki numune için en iyi renk gideriminin pH 6.45'te elde edildiği çalışmada, Direk Mavi 199'un pH 3.0'de ozonlanması sırasında 10. dakikada %77 olan verim devam eden ozonlama ile düşerek 20. dakikada %74'e ve 30. dakikada %65'e düşmüştür. Araştırmacılar bu durumu proseste kullanılan diğer kimyasal maddeler ile dekompoze olan azo boyaların ara ürünlerinin reaksiyonu sonucu oluşan yeni renkli bileşiklere bağlamışlardır. Nötral pH'da 10 dakikalık bir reaksiyondan sonra %82 olan Direk Mavi 199'un renk giderim verimi, 30 dakikalık bir reaksiyondan sonra neredeyse hiç artmamış ve %83 olmuştur. Aynı durum, Direk Siyah 22 için de söz konusu olmuş ve 20 dakikalık bir ozonlamadan sonra verim değişmemiş, %72 seviyesinde kalmıştır. TOK giderim verimleri ise 18 dakikalık bir reaksiyon sonucu Direk Mavi 199 için %5 ve 40 dakikalık bir reaksiyon sonucu Direk Siyah 22 için %15 olmuştur.

Tzitzzi ve diğ. (1994), dengeleme tankından aldıkları atıksularla yaptıkları ozonlama deneylerinde, 3 mg/dak'lık bir ozon besleme hızıyla ve 500 ml'lik numunelerde 10-15 dakikalık bir reaksiyonla %80 renk giderimi elde etmelerine rağmen bu sürelerde BOI ve KOI'de anlamlı bir değişme gözleyememişlerdir. Araştırmacılar, oksidasyon süresinin 20-30 dakikaya yükseltilmesi durumunda %40-45 KOI gideriminin olduğu ve BOI'de belirgin bir artış kaydetmediklerini ifade etmişlerdir. Aynı atıksularda koagülasyon sonrası 10-15 dakikalık bir ozonlama ile %90'lık bir renk giderimi ile %20-25'lik bir KOI giderimi gözlenen çalışmada, biyolojik artılabilirliğin de çok arttığı ifade edilmiştir.

Gahr ve diğ. (1994), 6 farklı reaktif boyanın eşit miktar karışımında oluşan ve konsantrasyonları 10-2000 mg/l arasında değişen, pH'ı 10 olan 500 ml'lik boya çözeltilerinde ozonla oksidasyonla renk giderimi deneyleri yapmışlardır. Deneyler oda sıcaklığında ve 8,75 mg/dak'lık bir ozon giriş hızı altında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2.9'de reaktif grupları ve sınıflarında verilen ve deneylerde kullanılan boyaların ilk altı boyanın karışımının ozonlama sonuçları Şekil 2.2'de verilmiştir.

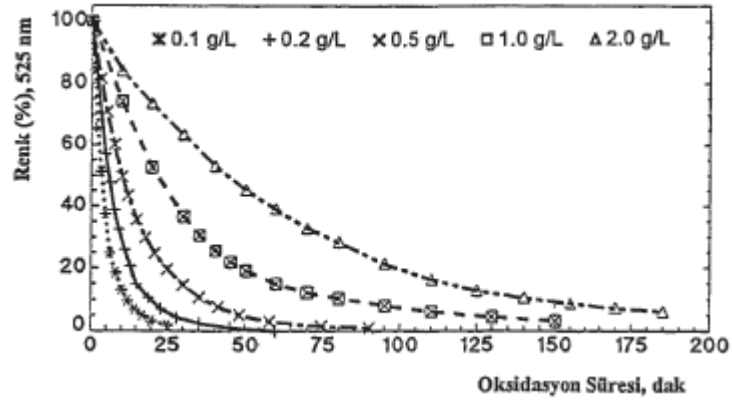
Çizelge 2.9. Deneylerde Kullanılan Boyalar, Reaktif Grupları ve Sınıfları

*C.I.'de geçen adı	Reaktif Grubu	Sınıfı
Kırmızı 2	diklorotriazi	monoazo
Kırmızı 120	monoklorotriazin	diazo
Kırmızı 35	vinilsülfon	monoazo
Oranj 82	vinilsülfon	monoazo
Mavi 29	diklorokinoksalin	antrakinon
Kırmızı 123	difloromonokloropirimidin	monoazo
Kırmızı 12	monoklorotriazin	monoazo
Mavi 4	diklorotriazi	antrakinon
Mavi 38	vinilsülfon	fitalosiyenin
Kırmızı 23	vinilsülfon	monoazo

*C.I.: Boyaların sınıflandırıldığı indeks (Colour Index)

Çalışma sonuçlarına göre, düşük boya konsantrasyonlarındaki renk giderim hızı, yüksek boya konsantrasyonlarında gözlenen giderim hızından çok daha fazla olmuştur. Araştırmacılar bu durumu, yüksek boya konsantrasyonlarında ozonlama sırasında oluşan ara ürünlerin boya bileşikleriyle olan rekabetine bağlamışlardır. Genellikle biyolojik olarak parçalanabilen bileşikler olan ara ürünler, ozonu boya bileşiklerinden daha fazla tüketerek renk giderimine girişim yapmaktadırlar. pH'nın renk giderimi reaksiyonlarında önemli etkisinin olduğu belirtilen çalışmada, bazik ortamlarda oksidasyon potansiyelinin düşük olmasına rağmen oksidasyon potansiyeli ozonunkinden daha fazla olan hidroksil

oluşum eğiliminin fazla olması sebebiyle renk gideriminin daha iyi olduğu ifade edilmiştir. Aynı çalışmada boyama proseslerinde kullanılan yardımcı kimyasalların renk giderimine olan etkisinde araştırılmış, bunlardan yoğunlaştırıcının ve ürenin oksidasyona bir etkisinin bulunmadığı, sodyum silikatın renk giderimine katalizör etkisi yaptığı ve tuzun oksidasyon hızını azaltıcı bir etkisinin olduğu ancak yüksek pH değerlerinde bu etkinin ortadan kalktığı ifade edilmiştir (Gahr ve diğ. 1994).

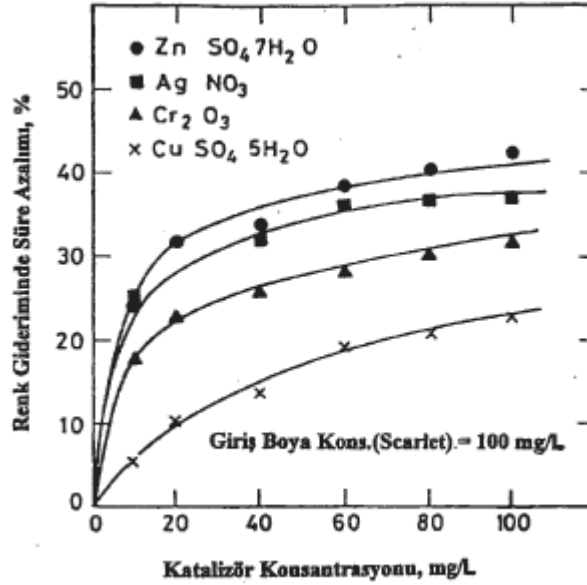


Şekil 2.2. Reaktif Boya Karışımlarında Ozonlama ile Renk Giderimi (Gahr ve diğ. 1994)

Lin ve Lin (1991-92;1993), üç değişik işletmeden aldıkları atıksularda ozonlama deneyleri yapmışlardır. Araştırmacılar numuneleri, KOI, renk ve/veya bulanıklık değerlerine göre yüksek, orta ve düşük kirletici yüküne sahip atıksular olarak tasnif etmişlerdir. Buna göre; KOI'si 1600 mg/l'den büyük atıksular yüksek, 800-1600 mg/l arasında olanlar orta ve 800 mg/l'den küçük olanlar düşük kirletici yüküne sahip atıksular olarak vasıflandırılmıştır. Çalışmada numuneler, ozonla oksidasyon öncesi 0.3 nm aralıklı bir filtreden geçirilerek büyük asılı partiküller atıksudan uzaklaştırılmıştır. Ozonlama öncesi ve sonrası numunelerin renkleri, Jackson bulanıklık birimi ile ölçülmüştür. Araştırma sonucuna göre, ozonlama her üç tip atıksudan renk giderimi açısından etkilidir. Ancak orta ve yüksek kirletici vasıflı atıksularda gözle görünür bir renk giderimi gözleyen araştırmacılar, bulanıklığın giderilmediğini ifade ederek ozonlama ile birlikte PAC kullanılan bir kimyasal koagülasyon prosesinin ilave edilmesi gerektiğini ileri sürmüşlerdir. Çalışmada, ayrıca ozonlamanın KOI giderimi açısından etkisiz olduğunu da belirtilmiştir.

Abdo ve diğ. (1988) yaptıkları çalışmada, direk boyaların (Direk Scarlet 4BS ve Direk Mavi 3B) ozonla oksidasyonunda bazı inorganikerin katalizör etkisini incelemişlerdir (Şekil 2.3). Araştırmacılar çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşmışlardır.

- Ozonla oksidasyon, direk boyalardan renk gideriminde oldukça başarılı sonuçlar vermektedir.
- Ozonlama çalışmalarında, ozonatörün kalibrasyon eğrisi mutlaka çıkarılmalıdır. Çünkü, toplam üretilen ozon, zamana bağlı olarak doğrusal olarak artmamaktadır.
- Giriş boya konsantrasyonunun artması reaksiyona giren ozon miktarının ve oksidasyon süresinin artmasına sebep olmaktadır.
- Çinko sülfat gibi bazı inert inorganik tuzlar, ozonla renk gideriminde katalizör etkisi yapmaktadır ve oksidasyon süresini azaltmaktadır (Şekil 2.3)



Şekil 2.3. Çeşitli Katalizörlerin Renk Giderimine Etkisi (Abdo ve diğ. 1988)

Green ve Sokol (1985), fiziko-kimyasal metotlarla iyi bir renk gideriminin olabileceğini, ancak 300.000 galon/gün (~1100 m³/gün) debili bir tekstil işletmesinin oluşan çamurunun bertaraf edilmesi için yılda yaklaşık 150.000 \$ harcaması gerektiğini ve asit boyama yapan bir işletmeden kaynaklanan atıksularda bu metotların iyi sonuç

vermeyeceğini belirterek renk gideriminde ozonlamanın daha ekonomik olacağını ifade etmiştir. Araştırmacılar, asit boyama yapan bir işletmenin atıksularından 24 saatlik kompozit numuneler olarak değişik pH'larda ozonla renk giderim deneyleri yapmışlardır. Çalışmada, deney sonuçlarından hareketle, ozonla renk giderimi yapan gerçek boyutlardaki arıtma tesisi işletmecilerine aşağıdaki tavsiyeler yapılmıştır.

- Atıksuyun pH'sının düşürülmesi tüketilen ozon miktarını da azaltmaktadır.
- pH azaltılarak renk giderimi arttırılabilir.
- Asit boyalarının pH düşürülmeden giderilmesi imkansızdır.
- Dispers ve direk boyalarda pH düşürmeden de iyi bir renk giderimi elde edilebilir.
- Ozonlamada atıksuyuya verilen ozon/hava veya ozon/oksijen karışımı çok büyük kabarcıklar halinde verilirse ozon kullanım oranı ve renk giderme verimi düşer.

Teramoto ve diğ. (1981), naftol sarı ve metilen mavinin ozonla oksidasyonla renk gideriminin çok hızlı olduğunu ve tüketilen ozonun, giderilen boyaya oranının molar olarak sırayla 3,2 ve 6,5 olduğunu ifade etmişlerdir. Renk giderim hızının pH'dan bağımsız olduğunu belirten araştırmacılar, boyanın yarı ömürlerini 1,5-10 saniye arasında tespit etmişlerdir. Araştırma sonucuna göre renk giderimi, kromoforlar veya boyaların konjuge π -sisteminin zarar görmesiyle meydana gelmektedir.

Beszedits (1980), tekstil atıksularından ozonla renk giderimi çalışmalarının diğer proseslere oranla yeni olduğu belirtilerek, ozonlamanın, renk giderimi, çözünmüş organik madde miktarının düşürülmesi, biyolojik arıtılabilirliğin arttırılması ve atıksuların dezenfeksiyonu gibi konularda oldukça iyi sonuçlar verdiğini ifade etmiştir. Ozonlamanın, konvansiyonel arıtma tesislerinin çıkış sularında uygulanmasının oldukça ekonomik olduğunu belirten araştırmacı, kullanılan boyaların çok çeşitli olması ve atıksuların kompleksliği gibi sebeplerle ozonla renk giderimi üzerinde daha çok araştırmaya ihtiyaç olduğunu ifade etmişlerdir.

Parkins (1980), ozonlama gibi oksidasyon proseslerinin, dispers boyalar hariç, diğer boyaların renginin giderilmesinde etkili olduğunu fakat KOI'yi iyi gideremediğini belirtmiştir. Snider ve diğ., (1974) bazı boyarmaddeleri içeren atıksuların renginin giderilmesinde ozon kullanarak iyi sonuçlar bulmuşlardır. Tzitzis ve diğ., (1994) ham ve

kimyasal olarak çöktürülmüş atıksuya ozon uygulayarak ham atıksuda %50, kimyasal olarak çöktürülmüş atıksuda %90 verim elde etmişlerdir.

2.6.2. Diğer yapılan çalışmalar

Literatürden elde edilen bilgiler, biyolojik arıtmanın renk gidermede başarılı olamadığını göstermektedir. Little (1977), boyar maddelerin organizmalar için toksik olması sebebiyle, biyolojik arıtmanın renk gidermede etkili olmadığını belirtmiştir. Porter ve dig., (1976) ve Grau (1991), biyolojik arıtmadaki rengin boyarmaddelerin aktif çamura adsorbsiyonu ile giderildiğini belirtmişlerdir. Pagga ve Brown (1986), boyarmaddelerin biyolojik arıtmaya dayanıklı olduğunu ve adsorbsiyon mekanizması ile renk giderildiğini bulmuşlardır. Sarıoğlu ve Claire (1998), biyolojik arıtma sistemlerinden yukarı akışlı çamur reaktörlerinde, anaerobik koşullar altında renk giderme çalışması yapmışlardır. Çalışmada boyanın granüler çamur yatağında adsorbsiyonu ve çamur yatağında bulunan bakteriler yardımıyla boyanın anaerobik olarak indirgenmesi sağlanmıştır. Adsorbsiyonun; adsorblayıcı (boya), adsorbantın (çamur) konsantrasyonu, sıcaklık ve pH ile değiştiğini ve birtakım dezavantajlara sahip olduğunu belirtmişlerdir. Biyolojik arıtmada yüksek verim elde edilememesinden dolayı, kimyasal arıtma daha fazla uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalarda da daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Moyer (1974), boyahane atıksularında kloru gaz formda ve otomatik kontrollü bir şekilde sisteme vererek klorlama çalışması yapmıştır. Literatürde; toksisite ve atıksuda klorlu ürünlerin kalması sebebiyle klor ile oksidasyonunun önerilmediği belirtilmektedir.

Porter (1976), aktif karbon adsorbantının çözünür olmayan boyalar için uygun olmadığını belirtmiştir. Digiano (1975), aktif karbon adsorbsiyonu ile tekstil boyar maddelerinin renginin giderilmesi konusunda çalışmışlardır. Davis ve dig., (1982) boya atıksularında aktif karbon kullanarak rengi tamamen gidermişler fakat fazla miktarda karbon dozu uygulanması gerektiğini bulmuşlardır. Koyugöle (1994), tekstil endüstrisi atıksularında adsorbsiyon yöntemini kullanarak renk giderme çalışması yapmışlardır. Adsorbant tane boyutu, adsorbsiyon süresi, katı/sıvı oranının adsorbsiyon işlemi etkileyen parametreler olduğunu belirtmiştir.

Davis ve dig., (1982) hidrojen peroksit ile tekstil atıksularını oksitlediklerinde, nötral pH değerlerinde rengin giderilmediğini ancak 24 saat sonunda, bazı koşullarda (pH = 12) yüksek verim saptamışlardır. Gregor (1995), tekstil atıksularında hidrojen

peroksit kullanarak renk giderme çalışması yapmıştır. Kabdaslı ve dig., (1995) akrilik boyama atıksularında ham ve biyolojik arıtılmış atıksular için asit ve alkali pH değerlerinde hidrojen peroksidin verimli olmadığını göstermişlerdir.

Fenton (1984), asidik şartlar altında Fe (II) tuzları ve hidrojen peroksit arasındaki reaksiyonu açıklayarak, reaksiyon sonucu oluşan OH radikalleri ile renk gideriminde kullanılacak uygun prosesi belirtmiştir. Demircanlı (1995), kireç (kalsiyum oksit), alüminyum sülfat ve kalsiyum hidroksit, demir (III) klorür ve kalsiyum hidroksit, demir (III) sülfat ve kalsiyum hidroksit, genleştirilmiş ve öğütülmüş perlit, modifiye perlit, pH değişimi, Fenton reaktifleri, hidrojen peroksit ve ultraviyole ışık kaynağı, Fenton reaktifleri ve ultraviyole ışık kaynağı ile renk giderme çalışmaları yapmıştır. Renksizleştirmede ultraviyole ışığın etkili olmadığı, Fenton reaktifleri ve kirecin etkili olduğu görülmüştür.

Stahr ve dig., (1980) vat ve asit boyalarda alum ile kimyasal çöktürme sağlanarak renk giderme çalışması yapmışlardır. Alumun renk gidermede etkili olduğunu bulmuşlardır. Mehrota ve dig., (1995) vat ve sülfür boya atıksularında koagülasyon ile renk giderme çalışması yapmışlardır. Vat boyalarda çok yüksek miktarda demir sülfat; sülfür boyalarda ise, bazik ortamda (pH=10) 1000 mg/L MgCO₃ kullanarak yüksek verimde rengin giderildiğini bulmuşlardır.

Ganjidoust ve dig., (1995) renk adsorbsiyonu için çeşitli mineraller kullanarak, adsorbsiyonun asidik koşullarda ve düşük sıcaklıkta daha etkili olduğunu bulmuştur. Meyer ve dig., (1992) çeşitli doğal adsorbantların tekstil atıksularındaki adsorbsiyon verimini değerlendirmişlerdir.

3. OZONLAMA VE SÜLFAT RADİKALI İLE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Son 20 yılda, çevre ve insan sağlığına artan duyarlılık sebebiyle çevresel düzenlemelere daha katı kurallar uygulamaya geçirilmiştir. Bununla beraber deşarj standartlarına ulaşmada geleneksel yöntemlerin yetersiz kalması, endüstriyel atık suların uzaklaştırılması sebebiyle maliyetin artması, atıksuyun arıtma sonucu geri kazanılarak endüstri içinde tekrar kullanılmak istenmesi; su arıtma konusunda endüstrileri daha etkili yöntemler bulma arayışına yöneltmiştir. Bütün bu sebeplerle daha az maliyetli ve uygulanabilirliği açısından daha avantajlı ileri arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Diğer ileri arıtma yöntemlerine göre işletimi daha kolay ve daha yüksek arıtma verimi sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, ileri arıtma yöntemleri arasından, endüstrilerde en çok kullanılan yöntem olarak öne çıkmıştır (EPA 1998; Gogate ve Pandit 2004).

Dünya genelinde, son yıllarda atık sularda toksik ve organik maddelerin bulunması oldukça önem kazanan bir sorundur. Biyolojik olarak parçalanamayan bu kirleticiler fizikokimyasal yöntemlerle, etkili olmalarına rağmen, bir ortamdan diğer ortama geçirildikleri için çok fazla tercih edilmemektedirler. İleri oksidasyon proseslerinde kirletici ya kısmi oksidasyonla daha az toksik ve biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen ara ve/veya son ürünlere dönüştürülmekte ya da tam mineralizasyon sağlanmaktadır.

İleri oksidasyon prosesleri, endüstriyel atıksuların arıtımında, içme suyunun dezenfeksiyonunda, dezenfeksiyona dayanıklı mikroorganizmaların gideriminde, yeraltı ve yüzeysel suların arıtımında, atıksuların yeniden kullanımında, pestistler, endokrin bozucu kimyasallar, farmasötikler ve biyotoksinler gibi mikrokirleticilerin, biyolojik olarak zor ayrışan/ayrışmayan bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra saflıkta su üretiminde, evsel ve endüstriyel çamurların minimizasyonunda, sızıntı sularının arıtımı uygulanabilmektedir (Parsons 2004).

Farklı reaksiyon türlerine sahip ileri oksidasyon prosesleri, aynı proses mantığı ile yürütülmektedir. İleri oksidasyon proseslerinin kimyasal ve fotokimyasal türleri Çizelge 3.1'de ve avantaj-dezavantajları Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. İleri oksidasyon proseslerinin kimyasal ve fotokimyasal türleri
(Parsons 2004).

İleri Oksidasyon Prosesleri	
Kimyasal	Fotokimyasal
<ul style="list-style-type: none"> • O_3/OH^{\cdot} • O_3/H_2O_2 • O_3/Mn^{2+} • $O_3/Fe(II)$ • Fenton Prosesi • Sonikasyon/H_2O_2, US/O_3 • Elektro-Fenton • Islak Su Oksidasyonu • Süperkritik Su Oksidasyonu 	<ul style="list-style-type: none"> • Vakum UV (VUV) fotolizi • UV-C/Oksidasyon Prosesleri • Foto-Fenton Prosesleri • Yarı iletkenliklerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları

Çizelge 3.2 İleri oksidasyon proseslerinin avantajları ve dezavantajları

İleri Oksidasyon Prosesleri	
Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none"> • Arıtma süresinin kısa olması • KOİ < 1000mg/L olduğu durumlarda çok etkili olması • Kompakt reaktörlerde gerçekleştirilmeleri • Uygulama sırasında hava emisyonlarının olmaması • Farklı moleküler yapıda organik ve inorganik birçok kirletici için etkili olması • Fenton oksidasyonu dışındaki proseslerde çamur oluşmaması • Atıksuların toksisitelerini azaltıp, biyolojik arıtılabilirliğini artırması 	<ul style="list-style-type: none"> • Oksidanın seçici olmayışı ve oksitlenebilen tüm maddelerle reaksiyona girmesi • pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, oksidan konsantrasyonu gibi reaksiyon koşullarının hassas olması • Elektrik enerjisi ve pahalı oksidanlar ile işletim maliyetlerinin yüksek olması

İleri oksidasyon prosesleri, kuvvetli ve bu nedenle az seçici, elektrofilik karakterli oksidanlar olan serbest radikallerin üretimi ve kullanımını gerektirir (Carey 1992; Legrini ve diğ. 1993). Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri Çizelge 3.3'de verilmektedir.

Çizelge 3.3. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (EPA 1998).

Oksidan	Oksidasyon potansiyeli (eV)
H ₂ O ₂	1.8
O ₂	1.2
O ₃	2.1
MnO ₄ ⁻	1.7
Cr ₂ O ₇ ²⁻	1.6
S ₂ O ₈ ²⁻	2.0
HO [*]	2.8*
SO ₄ [*]	2.6**
HO ₂ [*]	1.9
Cl ₂	1.4
O(¹ D)	2.42

*bazı kaynaklara göre 3.2 eV.

**bazı kaynaklara göre 2.4 eV

3.1. Ozonlama

Ozon 1781 yılında içinden elektrik kıvılcımları geçirilen havada oluşan koku nedeniyle Van Merum tarafından fark edilmiş daha sonra 1840 yılında C.F.Schöenbein tarafından yeniden keşfedilerek ozon adı verilmiştir. Marignac, Becquerel ve Fremy tarafından incelenerek yapısı ve Soret'in yaptığı araştırmalar sonucu da formülü bulunmuştur.

Ozon ticari anlamda ilk defa içme sularının dezenfeksiyonunda kullanılmıştır. Atıksu arıtımında ozonun yaygın olarak kullanılması 1970'li yıllarda ilk olarak ABD'de olmuştur (Robson ve Rice 1991). Daha sonraki yıllarda ozonun kullanım alanları bir hayli artmış ve yüzeysel sulardan renk ve bulanıklık giderimi, koagülasyona yardımcı olarak, mikrokirleticilerin (pestisitler ve fenolik bileşikler) giderilmesinde, dezenfeksiyon yan ürünlerinin ve uçucu organik karbonların kontrolünde, özellikle tekstil ve kağıt endüstrilerinde renk giderim amaçlı ve biyolojik arıtmaya yardımcı olarak kullanılmaya başlanmıştır.

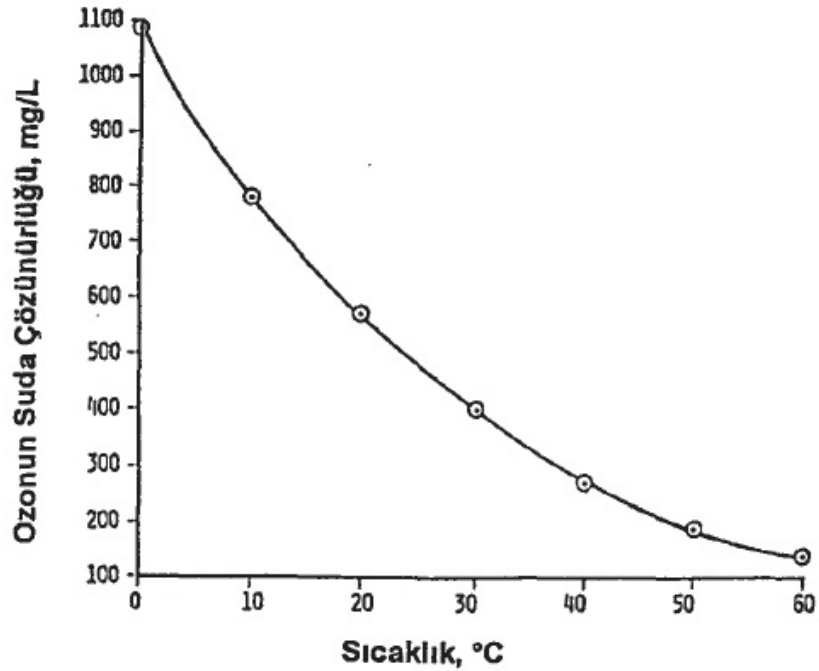
3.1.1. Ozon kimyası

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan ve oksijenin bir allotropu olan ozon (O₃), kararlı olamayan bir tabiata sahiptir. Sıvı veya gaz ortamında bulunan ozon oksijene dönüşme eğilimindedir. Isının artışı bozunma ivmesini artırır. Sıcaklık 270°C civarına çıkarıldığında bu dönüşüm anında olur. Nem, gümüş, platin, mangan dioksit, sodyum

hidroksit, sodyum bikarbonat, brom, klor, azot pantaoksit vb maddeler dekompozisyon olayında katalizör etkisi yaparlar. Ozon ayrıca fotokimyasal reaksiyonlarla da bozunur. Ozonun yoğunluğu oksijenin 1.5 katı ve suda çözünürlüğü şartlara bağlı olarak 10 kat daha fazladır (Evans 1972).

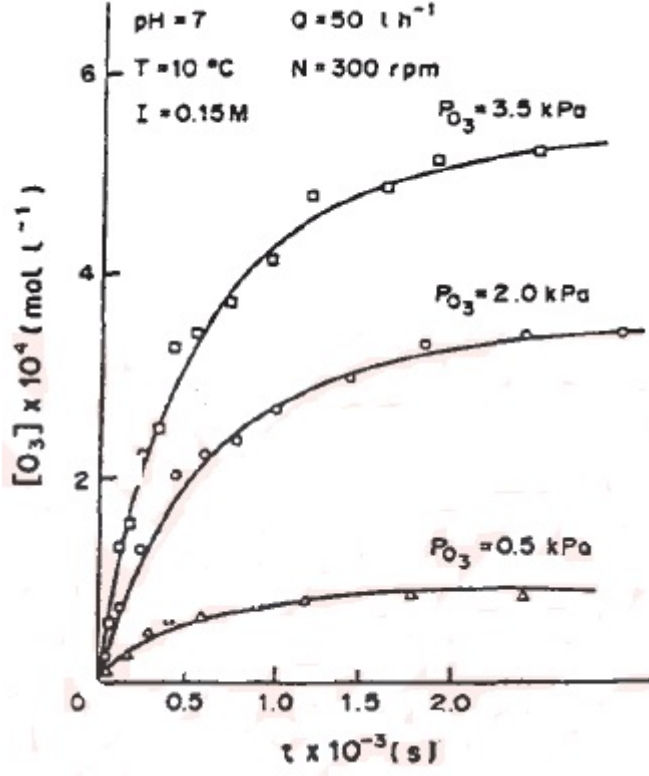
Ozonun kimyasal reaksiyonları moleküler yapısıyla yakından ilgilidir. Ozonun oksijen atomlarından birisi kolayca ayrılabilir ve ayrılan oksijen atomu kararlı halde değildir, yani başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimindedir. Hemen hemen bütün organik maddelerle reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidandır. Ozon bu güçlü oksitleme kabiliyetini sıvı çözeltilerde de muhafaza eder. Ozonun sularda oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır.

Ozonun suda çözünürlüğü: Ozonun suda çözünürlüğü oksijene göre çok daha fazladır. Ancak, çözünürlük Henry kanununa göre kısmi basınca bağlı olduğundan, normal sıcaklık ve basınç altında litrede birkaç mg'dan daha fazla konsantrasyon elde etmek zordur. Ozonun teorik olarak suda 20°C'de çözünürlüğü 570 mg/L'dir. Çözünürlük diğer gazlarda olduğu gibi artan sıcaklıkla düşer. Şekil 3.2, ozonun teorik olarak 1 atmosfer kısmi basınç altında saf suda çözünürlüğünü sıcaklığa bağlı olarak göstermektedir.



Şekil 3.1. 1 Atmosfer Kısmi Basınç Altında Ozonun Saf Suda Çözünürlüğü

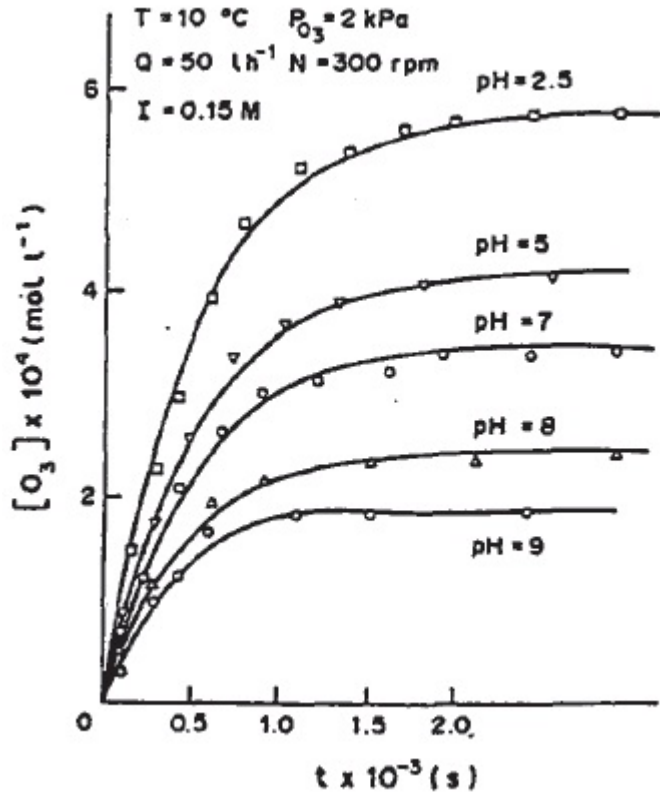
Henry kanununa göre, sabir bir sıcaklıkta, hacmi belli olan bir suda çözünen ozon kütlesi ozonun su üzerindeki kısmi basıncıyla orantılıdır.



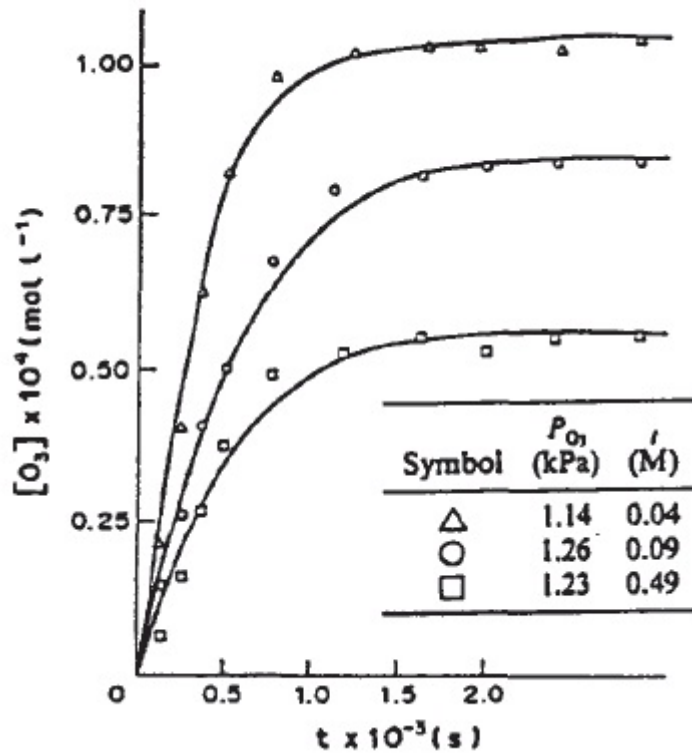
Şekil 3.2. Ozonun Suda Çözünürlüğüne Kısmi Basıncın Etkisi (Sotelo 1989)

Ozonun suda çözünürlüğündeki en önemli parametrelerden birisi, suyun sıcaklığıdır. Diğer gazlarda olduğu gibi, suyun sıcaklığı arttıkça suda çözünen ozon konsantrasyonu düşmektedir (Sotelo 1989; EPA 1986).

pH ve iyonik kuvvet ozonun suda çözünürlüğünü etkileyen diğer iki parametredir. pH arttıkça suda çözünen ozon konsantrasyonu azalmaktadır, çünkü ortamdaki hidroksil iyonları ozonun bozunmasına sebep olmaktadır. Sıcaklık ve pH'da olduğu gibi, iyonik kuvvet arttıkça ozonun sudaki çözünürlüğü azalmaktadır.



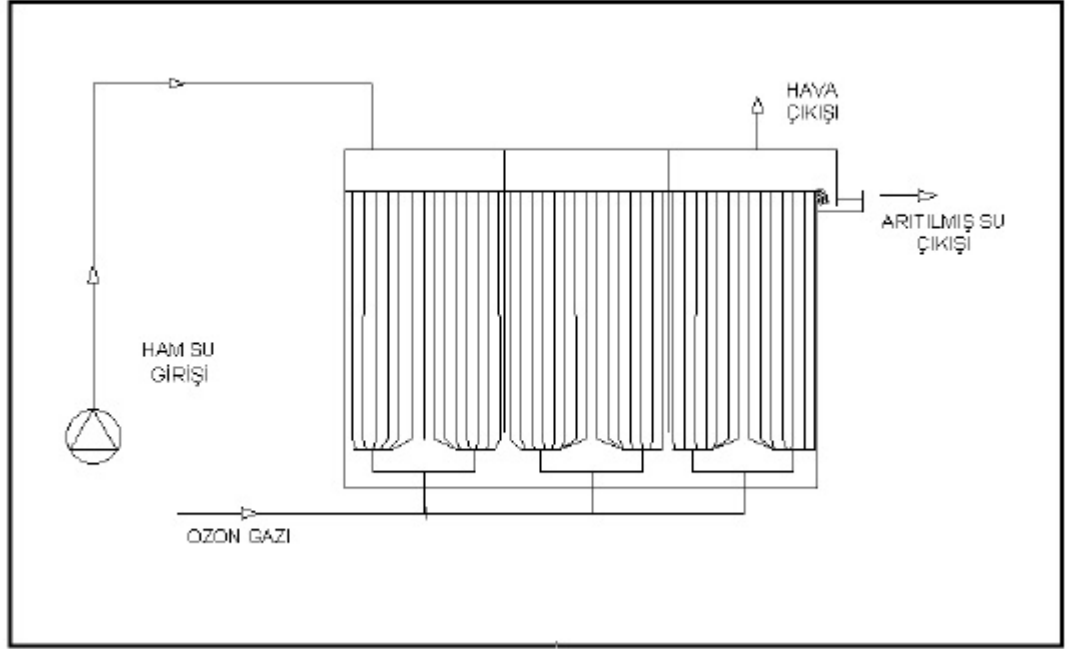
Şekil 3.3. pH'nin Ozonun Suda Çözünürlüğüne Etkisi (Sotelo 1989)



Şekil 3.4. Ozonun Suda Çözünürlüğüne İyonik Kuvvetin Etkisi (Sotelo 1989)

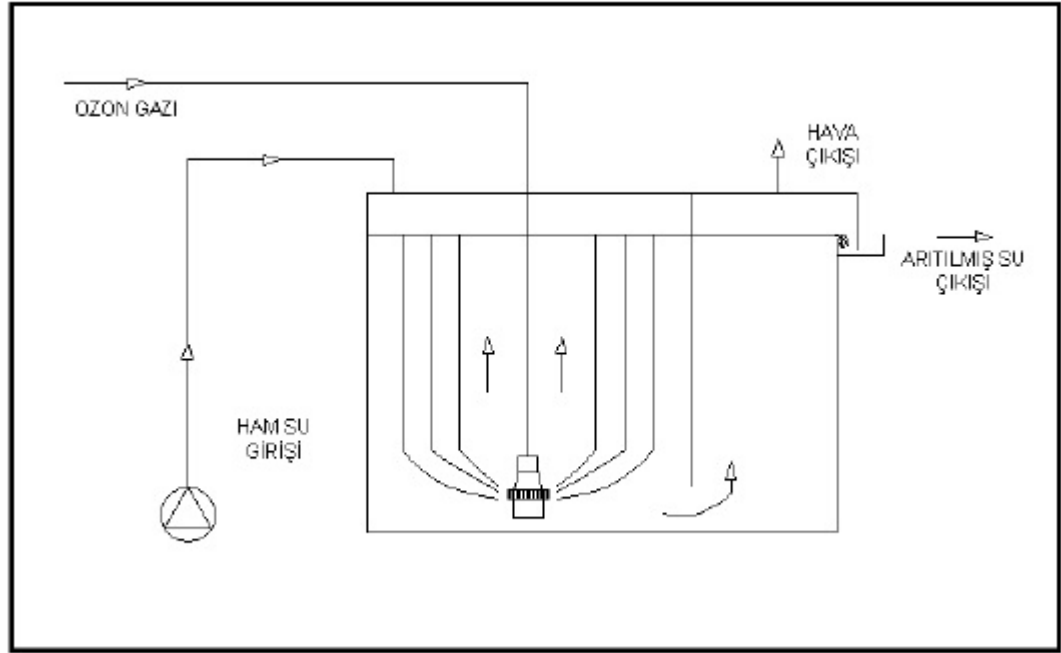
Ozonun suda çözünürlüğünü etkileyen bir diğer parametre, ozonun suya transfer şekli ile ozonun suyla olan temasını sağlayan karıştırma şeklidir. Ozon-hava veya ozon-oksijen karışımının suya transferi ince kabarcıklar sağlanarak olursa ozonun sudaki çözünme derecesi de artmaktadır veya su gaz karışımının iyi bir şekilde yapılması da aynı etkiyi sağlamaktadır (Sotelo 1989; Marinas ve diğ. 1993). Ozon difüzyonu uygulama yöntemleri aşağıda verilmiştir.

Yukarı akış difüzyonu: Yukarı akış difüzyonu yönteminde, ozon difüzyonu difüzörler yardımıyla yukarı doğru yapılmaktadır. Su perdeler yardımıyla karıştırılmaktadır.



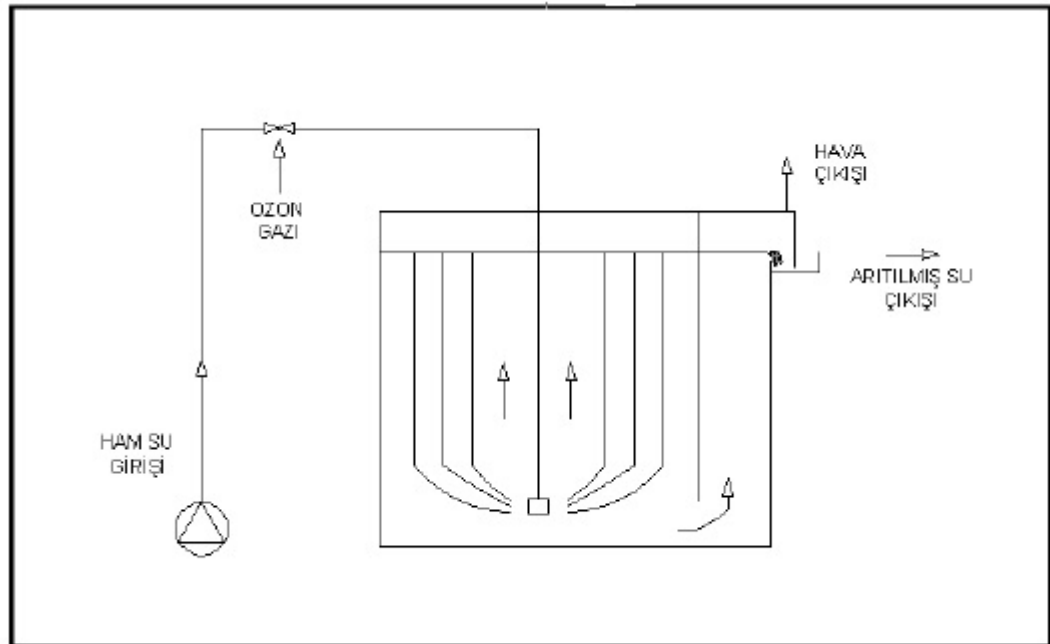
Şekil 3.5. Yukarı Akış Difüzyonu

Türbin karıştırma: Bu yöntemde ozon türbin karıştırıcılar ile suya temas ettirilmektedir.



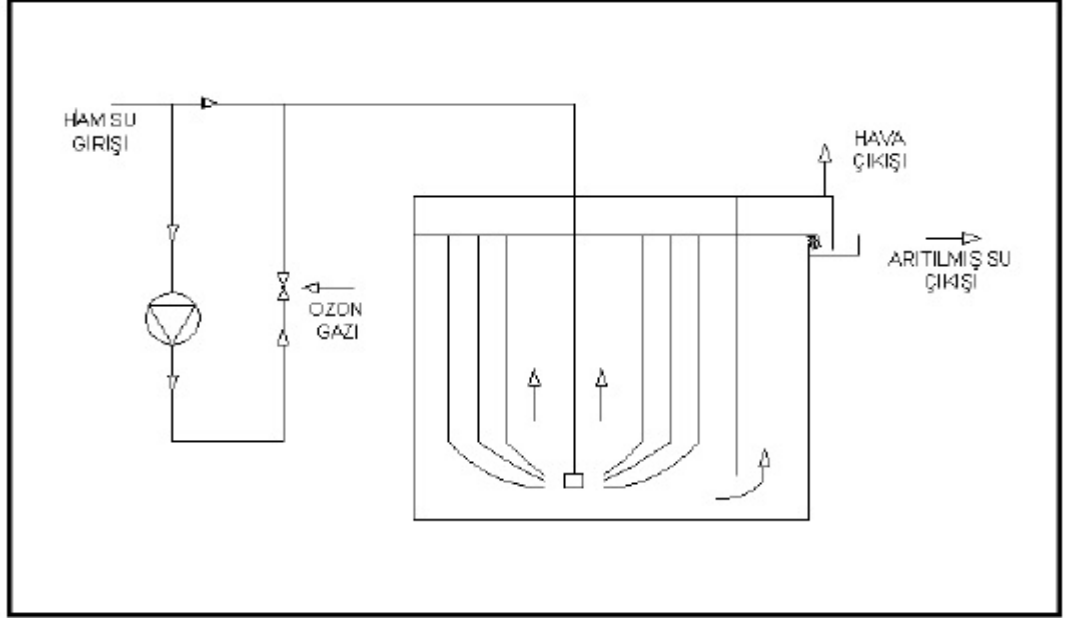
Şekil 3.6. Türbin Karıştırma

Enjeksiyon: Ham su pompayla basıçlandırılır. Hat üzerine monte edilen enjektör yardımıyla ozon gazı; enjektörde oluşan vakumla suya karışır.



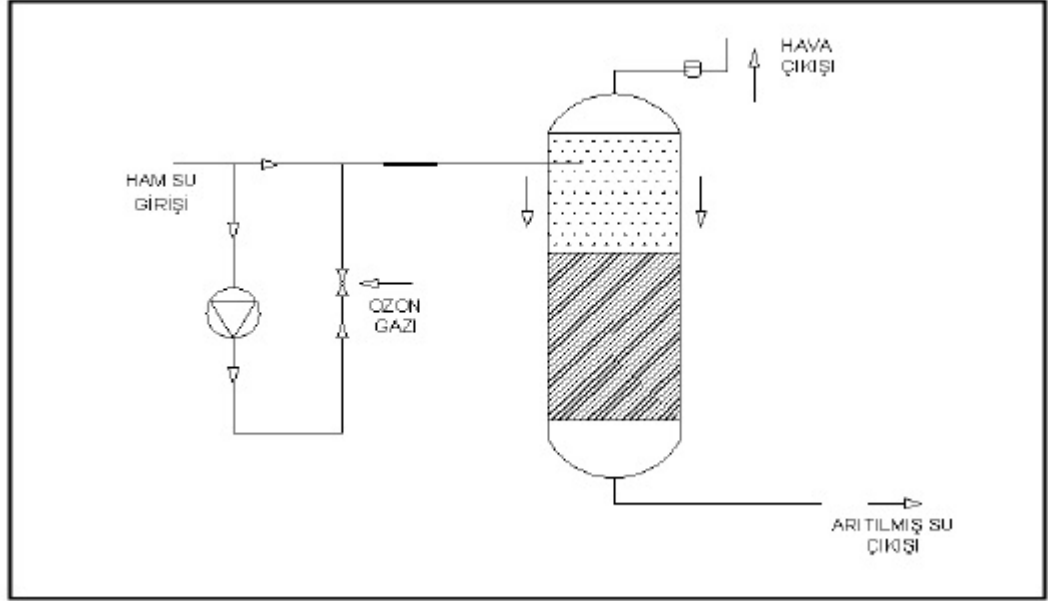
Şekil 3.7. Enjeksiyon Metodu

Kısmi enjeksiyon: Toplam enjeksiyon yöntemine benzer, farkı ise ham su boru hattında by-pass edildikten sonra pompadan geçirilmekte ve enjektör aracılığıyla ozonla karıştırılarak temas tankına iletilmektedir.



Şekil 3.8. Kısmi Enjeksiyon

Basınçlı enjeksiyon: Kısmi enjeksiyon yöntemine benzemekle birlikte basınçlı bir filtre kabında uygulanması noktasında farklılık göstermektedir.



Şekil 3.9. Basınçlı Enjeksiyon

3.1.2. Ozon üretimi

Ozonun kararsız bir madde olması nedeniyle taşınması ve depolanması mümkün olmamaktadır. Bu yüzden ozonun kullanılacağı yerde ve anda üretilmesi gerekmektedir. Ozon üretiminde en çok kullanılan yöntemler; elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleri ve elektrolitik ozon jeneratörleridir. Bunlardan en çok kullanılan yöntem olan elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleridir. Bunların çalışma prensibi; yüksek konsantrasyon ve miktarda ozon üretimi için, kuvvetli bir elektriksel alandan oksijence zengin bir gaz geçirilerek gerçekleştirilir. Yoğun enerji nedeniyle bazı oksijen molekülleri parçalanır ve oluşan oksijen atomları diğer oksijen molekülleriyle birleşerek 3 oksijen atomlu ozon molekülünü oluşturur. Ozon üretim prosesinde ısı açığa çıkmakta ve jeneratör ısınmaktadır. Bu nedenle ozon jeneratörleri uygun özellikte soğutma suyu ile sürekli soğutulmalıdır. Elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörlerinde ozon, 200-650 Hz orta frekans değerinde ve 8.500-10.000 V yüksek voltaj değerinde üretilir. Bir jeneratör birkaç bin paralel elektrottan oluşabilir. Ozon üretimi için kullanılan besleme gazlarını üç grupta toplayabiliriz. Bunlar; kuru hava, PSA oksijeni ve sıvılaştırılmış saf oksijendir. Kuru hava, hacimsel olarak %21 oranında oksijen içerir. Hava ozon jeneratörüne beslenmeden önce filtrelendir ve tamamen kurutulmuş olarak verilir. PSA oksijeni; azotu alınmış kuru hava olarak tanımlanabilir. PSA sistemi çıkışında >%90 oranında oksijen içeren PSA

oksijeni elde edilir. Sıvılaştırılmış oksijen, özel tekniklerle yüksek saflıkta sınıai gazlardan oksijen temin edilebilir.

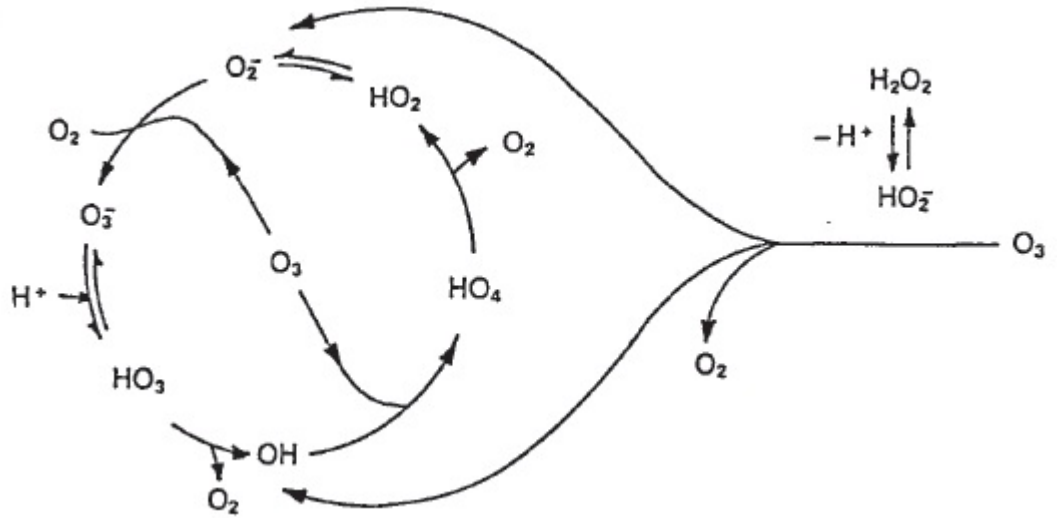
3.1.3. Ozonun bozunması

Suda çözünen ozonun stabilitesi, pH, ultraviyole (UV), ozon konsantrasyonu, iyonik kuvvet ve ortamdaki radikal süpürücülerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir (Tomiyaso ve diğ. 1985). Ozonun bozunması, hidroksil iyonlarının başlattığı zincir reaksiyonların bir sonucudur (Hoigne ve Bader 1985). Halojenler ozonun bozunmasında birer katalizör gibi davranırlar (Horvath ve diğ. 1985).

Ozonun bozunmasına etki eden faktörler:

pH'in etkisi: Ozon, su ve hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini (OH^\cdot) oluşturur. Hidroksil radikali devamlı olarak ozonla reaksiyona girerek ozon dekompozisyon hızını artırır, yani artan pH ile ozon dekompozisyon hızı artar (Peleg 1976).

Hidrojen peroksit etkisi: Ozonun bozunmasına etki eden bir diğeri parametre de ortamda hidrojen peroksit (H_2O_2) bulunmasıdır. Zayıf bir asit olan hidrojen peroksit suda kısmi olarak çözünerek hidroperoksit iyonuna (HO_2^-) dönüşür. Hidrojen peroksit iyonları ozonla yavaş reaksiyon verirleri ancak hidroperoksit iyonu oldukça reaktiftir. Ozonun hidrojen peroksit ile dekompozisyon hızı, artan pH ile artar.



Şekil 3.10. Ozonun Hidrojen Peroksitle Bozunma Mekanizması (Langlais 1991)

UV etkisi: Hem gaz fazda hem de sıvı fazda, ozon UV radyasyonunu absorbe eder. Absorbsiyon en fazla 253.7 nm'de meydana gelir. Ultraviyole ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması üç yolla olabilir;

1. Hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girerek,
2. Ultraviyole ışığı ile fotoliz,
3. 1. ve 2. yolla meydana gelen hidroksil radikali ile reaksiyonundan.

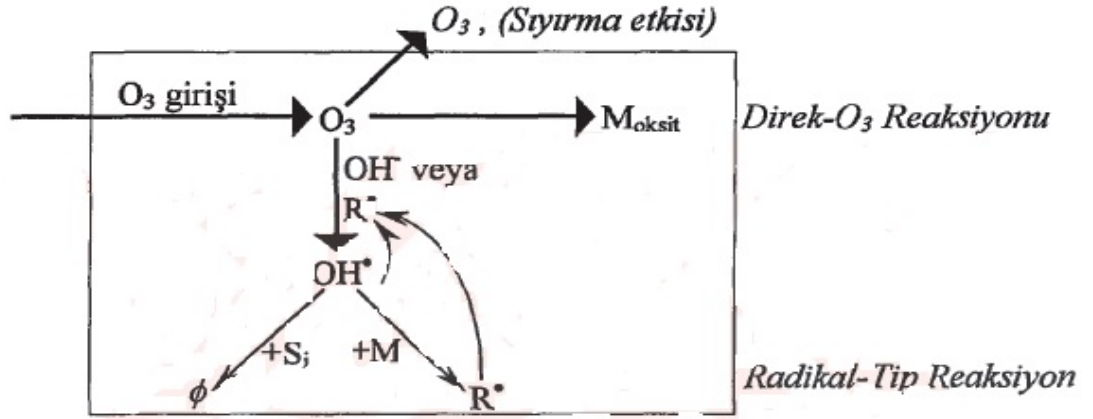
UV, pH'ya bağlı olarak ozon tüketim hızını azaltıp arttırmaktadır. Suyun pH'ı arttıkça UV'nin etkisi azalmaktadır. Asidik şartlarda ozonun bozunmasına esas katkı UV fotolizidir, çünkü pH 2'de UV ışığı olmadan ozonun bozunması minimum seviyededir. Bazik şartlardaki çözeltilerde ozonun bozunması ise hidroksil iyonu katkısıyla olmaktadır. UV ışığının yoğunluğunun artırılması da ozon bozunma hızını arttırmaktadır.

Diğer parametreler: Ozonun suda bozunmasına etki eden bir diğer önemli parametre suyun sıcaklığıdır. Suyun sıcaklığı arttıkça ozonun bozunma hızı da artar, bu artış logaritmiktir. Çözeltinin iyonik kuvveti de ozon bozunmasını etkilemektedir.

3.1.4. Ozon reaktivitesi

Suda ozon tarafından başlatılan oksidasyon reaksiyonları oldukça karmaşıktır. Ozonun sadece bir kısmı sudaki çözünmüş maddelerle reaksiyona girer, diğer kısım reaksiyona girmeden bozunur. Ozonun sudaki çözünmüş organik veya inorganik maddelerle olan reaksiyonları genel olarak iki yolla olur;

- Ozon moleküllerinin direk reaksiyonu,
- Ozonun bozunması sonucu ortaya çıkan ve oksidasyon potansiyeli ozondan daha büyük olan OH[•] gibi serbest radikal reaksiyonu.

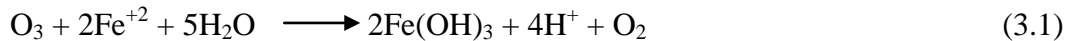


Şekil 3.11. Ozonun Reaksiyon Yolları, M=Çözünmüş Madde, M_{okisit}=Oksitlenen Çözünmüş Madde, S_i=Serbest Radikal Süpürücüleri, Ø=Ozonun Bozunmasına Katalizör Olmayan Ürünler, R=Ozonun Bozunmasına Katalizör Olan Serbest Radikal (Hoigne ve Bader 1983)

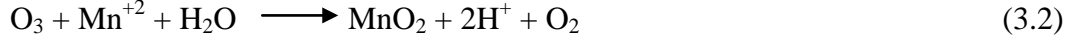
Ozonun direk reaksiyonunun olabilmesi için moleküler ozonun olması gerekmektedir. Bu tip reaksiyon oldukça seçici ve serbest hidroksil radikalının reaksiyonuna göre oldukça yavaştır. Serbest radikal reaksiyonlarının olabilmesi için ozonun bozunması ve organik maddelerle çok hızlı bir reaksiyon veren bir ara ürün olan ve reaksiyonlarında seçici olamayan hidroksil radikalının meydana gelmesi gerekir (Aieta ve diğer. 1988).

Ozonun inorganik bileşiklerle olan reaksiyonları: Demir, mangan, sülfid, nitrit, siyanür ve amonyum iyonları gibi su ve atıksuda sık rastlanan çözümlü inorganik maddeler ozonla hızlı reaksiyonlar verirler.

Demir: Demir suda esas olarak Fe⁺² iyonu ve organik ve inorganik kompleksler ile bağlı halde bulunur. Kimyasal oksidasyon ile Fe⁺³'e oksitlenen ve Fe(OH)₃ olarak çöken demir, yumaklaştırma-çökeltme ve filtrasyon gibi proseslerle sudan ayrılır. Fe⁺²'nin ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



Mangan: Mangan sularda başlıca Mn⁺² iyonu olarak çözümlü halde bulunur. Oksidasyon sonrası Mn⁺⁴'e dönüşerek çökebilir hale gelir. Mn⁺²'nin ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



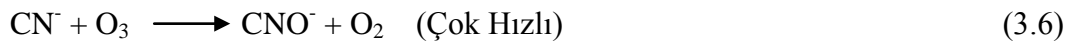
Sülfür: Sülfür bileşikleri, çeşitli reaksiyonlar sonucunda oluşturdukları tat, koku, toksisite ve korozyon gibi problemler sebebiyle önemli bir çevre kirleticisi durumundadırlar. Sıcak yer altı suları genellikle sülfür içerirler. Atıksularda ise ya inorganik ve organik SO_4^{-2} ya da direk olarak endüstriyel proseslerden gelen sülfür bileşikleri halinde bulunurlar. Petrokimya, deri , kağıt ve tekstil endüstrileri önemli ölçüde sülfür içeren atıksuları olan endüstrilerdir (Tünay 1996). Sülfür iyonu ozonla aşağıdaki reaksiyonları vererek, önce sülfid daha sonra da sülfata dönüşür.



Amonyak: Amonyak, nitrit ve nitrat gibi inorganik azot bileşiklerine içme sularında ve evsel ve endüstriyel atıksularda sıklıkla rastlanır (Metcalf ve Eddy 1991). Amonyakın ozonla oksidasyon hızı oldukça yavaştır ve reaksiyon hızı pH'a bağlı olarak değişir. pH arttıkça amonyak giderme verimi de artar. Amonyakın ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



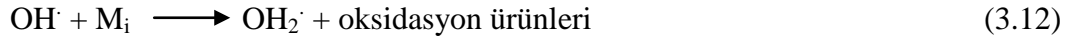
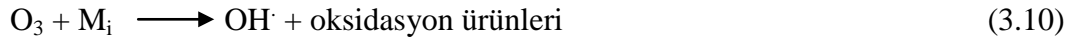
Siyanür: Ozon toksik olan siyanür iyonlarını tamamen oksitleyerek daha az toksik olan siyanat iyonlarına çevirir. Hidrojen siyanür (HCN/CN^-) çözünmediği zaman ozonla reaksiyon vermez, çözünürlüğü arttıkça reaksiyon hızı da artar. Siyanürün ozonla olan oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



Ozonun organik bileşiklerle olan reaksiyonları: Su ve atıksularda bulunan kirleticilerin büyük bir kısmı organik çözülmüş kirleticilerden oluşmaktadır. Bunlar, tabii organik maddeler (amino asitler, fulvik asitler ve karbonhidratlar) ve dönüştürülmemiş

(untransformed) mikrokirleticilerden (aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, klorlu çözeltiler, fenoller ve polifenoller, pestisitleri yüzey aktif maddeler vb) oluşmaktadır (Langlais ve diğ. 1991).

Çeşitli organik kirleticilerin ozonla olan reaksiyonları çok sayıda araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Temel olarak bütün organik bileşikler termodinamik olarak son ürünlere kadar okside edilebilirler. Ancak bazı organiklerin oksidasyon hızı çok düşüktür. Oksidasyon, molekül ozon aktivitesi, radikal oluşumu veya her ikisinin bir arada olduğu reaksiyonlarla olur. Bu reaksiyonlar;



3.1.5. Ozonun uygulama alanları

Günümüzde ozon, su ve atıksu arıtımı başta olmak üzere çevre mühendisliğinin hemen her alanında kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanları aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

İçme suyu arıtımında;

- Tat, koku ve renk giderimi
- Dezenfeksiyon
- Sterilizasyon
- Organik maddelerin oksidasyonu
- Alg giderimi
- Toksik maddelerin giderimi
- Mikrokirleticilerin oksidasyonu
- Demir, mangan ve diğer ağır metallerin giderimi

Atıksu arıtımında;

- KOI ve BOI giderimi
- Biyolojik arıtılabilirliğin artırılması (ön arıtma)
- Renk giderimi

- Koku giderimi
- Uçucu organik maddelerin oksitlenmesi
- Organik ve inorganik maddelerin dekompozisyonu veya giderilmesi
- Çözünmüş oksijenin artırılması
- Bulanıklığın azaltılması
- Arıtma tesisi çıkış sularının dezenfeksiyonu
- Biyolojik çamur organiklerinin kısmi veya tamamen oksitlenmesi
- Biyolojik çamurun kısmi oksidasyon ile substrat olarak geri devredilmesi
- Çökeltmeyi önleyici mikroorganizmaların (filamentous) giderilmesi

Çok geniş bir uygulama sahası olan ozonun diğer oksidantlara olan avantajlarının yanında dezavantajları da vardır. Bunlar;

Avantajları;

- Ozon, su ve atıksu arıtımında kullanılan diğer oksidantlara oranla çok kuvvetli bir oksidandır.
- Dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre daha iyi ve hızlıdır. Tek kademe ozonlama ile iki kademe klorlamadan daha iyi dezenfeksiyon etkisi elde etmek mümkündür. Dezenfeksiyon sırasında klor gibi suyun pH'nda ve NH₃ mevcudiyetinden etkilenmez. Ozona dayanıklı bir mikroorganizma olmadığı için suda bakiye ozon tam bir dezenfeksiyonun ispatıdır.
- Kısa reaksiyon süresinden dolayı, temas tankı hacmi (yer ihtiyacı) küçüktür.
- Çoğu organik ve inorganik bileşikler ozonlama ile suda daha zararsız bileşiklere dönüştürülebilir. Bu ürünler biyolojik ve kimyasal proseslerle kolayca bertaraf edilebilir.
- Ozon, klorun reaksiyona girmediği veya giremediği, suya renk, tat, koku veren maddeler demir, mangan, siyanür, fenol, pestisitler ve endüstriden kaynaklanan ve ayrışması zor olan maddelerle kolayca reaksiyona girebilir.
- Ozonla oksidasyon, klorlama sonucu ortaya çıkan klorlu hidrokarbonlar, kloraminler ve klorofenoller gibi suya toksik veya zararlı ürünler vermez.

- Ozon koloidal bulanıklığın giderilmesinde de kullanılır ve flokülant ihtiyacını azaltır (Jekel 1994; Edwars ve diğ. 1994).
- Arıtma tesislerinde alg büyümesinin kontrolünde kullanılır. Havuz ve filtrelerdeki alg büyümesi ön ozonlama ile kontrol edilebilir.
- Arıtma sırasında ozonlama ile su veya atıksuya herhangi bir hacim ilavesi söz konusu değildir.
- Ozon gerektiği zaman ve yerinde üretildiğinden herhangi bir kimyasal depolanması söz konusu değildir.
- Ozon çok çabul olarak oksijene indirgenir ve arıtılmış su veya atıksuyun oksijen konsantrasyonu artar, bundan dolayı bakiye ozonu uzaklaştırmak gerekmez.

Dezavantajları;

- Çok iyi bir dezenfektan olan ozon kararlı olmadığı için hızlı bir şekilde oksijene bozunma eğilimindedir. İçme suyu dezenfeksiyonunda ozon, suda bakiye bırakmadığı için son klorlamaya ihtiyaç gösterir.
- Ozon direk reaksiyonlarında seçici olduğu için bazı organiklerin giderilmesi için çok uzun süreler ve konsantrasyonlara ihtiyaç gösterir.
- Ozon direk olarak halojenli bileşikler üretmez, ancak ortamda brom iyonları varsa bromlu organik bileşikler üretir.
- Ozon tek başına bir arıtma prosesi değildir. Arıtma proseslerinde ancak bir adım olarak kullanılabilir.
- Ozon, diğer bazı oksidasyon proseslerine göre pahalı bir sistemdir. Ozonatör ve temas tanklarının ilk yatırım maliyetleri ve ozonlama prosesinin işletme maliyeti yüksektir.

3.2. Sülfat Radikali İleri Oksidasyon Prosesleri

Sülfat radikali ($SO_4^{\cdot-}$), termal aktivasyon, persülfatın ve PMS'nin geçiş metalleriyle (kobalt, Co^{2+} ; demir(II), Fe^{2+} vb.) aktivasyonu veya yüksek quantum verimiyle persülfatın ve PMS'nin fotolizi ile üretilebilmektedir (Huang ve diğ. 2005; Johnson ve diğ. 2008; Liang ve Bruell 2008; Mora ve diğ. 2009; Chitose ve diğ. 1999; Anipsitakis ve Dionysiou 2004; Liang ve diğ. 2009). Termal aktivasyon ile persülfat kullanılarak, $SO_4^{\cdot-}$ üretimi organik kirleticiyi içeren sulu çözeltinin ısıtılması ile

gerçekleştirilmektedir. Fakat bu uygulama prosesin maliyetini artırmakta ve mühendislik açısından da bir çok zorluğa sebep olmaktadır. Fotoliz ve geçiş metalleri ile aktivasyon uygulamaları ise son yıllarda araştırılmaya ve uygulanmaya başlanmış $SO_4^{\cdot-}$ üretim prosesleri arasında yer almaktadır.

HO^{\cdot} 'ne alternatif olarak, organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyon verebilen, sülfat radikali ($SO_4^{\cdot-}$), gibi yüksek oksitleyici özelliği olan başka radikallerin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır (Goldstein ve diğ. 1994; Anipsitakis ve Dionysiou 2003; De Laat ve Le 2005; Anipsitakis ve diğ. 2006). $SO_4^{\cdot-}$ radikali oksidasyon potansiyeli oldukça yüksek olan (Hidrojen elektroduna karşı $OP = 2.43$ V) çok kuvvetli bir oksidandır (Stanbury 1989). Bu radikalin tanımlanması optik absorpsiyon spektrofotometresi ile, 440–450 nm dalga boylarındaki maksimum absorbanla ve $460-1600M^{-1}cm^{-1}$ arasında değişen molar ekstinksiyon katsayılarıyla gerçekleştirilmiştir (Dogliotti ve Hayon 1967; Chawla ve Fessenden 1975; McElroy ve Waygood 1990; Clarke ve diğ. 2008). $SO_4^{\cdot-}$ 'nin yarı ömrü HO^{\cdot} 'ne göre daha uzundur yani bir başka ifade ile HO^{\cdot} , hidrojen-atom ayrılması reaksiyonu ile birlikte aynı zamanda elektron transfer reaksiyonlarına katılırken, $SO_4^{\cdot-}$ sadece elektron transfer reaksiyonlarına katılmakta ve bu da $SO_4^{\cdot-}$ radikalinin yarı ömrünü HO^{\cdot} 'ne göre daha uzun olmasına sebep olmaktadır (De Laat ve Le 2005; Anipsitakis ve diğ. 2006). Aynı zamanda literatürde $SO_4^{\cdot-}$ radikalinin yüksek reaktivitesinin, bunların redoks partneri olan bisülfat/sülfat iyonlarının ayrılan grup olma yetilerinden kaynaklanabileceği belirtilmektedir (Dogliotti ve Hayon 1977).

3.2.1. Peroksimonosülfat (PMS)

Peroksimonosülfat (okson, $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$) genelde literatürde $HOOSO_3^-$ olarak kısaltılmaktadır ve H_2O_2 'nin ($HOOH$) mono- SO_3^- ile substitüye edilmiş formu olarak kabul edilmektedir. PMS'nin UV ışığı ile aktive edilmesi ile bir $SO_4^{\cdot-}$ ve HO^{\cdot} oluşmaktadır. Bu iki radikalın aynı anda oluşumu $H_2O_2/UV-C$ ve persülfat ($S_2O_8^{2-}$)/UV-C proseslerinin oksidasyon potansiyelini tek bir proste birleştirmektedir (Denklem 3.14 – 3.17) (Huang ve Huang 2009a; Anipsitakis ve Dionysiou 2004; Dogliotti ve Hayon 1967; Hayon ve diğ. 1972). PMS'nin sulu çözeltilerde bozunması $SO_4^{\cdot-}$ ve HO^{\cdot} 'ın oluşumu için en önemli adımdır (Liang ve diğ. 2008; Ebersson 1987). Bununla birlikte $SO_4^{\cdot-}$ su ile reaksiyona girerek daha fazla HO^{\cdot} oluşumunu sağlamaktadır (Denklem 3.17)

(Peyton 1993; Hayon ve diğ. 1972). Ancak bu reaksiyonun hız sabiti oldukça düşüktür ($k < 60 \text{ l/M s}$) ve $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 'nin tüketimine sebep olmamaktadır.

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 'nin tüketildiği asıl reaksiyonlar organik maddelerle girdiği oksidasyon reaksiyonlarıdır. PMS'nin UV ışığı ile aktive edilmesinin (254 nm) yanı sıra ısıl indüksiyon da $\text{SO}_4^{\cdot-}$ oluşumunu artırmaktadır (Anipsitakis ve Dionysiou 2004; Dogliotti ve Hayon 1967; Hayon ve diğ. 1972; Huang ve Huang 2009).



3.2.2. Persülfat (PS)

Organik kirleticilerin arıtımında, sudaki yüksek çözünürlüğü, yüksek stabilitesi, düşük maliyeti ve tehlikesiz son ürünlerin oluşumu, persülfatın $\text{SO}_4^{\cdot-}$ üretim proseslerinde kullanımını öne çıkarmaktadır. Persülfat genelde, amonyum, sodyum veya potasyum ile birleşmiş bir tuz olarak bulunmaktadır. Persülfat tuzları suda çözündüğünde, kuvvetli bir oksidan olan persülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) anyonuna dönüşmektedir. Persülfat anyonu yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olmakla beraber kinetik olarak diğer oksidantlara göre organik maddelerle daha yavaş reaksiyona girmektedir (Criquet ve Vel Leitner 2009).

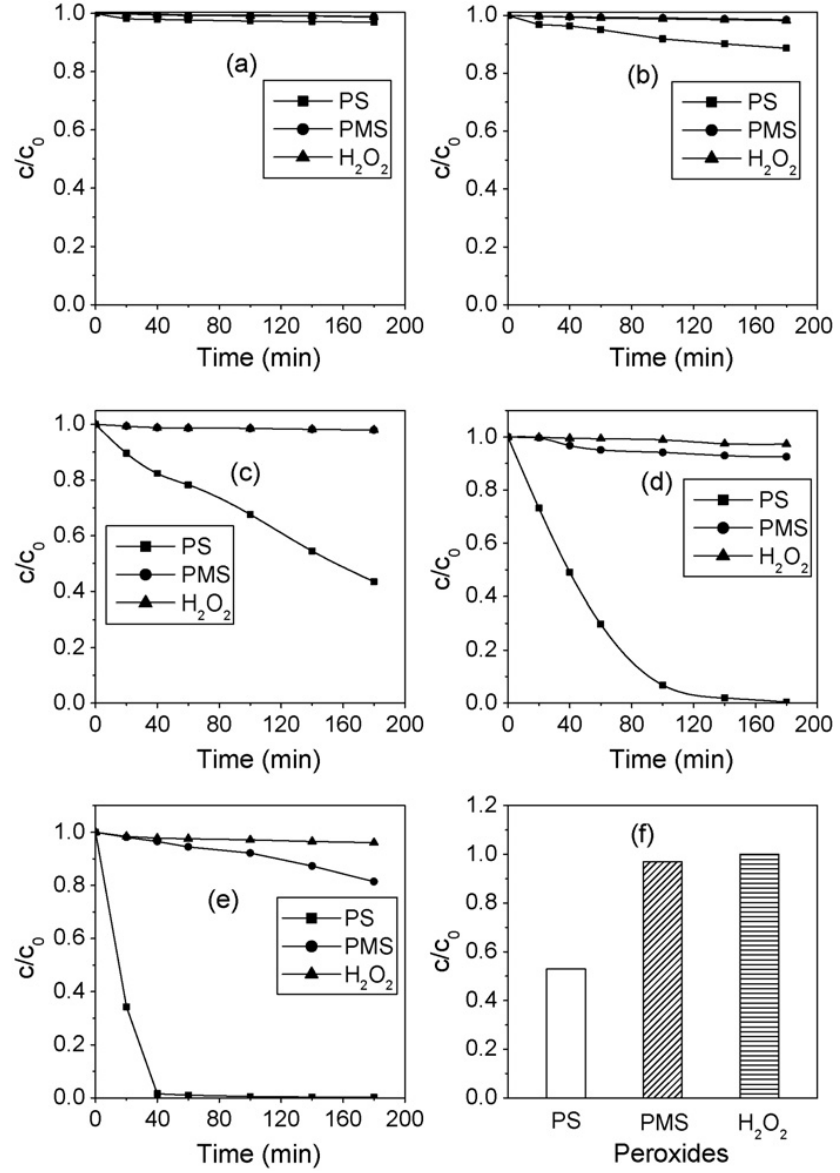


Persülfat anyonları ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), kuvvetli bir oksidan olan serbest $\text{SO}_4^{\cdot-}$ üretmek için, termal olarak, fotolitik olarak veya geçiş metal iyonlarıyla aktif hale getirilebilmektedirler.

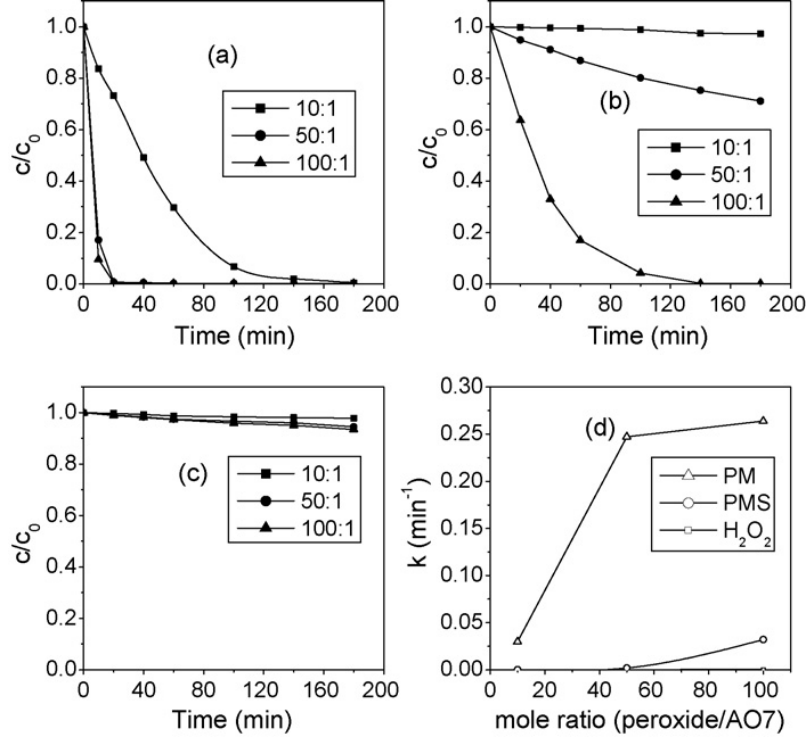
3.2.3. Sülfat radikali ileri oksidasyon prosesleri aktivasyonları

Sıcaklık aktivasyonu: S, Yang ve diğer (2010) tarafından yapılan çalışmada 25, 50, 60, 70 ve 80°C sıcaklıklarında PS, PMS ve H₂O₂'nin aktivasyonu araştırılmıştır. Ortam sıcaklığında (yani 25°C) organik maddelerle peroksitlerin reaksiyon hızı çok yavaştır. Şekil 3.12 (b) ve (e)' de yer alan sonuçlara göre; (1) H₂O₂ 80°C gibi yüksek sıcaklıklara eşit sıcaklıklarda güçlükle AO7'yi bozmaktadır. (2) 70°C veya aşağısındaki sıcaklıklarda ya da daha düşük sıcaklıklarda PMS AO7' yi bozamaz fakat yüksek sıcaklık altında (80°C) 3 saat sonra AO7' nin 18.37 bozunduğu gözlenmiştir. (3) AO7 sıcaklık 50°C' den daha yüksek olduğu zaman PS tarafından bozundurulmuştur. (4) PS tarafından AO7' nin bozunma hızı sıcaklık artışı ile daha da hızlanmaktadır. 80°C' de AO7 40 dakika içerisinde hemen hemen %99 dekolorize olmuştur. 70°C' de peroksitlerin kalan miktarları Şekil 3.12 (f)' te listelenmiştir. Miktar yönünden PMS ve H₂O₂ değişmeden kalmış ve PS azalmıştır, bu durum PS' in PMS ve H₂O₂' den daha aktif olduğunu göstermektedir. Burada test edilen ısıl-etkin peroksitlerin bozunma etkinlikleri şu şekilde dercelendirilebilir: PS>PMS> H₂O₂.

PS, PMS, H₂O₂ ile AO7' nin oksidasyonunda oksidant/kontaminant molar oranlarının etkisi 70°C sıcaklıkta incelenmiştir. 10:1, 50:1, 100:1 oksidant/kontaminant molar oranlardaki reaksiyonlar Şekil 3.13 (a)-(c)' de gösterilmiştir. Şekil 3.13 (a) çeşitli molar oranlarda PS tarafından AO7 bozunmalarını göstermektedir. Şekil 3.12 (b)' de 10:1 molar oranında PMS tarafından AO7' nin hemen hemen bozundurulmadığı mevcuttur, fakat molar oran 100:1' e yükseldiği zaman bozunma daha fazla çabuklaşmaktadır. Şekil 3.12 (c)' de gösterildiği gibi, H₂O₂, H₂O₂/AO7 molar oranı 100:1'den çok yüksek ya da eşit olarak mevcut olduğu zaman AO7 bozunması hemen hemen yoktur. Bozunma etkinliği peroksit/AO7 oranlarının hepsinde PS> PMS>H₂O₂ şeklindedir (S Yang ve diğer 2010).



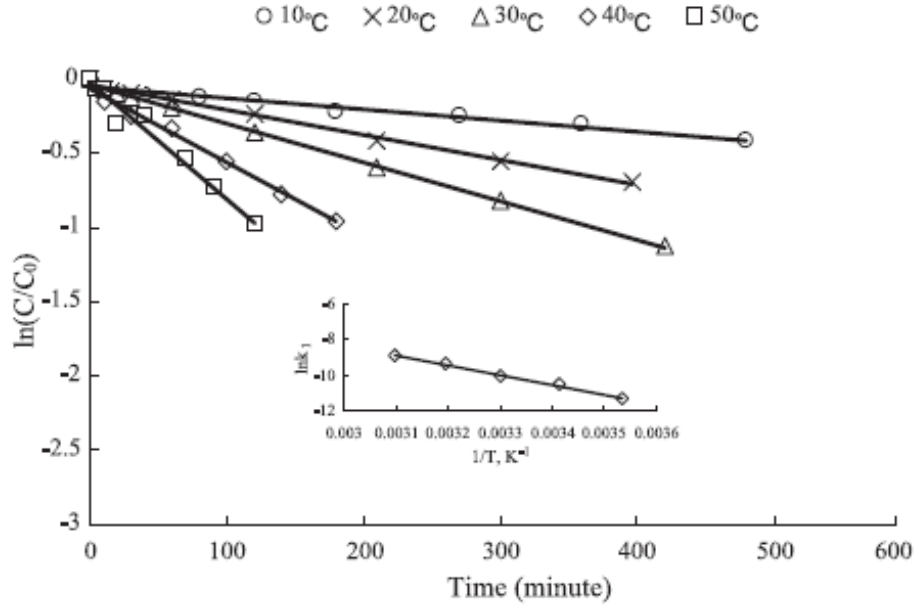
Şekil 3.12. Çeşitli sıcaklık değerleri altında üç peroksit tarafından AO7' nin bozunması: (a) 25°C, (b) 50°C, (c) 60°C, (d) 70°C, and (e) 80°C (f) peroksit kalıntıları (d) AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1.



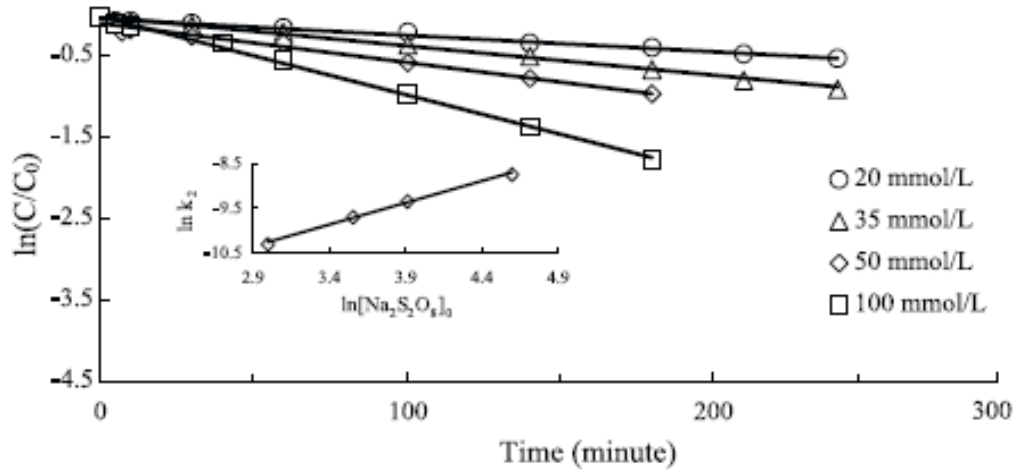
Şekil 3.13. Isıl-etkinliği koşulları altındaki (70°C) AO7 bozunmasının peroksit dozajının etkileri. (a) PS, (b) PMS, (c) H_2O_2 ; (d) Çeşitli molar oranlarda peroksitler tarafından AO7' nin bozunmasının hız sabitleri. AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1, 50/1 ve 100/1.

Şekil 3.14' de pH 7' de sırasıyla farklı sıcaklıklarda PCA bozunması mevcuttur. Sonuçlar sıcaklığın önemli ölçüde reaksiyon hızını etkilediğini göstermektedir. En yüksek sıcaklıkta, en hızlı PCA bozunması gerçekleşmektedir (Y Zang 2011).

Persülfat çözeltisinin 4 farklı başlangıç konsantrasyonları kullanılarak (örneğin; 20, 35, 50, and 100 mmol/L) başlatılan 4 farklı reaktör sisteminde PCA bozunma hızları üzerindeki başlangıç persülfat konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.15'de mevcuttur. Şekil 3.15'den de görüldüğü gibi PCA bozunma hızları en yüksek başlangıç $Na_2S_2O_8$ konsantrasyonundan daha hızlıdır (Y Zang 2011).

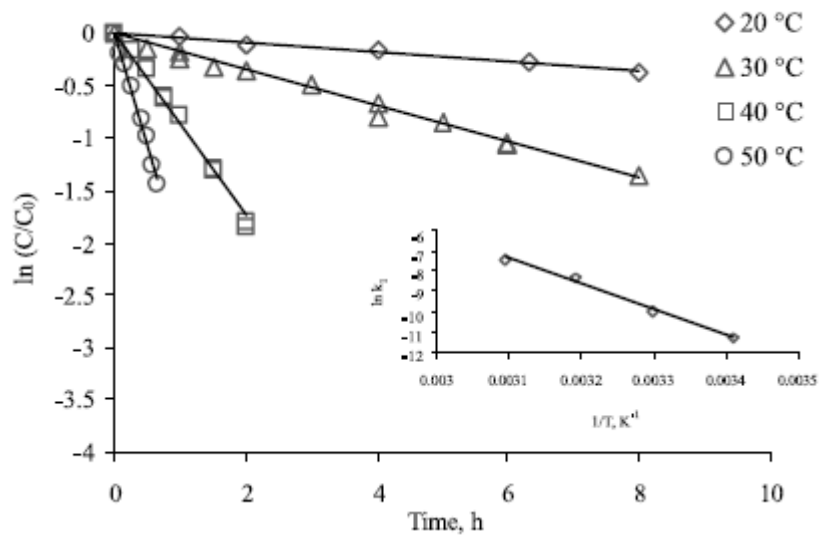


Şekil 3.14. Persülfat tarafından PCA oksidasyonun hızında sıcaklığın etkileri: Ekli küçük resim Arrhenius eşitliği kullanılarak E_a aktivasyon enerjisini hesaplamak için $1/T$ ile $\ln k_1$ arasındaki grafiği göstermektedir. $[S_2O_8^{2-}]_0 \sim 50$ mmol/L, $[PCA]_0 \sim 0.05$ mmol/L, pH ~ 7 , sıcaklık 10–50 °C.



Şekil 3.15. Başlangıç $Na_2S_2O_8$ konsantrasyonunun hız üzerindeki etkileri: Ekli küçük resim $\ln k_2$ ile $\ln [Na_2S_2O_8]_0$ arasındaki grafiği göstermektedir. $[PCA]_0 \sim 0.05$ mmol/L, pH ~ 7 , sıcaklık 40 °C.

Huang ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada, ısı destekli persülfat oksidasyonu ile MTBE'nin zamana karşı tipik bozunması Şekil 3.16 ve Şekil 3.17' te mevcuttur. Sırasıyla farklı sıcaklıklarda ve oksidant konsantrasyonlarında MTBE bozunmaları gösterilmektedir. Şekil 3.17 ve Şekil 3.18' teki sonuçlar MTBE deneysel koşullar altında persülfat ile hızlıca bozunmasını göstermektedir. Örneğin, 40°C' de 31.5 mM (8 g/l) persülfat çözeltisi içerisinde, MTBE' nin yarılanma ömrü 1 saatten daha azdır (Çizelge 3.4). İlave olarak, reaksiyon oksidant konsantrasyonu ve sıcaklık tarafından önemli bir girişim olduğu Şekil 3.16 ve Şekil 3.17' te açıkça görülmektedir.



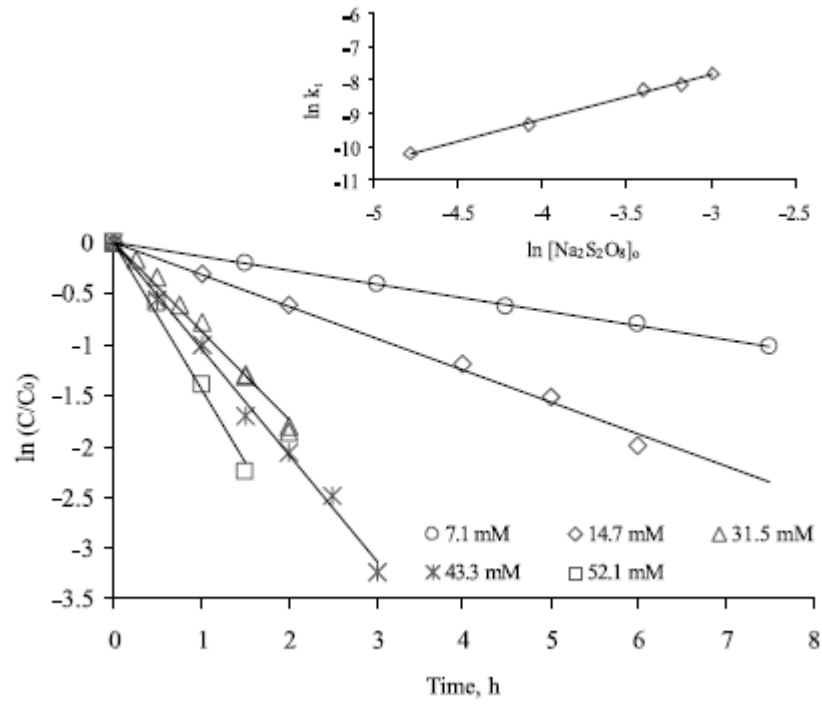
Şekil 3.16. Persülfat tarafından MTBE' nin oksidayonunda sıcaklığın etkileri. Ek (küçük grafik): Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan E_a için $\ln k_1$ ' in $1/T$ ' e karşı eğimi. $[MTBE]_0$ 0.06 mM; $[Na_2S_2O_8]_0$ 31.5 mM; pH 7.1; I 0.06 M

Çizelge 3.4. Çeşitli sıcaklık altında fosfat-tampon çözeltileri içerisinde MTBE'nin ısı destekli persülfat ($[Na_2S_2O_8]_0 = 31$ mM) oksidasyonunun hız sabitleri.

$[MTBE]_0$ (mM)	Temperature (°C)	pH _{initial}	pH _{final}	$k_1 \times 10^4$ (s ⁻¹)	Half-life ^a (h)
0.06	20	6.9	6.8	0.13	14.81
0.07/0.06 ^b	30	6.9/6.9	6.8/6.7	0.48/0.59	4.01/3.26
0.06/0.07 ^b	40	6.8/6.9	6.3/6.8	2.14/2.3	0.9/0.84
0.06	50	6.9	6.6	5.8	0.25

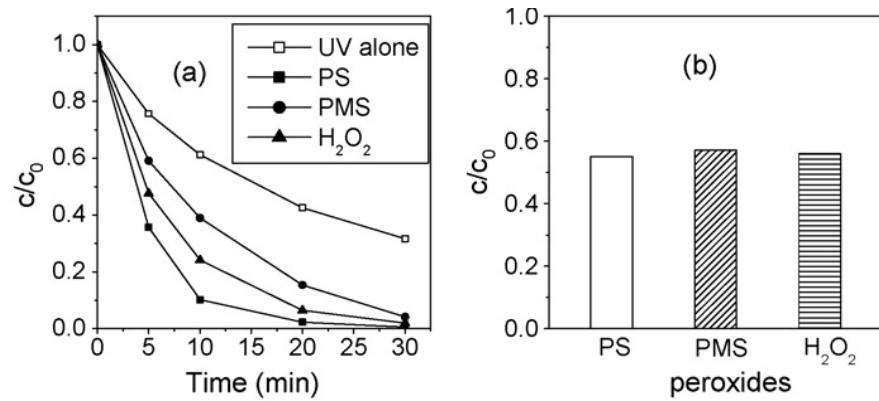
^a $[I]_{Total} = [I]_{persulfate} + [I]_{buffer} = 0.06$ M + 0.05 M = 0.11 M.

^b The experiment was conducted in duplicate.



Şekil 3.17. MTBE bozunma hızı üzerinde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ' in etkileri. Ek (küçük grafik): $\ln k_1$ 'in $\ln [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ ' e karşı eğimi. $[\text{MTBE}]_0$ 0.06 mM; pH 7.0; T= 40°C

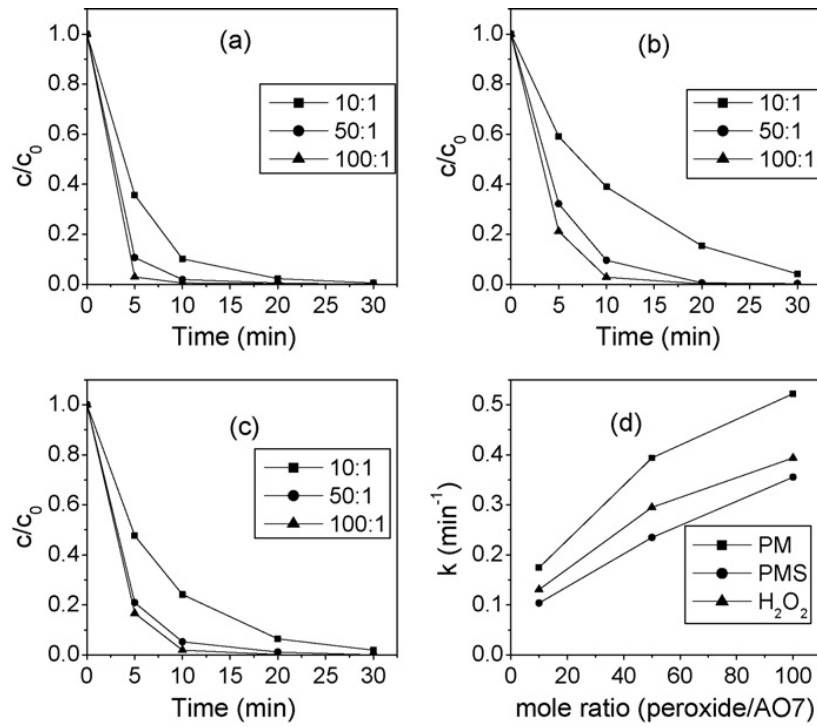
UV aktivasyonu: PS, PMS, H_2O_2 'den her biri ile AO7' nin tipik degradasyonları Şekil 3.18 (a)' da gösterilmiştir. Üç peroksitin bozunma hızları PS > H_2O_2 > PMS olarak derecelenebilir (S, Yang ve diğer 2010).



Şekil 3.18. UV aktivasyon koşulları altında peroksitler tarafından AO7' nin bozunması (a) AO7' nin bozunması; (b) Peroksit kalıntıları. AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1, UV dalgaboyu 254 nm.

Bu peroksitlerin kalıntı miktarları hemen hemen eşittir. Onların derecelendirilmesi $PMS > H_2O_2 > PS$ şeklindedir (S Yang ve diğer 2010).

PS, PMS, H_2O_2 tarafından AO7' nin oksidasyonunda oksidant/kontaminant molar oranlarının etkisi UV aktivasyon koşulları altında incelenmiştir. 10:1, 50:1, 100:1 oksidant/kontaminant molar oranlardaki AO7 bozunması Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Şekil 3.19 (a)–(c)' de oksidant dozajının artırılması ile AO7 bozunma hızının arttığını göstermektedir. Bu üç peroksit tarafından çeşitli molar oranlar altında AO7' nin bozunma etkinliği için derecelendirme $PS > H_2O_2 > PMS$ olarak gösterilir (S Yang ve diğer 2010).



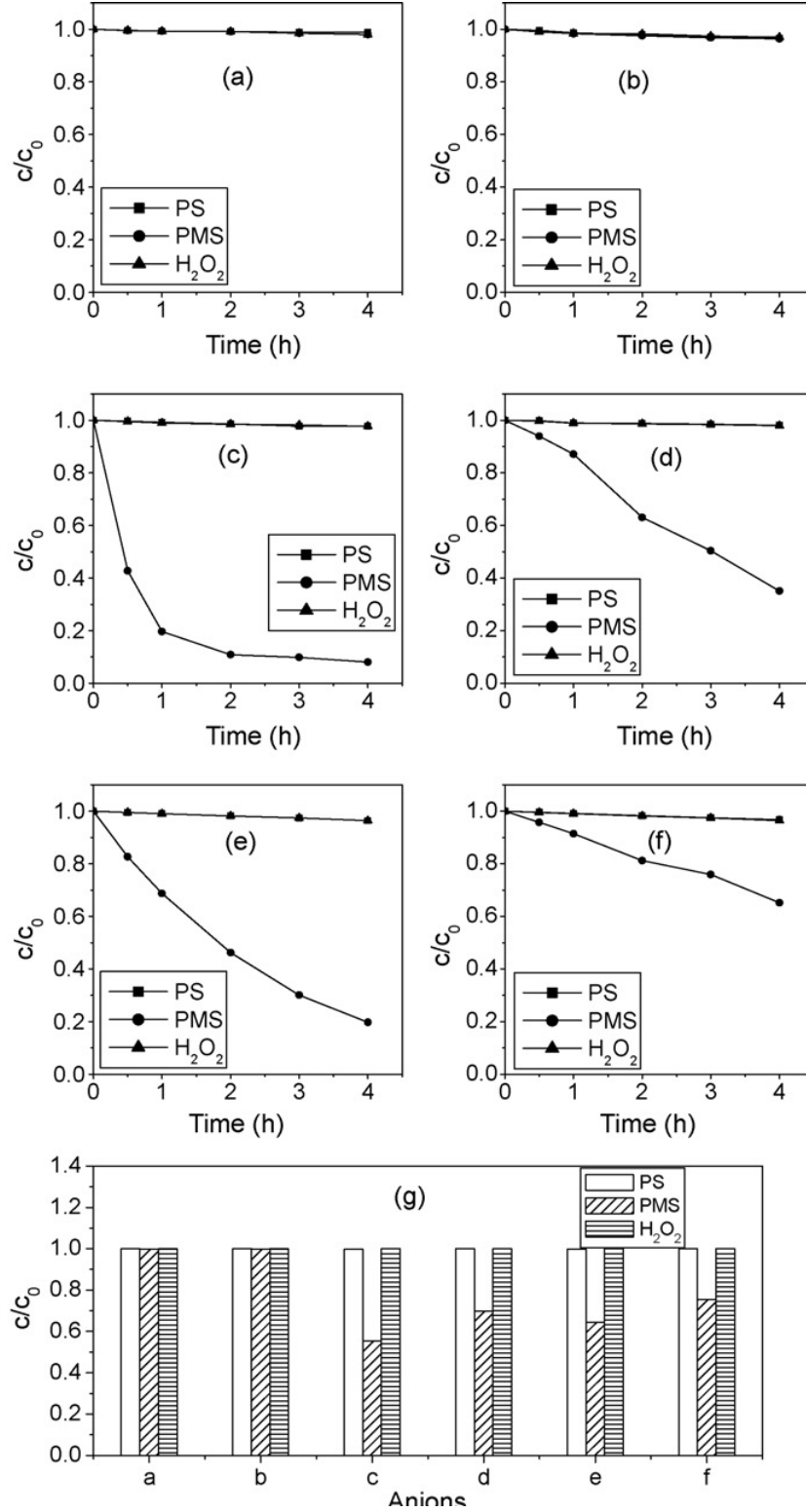
Şekil 3.19. UV-etkinlik koşulları altında AO7 bozunmasında peroksitlerin dozajının etkisi (a) PS; (b) PMS; (c) H_2O_2 ; (d) çeşitli molar konsantrasyonlarda peroksitler tarafından AO7 bozunmasının hız sabitler. AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1, 50/1, 100/1; UV dalgaboyu 254 nm.

Anyon aktivitesi: Peroksitler tarafından anyon aktivasyon koşulları altında ((a) SO_4^{2-} , (b) NO_3^- , (c) CO_3^{2-} , (d) HCO_3^- , (e) HPO_4^{2-} , ve (f) Cl^-) AO7 bozunması Şekil 3.20 5(a)–(f)'de mevcuttur. Şekil 3.19'da gösterildiği gibi, PS ve H_2O_2 tarafından AO7 bozunması çok düşüktür, fakat PMS mevcudiyeti ile koşullar önemli derecede farklıdır.

PMS organiklerle okside olmaya yeteneği çok sınırlı olmasına rağmen, su içerisinde anyonlar (CO_3^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Cl^-) tarafından AO7' nin bozunmasına neden olan aktif türlerin üretildiği, aktive edilebilir olduğunu düşünebiliriz. Peroksitlerin kalıntı konsantrasyonları Şekil 3.20 (g)' de gösterilmiştir. PS ve H_2O_2 konsantrasyonları değişim sergilememektedir ve PMS konsantrasyonu azalmaktadır. PMS, PS ve H_2O_2 ' den aktive edilebilir olduğunu göstermektedir. PS, PMS ve H_2O_2 ile AO7' nin bozunma hızı ile tartışmadaki sonuç sadece PMS' in anyonlar tarafından aktive edilebilir olduğunu göstermektedir (S Yang ve diğer 2010).

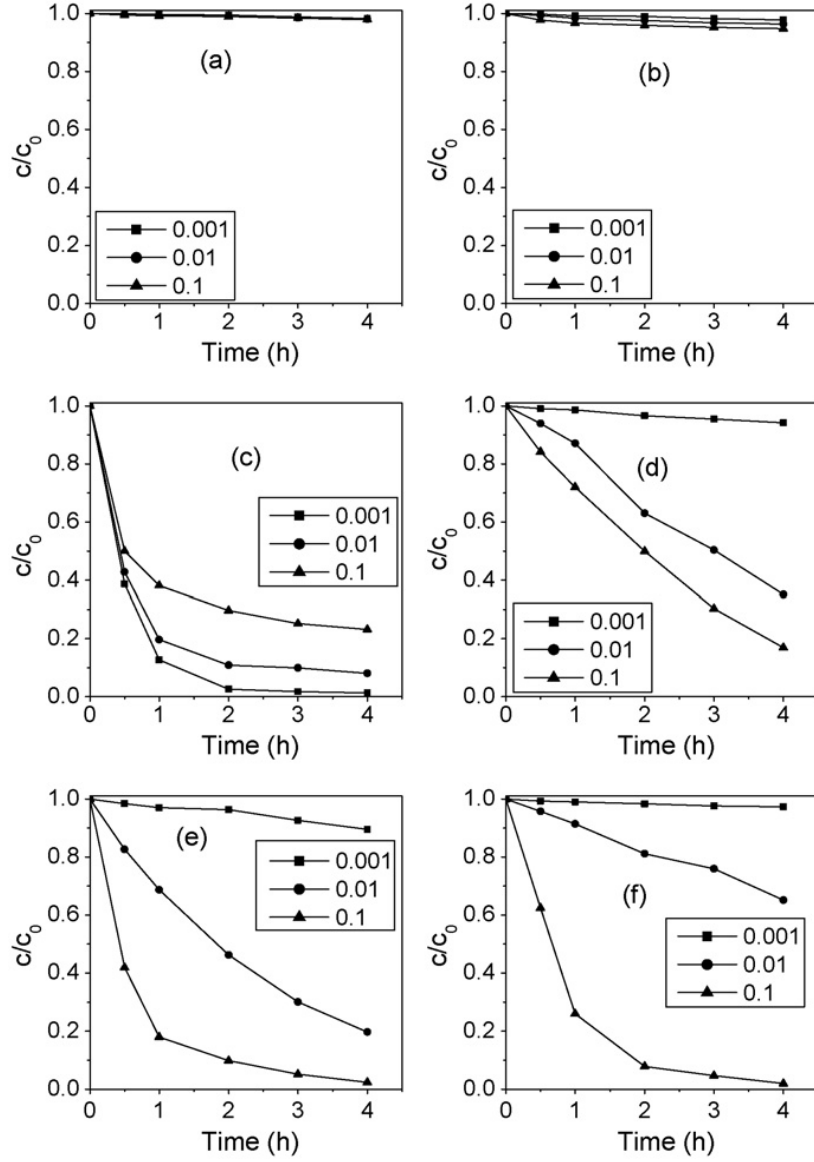
Çizelge 3.5. Aktive edilmiş peroksitler anyonlar altında çözeltilerin başlangıç ve final pH değerleri (S Yang ve diğer 2010).

Anions	Peroxide	pH values	
		Initial	Final
SO_4^{2-}	PS	6.4	6.4
	PMS	3.3	3.2
	H_2O_2	6.5	6.5
NO_3^-	PS	6.4	6.4
	PMS	3.3	3.3
	H_2O_2	6.5	6.5
CO_3^{2-}	PS	11.4	11.4
	PMS	11.3	11.2
	H_2O_2	11.4	11.4
HCO_3^-	PS	8.5	8.5
	PMS	8.3	8.0
	H_2O_2	8.5	8.5
HPO_4^{2-}	PS	8.6	8.6
	PMS	8.4	8.2
	H_2O_2	8.6	8.6
Cl^-	PS	6.4	6.4
	PMS	3.3	3.2
	H_2O_2	6.5	6.5



Şekil 3.20. Peroksitler tarafından anyon aktivasyon koşulları altında AO7 bozunması (a) SO_4^{2-} , (b) NO_3^- , (c) CO_3^{2-} , (d) HCO_3^- , (e) HPO_4^{2-} , and (f) Cl^- (g) 4 saat sonra peroksit kalıntıları. AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1; anyonların konsantrasyonu 0.01 mol/L.

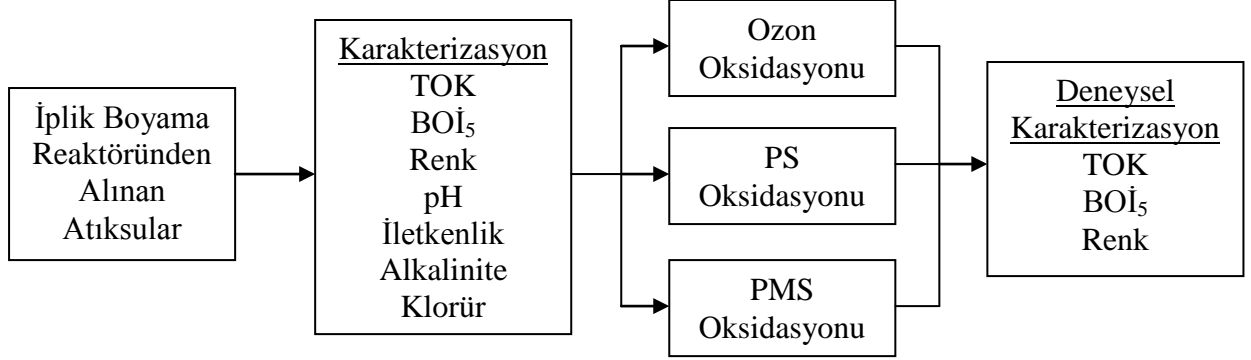
Anyon dozajının (0.001–0.1 mol/L) etkileri Şekil 3.21 (a)–(f)’ de gösterilmiştir. Şekil 3.21 (a) ve (b)’ den, SO_4^{2-} , NO_3^- yüksek konsantrasyona (0.1 mol/L) eşit olduğu koşullar altında PMS tarafından AO7 bozunması daha az olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 3.21 (d)–(f)’ den HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Cl^- AO7 bozunmasıyla PMS aktif olabileceğini bulabiliriz, fakat bu etki düşük konsantrasyonda (0.001 mol/L) belli değildir. Anyonların (HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Cl^-) konsantrasyonlarının artışıyla, AO7 bozunması daha hızlı olacaktır. Bununla birlikte, Şekil 3.21 (c)’ de gösterildiği gibi CO_3^{2-} henüz karşı yönde gösterilmiştir, düşük konsantrasyonda (0.001mol/L) bozunma etkinliği en iyi düzeyde olmaktadır (S Yang ve diğer 2010).



Şekil 3.21. Anyon aktivasyon koşulları altında PMS tarafından AO7 bozunmasında anyon dozaj etkileri (a) SO_4^{2-} , (b) NO_3^- , (c) CO_3^{2-} , (d) HCO_3^- , (e) HPO_4^{2-} , ve (f) Cl^- AO7' nin başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L; peroksit/AO7 molar oranı 10/1; anyonların konsantrasyonu sırasıyla 0.001, 0.01 ve 0.1 mol/L.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

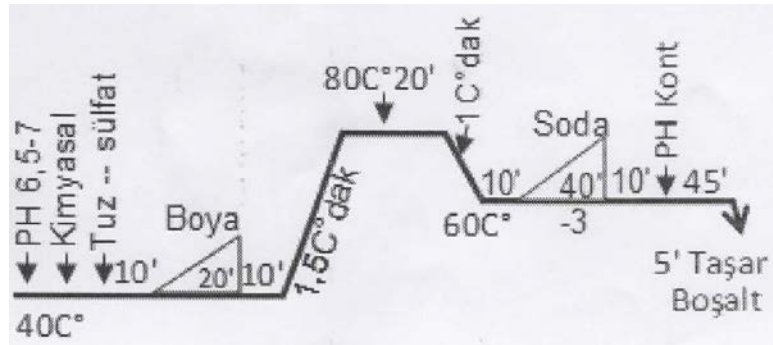
Bu çalışmada, iplik boyama yapan bir işletmenin boyama fazından alınan atıksu üzerinde çalışılmıştır. Şekil 4.1' de deneysel plan ana hatlarıyla verilmiştir.



Şekil 4.1. Deneysel Plan

4.1. Seçilen Endüstrinin Tanımı

Ulaş Çorlu/Tekirdağ mevkinde bulunan işletmede iplik boyama yapılmaktadır. İşletmede, pamuk ipliği reaktif boyama ile, polyester ipliği dispers boyama ile, naylon iplik metal kompleks boyama ile, yün iplik asit boyama ile boyanmaktadır. Boyama süreci, ön işlem, boyama, yıkama ve yumuşatma fazlarından oluşmaktadır. Boyama işleminin boyama fazından alınan 2 atıksu numunesi pamuk ipliği reaktif boyama atıksuyudur. Pamuk ipliği reaktif boyama, boyama fazında kullanılan kimyasal madde ve boyarmadde isim ve miktarları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Boyama fazı süreci Şekil 4.2'e göre yürütülmektedir. Kullanılan boyarmaddeler azo grubu boyarmaddelerdir.



Şekil 4.2. Boyama Fazı Süreci

Çizelge 4.1. Boyama Fazında Kullanılan Kimyasal Madde ve Boyarmadde İsim ve Miktarları

	Kimyasal Adı	Miktarı, kg	Boyarmadde Adı	Miktarı, kg
1. NUMUNE (Migrasyonlu Siyah Boyama)	FRT Quest ITP	3,84	Remazol Yellow X-3RS	16
	Levegal RL T	3,2	Remazol Brilliant Red X-3BS	10,4
	Levegal RL T	3,2	Remazol Black NN	120
	Tuz	1280		
	Soda	192		
	Kostik	19,2		
2. NUMUNE (Lila Açık renk Boyama)	FRT Quest ITP	2,448	Levafix Amber CA	0,00196
	Levegal RL T	2,04	Levafix Fast Red CA	1,078
	Levegal RL T	2,04	Levafix Blue CA gran	0,5684
	Tuz	122,4		
	Soda	40,8		

Pamuk ipliği reaktif boyama, yüksek pH (10-11) ve yüksek sıcaklıkta yapılmakta ve oluşan atıksuyun da sıcaklığı 80-90°C civarında olmaktadır. Atıksuyun arıtma tesisine iletilmesi sırasında sıcaklık 70°C civarına düşmektedir. Arıtma tesisi girişine kurulmuş olan ASOS ısı geri kazanım sistemi ile atıksu sıcaklığı 30-35°C'ye kadar düşürülerek biyolojik arıtma tesisine (1500 m³/gün kapasiteli) iletilmektedir.

İşletmede toplam oluşan atıksu miktarı 1200 m³/gün'dür. Oluşan bu atıksuyun yaklaşık olarak 300 m³/gün'lük kısmı boyama fazından oluşan renkli atıksulardır. Diğer kısmı daha az renkli olan atıksulardır.

4.2. Deneysel Çalışmalar

Çalışmada kullanılan atıksu numunelerinin karakteristik özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi ikinci numunenin TOK değeri birinci numuneye göre çok yüksektir. Her iki atıksuyunda BOİ₅ değerleri düşüktür. Renk değerlerine bakıldığında birinci numune siyah boyama ve ikinci numunede açık lila renk

boyama olduğunu için birinci numune renk değerleri daha yüksektir. İkinci numunenin alkalinitesi ve birinci numunenin de klorür konsantrasyonu daha yüksek bir değerdedir.

Çizelge 4.2. Atıksu Numuneleri Karakteristik Özellikleri

Ölçülen Parametre	1. Numune	2. Numune
TOK, mg/l	793	3016
BOİ ₅ , mg/l	245	105
RES, m ⁻¹	3121.5	220.3
pH	9.65	11.00
İletkenlik, mS/cm	178	61.9
Alkalinite, mg/l	12916	40166
Klorür, mg/l	91000	2400

4.2.1. Ozonlama

Ozonlama düzeneği ozon jeneratörü, reaktör, hava pompası ve yıkama şişesinden oluşmaktadır. Reaktörde üç tane musluk yapısı bulunur. Bu musluklardan bir tanesi boru ile hava pompasına, diğeri ise yıkama şişesine bağlıdır. Kalan bir tane musluk ise numune almak için kullanılır. Tüm boru hatları musluklara bağlandıktan sonra vanalar kontrol edilir. Yıkama şişesine ve hava pompasına bağlı olan vanalar açık konuma getirilirken, numune almak amacı ile kullanılan vana ise kapalı konumda tutulur. Tüm düzenek yapısı kontrol edildikten sonra deneye başlanır. Ozonlama deney düzeneği Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Deneyin Yürütülüşü: Adı geçen kesikli deney düzeneğinde atıksuyun ozon ile oksidasyonu için aşağıdaki maddeler takip edilmiştir:

- 4 l'lik reaktör 3 lt atıksu ile doldurulur.
- Yıkama şişeleri 30 g/l'lik KI (potasyum iyodür) ile doldurulur.
- Ozon jeneratörü üzerindeki akım ölçer 10 l/dk.lık akış hızına ayarlanır.
- Hava pompası çalıştırılır.
- Ozon jeneratörü açılır.
- 15, 30, 45, 60, 90, 120 dakikalık sürelerde örnekleme yapılır.

- Planlanan süre sonunda ozonlama durdurulur, ozonlanmış numune bir kaba alınır ve ozonlanmış atık diğer amaçlar için kullanılır.
- Reaktör temizlenir. Aynı işlem birkaç kez tekrar edilir.
- Bu işlemlerin öncesinde, ozon üretim akımını ölçmek için KI çözeltilerinden geçirilen ozon akımı ölçülmüş olmalıdır.



Şekil 4.3. Laboratuvar Ölçekli Ozonlama Sisteminin Bir Görünüşü

Ozon Hesaplama Yöntemi: Bir atıksuyun ozonlanmasında aşağıdaki hesaplama yöntemleri ile değerlendirmeye ulaşılabilir.

Giriş akımındaki O_3 gazının miktarı, atıksuya temas etmeden önce jeneratörden gelen O_3 akım hızının geçirildiği yıkama şişesinden elde edilen ölçüm sonucu ile hesaplanır.

Giriş O_3 gazı miktarı: $0,1 N \ 1 \ ml \ Na_2S_2O_3 = 2,4 \ mg \ ozon \ (APHA \ 1992)$

$$\text{Giriş Gaz Akımındaki Ozonun Konsantrasyonu} = \frac{\text{Giriş Ozon Miktarı (mg)}}{\sum \text{Gaz Hacmi (l)}}$$

Uygulanan ΣO_3 Miktarı:

$$\text{Uygulanan } \Sigma O_3 \text{ Miktarı (mg } O_3) = \Sigma O_3 \text{ konsantrasyonu (mg } O_3/l) \times \Sigma \text{ gaz hacmi (l)}$$

Harcanan O_3 için Verim Hesabı:

$$\text{Kalan } \Sigma O_3 \text{ (mg)} = \text{Yıkama Şişesi (mg)}$$

$$\text{Uygulanan } \Sigma O_3 \text{ (mg)}$$

Harcanan Ozonun Verimi:

$$\text{Harcanan } O_3 \text{ Yüzdesi (\%)} = \frac{\text{Uygulanan } \Sigma O_3 - \text{Kalan } \Sigma O_3}{\text{Uygulanan } \Sigma O_3}$$

Atıksuya Kullanılan O_3 Konsantrasyonu:

$$\text{Kullanılan } O_3 \text{ Miktarı (mg)} = \text{Uygulanan } \Sigma O_3 - \text{Kalan } \Sigma O_3$$

Toplam Atıksu Hacmi, litre

$$\text{Atıksuya Kullanılan } O_3 \text{ Konsantrasyonu (mg/l)} = \frac{\text{Kullanılan } O_3 \text{ Miktarı (mg)}}{\text{Toplam Atıksu Hacmi (l)}}$$

Ozon Dozu:

$$\text{Toplam Kullanılan Titrant Miktarı (ml)} = \text{Yıkama Şişesi için Titrant Miktarı (ml)}$$

$$\text{Ozon Dozu (mg/dk.)} = \frac{\Sigma \text{ Kullanılan Titrant Miktarı (ml)} \times \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ Normalitesi} \times 24}{\text{Ozonlama Süresi (dk.)}}$$

Giriş Gaz Akımında Bulunan Ozon Gazının Belirlenmesi: Ozon jeneratörünün ticari olarak verilen üretim kapasitesi, oksijen tüpü ile 4 g/saat, kuru hava ile 2 g/saat'tir. Ortam havası ile üretilen ozon miktarı, KI çözeltisinden ozon geçirmek suretiyle ölçülmüş ve 2 g/saat olarak bulunmuştur. Tüm deneylerde bu akıyla hesaplama yapılmıştır. Bu hesaplamalar ile giriş akımındaki O_3 miktarının kontrolü yapılmış ve bu miktar ile atıksuya harcanan O_3 miktarının hesaplanmasına geçilmiştir.

4.2.2. Sülfat radikalleri ileri oksidasyon yöntemleri

Çalışmalarda persülfat ve peroksimonosülfat kimyasalları kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında izlenen deneysel prosedür aşağıda açıklanmıştır.

- Öncelikle bir litre numune beherlere ilave edilmiştir. Daha sonra oksidan maddenin ilavesi amacıyla bir litrelik numunenin içinden 100 ml numune başka bir behere aktarılmıştır.
- 900 ml numune bulunan beherdeki sıcaklık değere sıcaklık kontrollü bir ısıtıcı kullanılarak 70 °C'ye kadar çıkartılmıştır.
- Hassas terazide gerekli miktardaki kimyasallar (persülfat 30 mmol: 8.11 gr; peroksimonosülfat 30 mmol: 9.21 gr) tartılarak 100 ml'lik numune bulunan beherlere ilave edilir karıştırılarak çözünmesi sağlanır.
- Oksidan maddenin ilave edildiği 100 ml numune daha önceden 70 °C'ye kadar ısıtılmış beherdeki 900 ml numuneye ilave edilir.
- Belirli zaman aralıklarında numune alınmıştır. Alınan numunelerde reaksiyonların devam etmemesi için bu numuneler soğuk suyun içinde bekletilmiştir.
- Numuneler alınırken beher üzerinde su seviyesi ölçülerek buharlaşma kaybı saf su ilavesi ile engellenmiştir.
- Sıcaklık ve anyon etkisini değerlendirebilmek için birer litrelik beherlere aynı miktar atıksu ve oksidan madde ilavesi yapılarak oda sıcaklığında deneyler yürütülmüştür.

4.2.3. Ölçüm ve analiz

Deneylerde pH ayarlaması, WTW pH 315i marka pH ölçerle yapılmıştır. TOC ölçümleri uygun Shimadzu marka VCPN model TOK analizörü ile yapılmıştır. İletkenlik ölçümleri WTW marka iletkenlik cihazı ile yapılmıştır. BOİ₅ ölçümleri 20±2°C'de ve yapılmıştır. Oksijen ölçümleri oksijenmetre kullanılarak yapılmıştır. Aşı olarak tesisten getirilen ve aklimasyon işlemi gerçekleşmiş aktif çamur kültürü kullanılmıştır. Renk ölçümleri ve UV-Scan işlemleri Parkin-Elmer marka spektrofotometre ile yapılmıştır. Alkalinite ölçümleri H₂SO₄ titrasyonu ile ve numuneler renkli olduğu için pH metre yardımı ile yapılmıştır. Yıkama şişesindeki ozon gazı miktarı

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrasyonu ile Standart Metotlara göre yapılmıştır (APHA 1992). Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

Birinci numunede yapılan analizlerde 50 kat seyreltme yapılarak analizler yapılmıştır. İkinci numunede ise 4 kat seyreltme yapılarak yapılmıştır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde her iki numuneye de uygulanan ozonlama, persülfat ve peroksimonosülfat oksidasyonları işlemlerinin sonuçları verilmiştir.

5.1. Birinci Numune İle Yapılan Deneylerin Sonuçları

Boyama işleminin yapıldığı kazanlarından alınan boyama banyosu atıksuyuna ozon oksidasyonu, persülfat oksidasyonu ve peroksimono sülfat oksidasyonu uygulamaları yapılmıştır. Deneyler sırasında TOK, BOİ₅ ve renk ölçümleri yapılarak oksidasyon işlemlerinin verimleri takip edilmiştir.

5.1.1. Ozonlama işlemi sonuçları

Boya banyosundan alınan numuneler 2 g/saat'lik ozon dozu ile 120 dakika boyunca ozonlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde TOK, BOİ₅ ve renk ölçümleri yapılmıştır. 120 dakika sonunda yıkama şişesindeki ozon miktarı; 0,1 N - 1 ml Na₂S₂O₃'ün, 2,4 mg ozona karşılık geldiğinden hareketle hesaplanmıştır. Atıksuyun içinde kalan kalıntı ozon, ozonun su içindeki çözünürlüğünün çok az (0,1-0,3 mg/l) olmasından dolayı ihmal edilmiştir (Beltrán 2004). Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

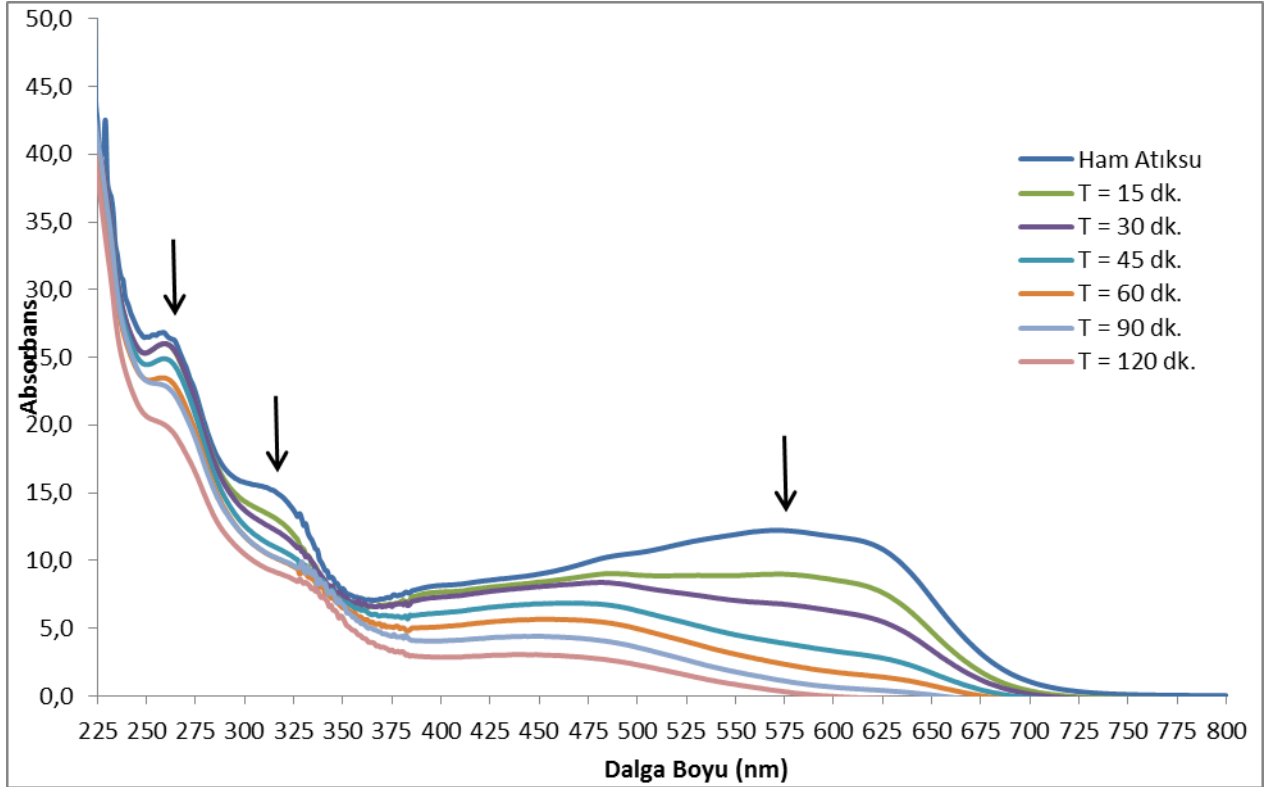
120 dakika sonunda oluşan ozon dozu; 2368 mg ozon/2379 mg TOK= 0.99 mg ozon/mg TOK olarak bulunmuştur. Atıksuya verilen ozon dozu yaklaşık olarak bütün organik karbonu oksitlemeye yetecek kadar olmasına rağmen, yıkama şişesinde tutulan yani kullanılmadan atılan ozon miktarı büyük olmuştur. Buna sebep olarak ozonun hedef dışı bileşiklere gidip reaksiyon vermeden ortamı terk etmesi söylenebilir. Bunun neticesinde 120 dakikalık ozonlama sonucunda TOK giderim verimi ancak %14.7 civarında kalmıştır.

Ozonlama işleminde materyal-metod kısmında anlatılan zaman aralıklarında alınan numunelerde UV-Scan ve renk ölçümleri de yapılmıştır. Yapılan UV-scan sonuçları Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Birinci Numunenin Ozonlama Sonuçları

Ozonlama İşlemi için Belirlenen Şartlar						
Atıksu Hacmi	: 3 l					
Hava Akım Hızı	: 10 l/dk.					
Ortam Havaşı ile Üretilen O ₃ Miktarı	: 2 g/saat					
TOK _{giriş} (mg/l)	Zaman	Uygulanan Ozon (mg)	Yıkama Şişesinde Tutulan Ozon (mg)*	Kullanılan Ozon (mg)	TOK _{çıkış} (mg/l)	Verim (%)
793	15 dk.	500	1632 mg ozon	2368 mg ozon	775	2.2
793	30 dk.	1000			758	4.4
793	45 dk.	1500			742	6.4
793	60 dk.	2000			716	9.7
793	90 dk.	3000			684	13.7
793	120 dk.	4000			676	14.7

* 120 dakika sonunda yıkama şişelerinde tutulan ozon miktarıdır.



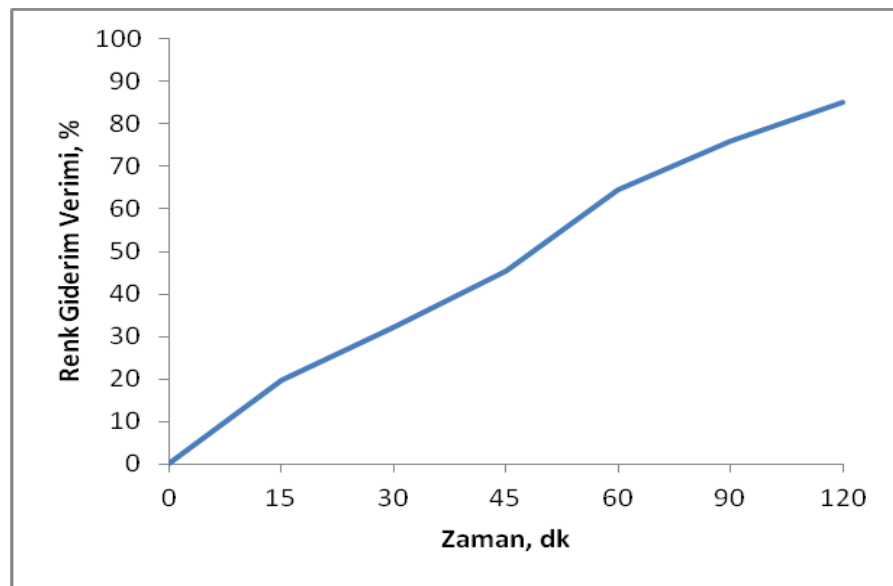
Şekil 5.1. Birinci Numune Ozonlama İşleminde UV-Scan Sonuçları

UV-Scan sonuçları incelendiği zaman 254 nm civarında bir pik meydana geldiği ve bu pik değerinin artan ozon dozu ile birlikte azaldığı görülmektedir. Rengin yanında 254 nm’de yapılan absorbans ölçümü ile çift bağ ve/veya aromatik yapı içeren organik ara ürün türleri için bir indikatör olarak kullanılmaktadır. (Alaton ve diğ. 2002, Arslan ve Balcıoğlu 2000). Buradan hareketle çift bağlı veya aromatik bileşiklerin ozonlama ile ortamdaki belirli bir miktar uzaklaştırıldığı söylenebilir. Ayrıca 320, 575 nm civarında meydana gelen pik değeri de zamanla ozon dozunun artmasıyla azalmıştır.

436, 525 ve 620 nm’de yapılan renk ölçümü absorbans sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Birinci Numune Ozonlama Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri

Dalgaboyu	Absorbans (nm)						
	Ham atıksu	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.
436 nm	8.724	8.196	7.888	6.808	5.577	4.375	3.043
525 nm	11.314	8.890	7.547	5.390	4.019	2.661	1.547
620 nm	11.177	7.938	5.710	2.923	1.471	0.446	0.001
RES m ⁻¹	3121.5	2502.4	2114.5	1699.3	1106.7	748.2	459.1
Giderim Verimi (%)	-	19.8	32.2	45.5	64.5	76	85.2



Şekil 5.2. Birinci Numune Ozonlama Renk Giderim Verimi

Yukarıdaki değerler incelendiğinde renk giderim veriminin TOK giderim veriminden çok daha fazla olduğu görülmektedir. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Koch ve diğ. 2002; Wu ve Wang 2001; Oğuz ve diğ. 2005). Buna sebep olarak verilen ozon miktarlarının boya kromofor gruplarının yapısını bozmaya yeterli olduğu ancak organik madde gideriminde yeterli olmadığı söylenebilir. Ayrıca atıksu karakteri incelendiğinde her iki atıksuyunda çok yüksek alkaliniteye sahip olduğu görülmektedir. Ortam alkalinitesinin yanında kullanılan alkalinin cinside önemlidir. Tekstil boyamacılığında yaygın olarak soda (sodyumkarbonat- Na_2CO_3) ve kostik (sodyumhidroksit- NaOH) kullanılır. Sodyumkarbonat kullanılması durumunda ortamdaki bikarbonat (HCO_3^-) ve karbonat iyonlarının (CO_3^{2-}) $\text{HO}\cdot$ radikalleri ile reaksiyon verdiği literatürde belirtilmiştir (Arslan ve Balcıoğlu, 2000). Oluşan reaksiyonlar Denklem 5.1 ve Denklem 5.2’de verilmiştir (Alaton ve diğ. 2002).



Karbonat, güçlü etkisi olan bir radikal süpürücüsüdür. Radikal temizleyici olarak bilinen karbonat ve bikarbonat iyonları ozonlama işlemindeki zincir reaksiyonunu yavaşlatır. Çünkü $\text{OH}\cdot$ radikalleri ile radikal temizleyicilerin reaksiyonundan sonra oluşan reaksiyon ürünleri (karbonat ve bikarbonat radikalleri) ozon ile reaksiyona giremezler. Çalışmada kullanılan her iki atıksuyun alkalinitesinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla toplam organik karbon giderimindeki verimin düşük kalması, meydana gelen radikallerin karbonat ve bikarbonat iyonları tarafından süpürülmüş olmasına bağlanabilir.

Çalışmada hamsuyun, 60. ve 120. dakikalık ozonlama işlemi sonunda elde edilen suyun BOI_5 değerleri ölçülmüş ve ozonlamanın BOI_5/TOK değeri üzerine etkisi anlaşılmasına çalışılmıştır. BOI_5 deneyleri sırasında aşu olarak boyama banyosu atıksularının alındığı fabrikada kurulu ve işler vaziyette bulunan arıtma tesisinin aktif çamur ünitesinden alınan aşu kullanılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Birinci Numune Ozonlama ile Elde Edilen BOİ₅/TOK Oranları

	BOİ ₅	TOK	BOİ ₅ /TOK
Ham atıksu	245	793	0.30
60. dakika	257	716	0.36
120. dakika	257	676	0.38

Çizelge 5.3’de görüldüğü gibi ozonlama işlemi ile BOİ₅ değerlerinde kayda değer bir gelişme meydana gelmemiştir. Ancak TOK değerlerinde meydana gelen düşme ile beraber BOİ₅/TOK oranı 120 dakikalık ozonlama sonucunda 0.3 değerinden 0.38 değerine yükselmiştir.

5.1.2. Sıcaklıkla aktifleştirilmiş persülfat sonuçları

Birinci numuneye ozonlamanın yanı sıra persülfat (PS) ve peroksimonosülfat (PMS) oksidasyon yöntemleri de uygulanmıştır. PS oksidasyon maddesi 30 mmolar (8,11 gr/l) olacak şekilde atıksuya dozlanmış ve materyal metod kısmında anlatılan deneysel çalışma prosedürü izlenmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde TOK, BOİ₅ ve renk ölçümleri yapılmıştır. Numunelerde elde edilen TOK giderim verimleri aşağıdaki Çizelge 5.4’te verilmiştir.

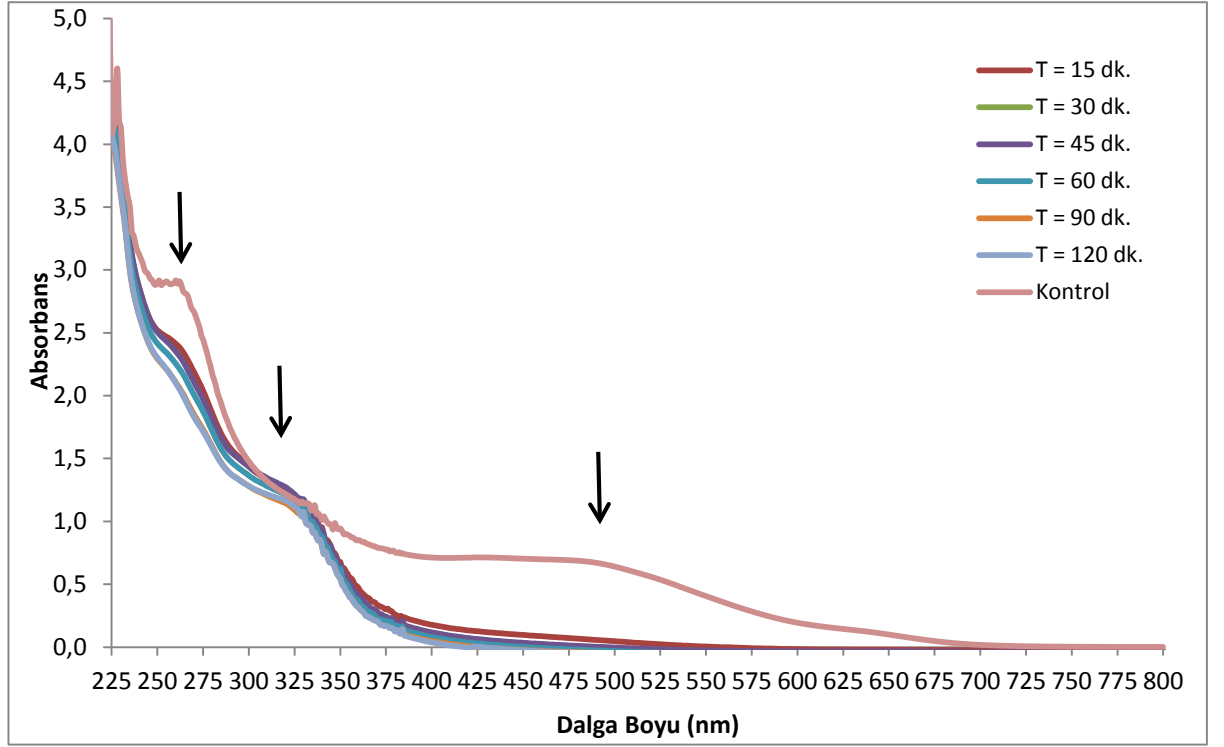
Çizelge 5.4. Birinci Numune PS Oksidasyonu ile TOK değişimi

		Süre (dk.)						
	Ham atıksu	15	30	45	60	90	120	Kontrol
TOK (mg/l)	793	723	690	680	672	659	642	736
Verim (%)	-	8.8	13	14.2	15.2	16.8	19	7.1

Persülfat oksidasyonu ile elde edilen TOK giderim verimi ozonlama ile elde edilen verimden daha iyi olmasına rağmen %20’leri geçememiştir. Burada işlem sırasında elde edilen sülfat radikallerinin ve hidroksil radikallerinin ortamdaki radikal süpürücüler tarafından süpürülmüş olması giderim veriminin düşük kalmasına sebep olarak

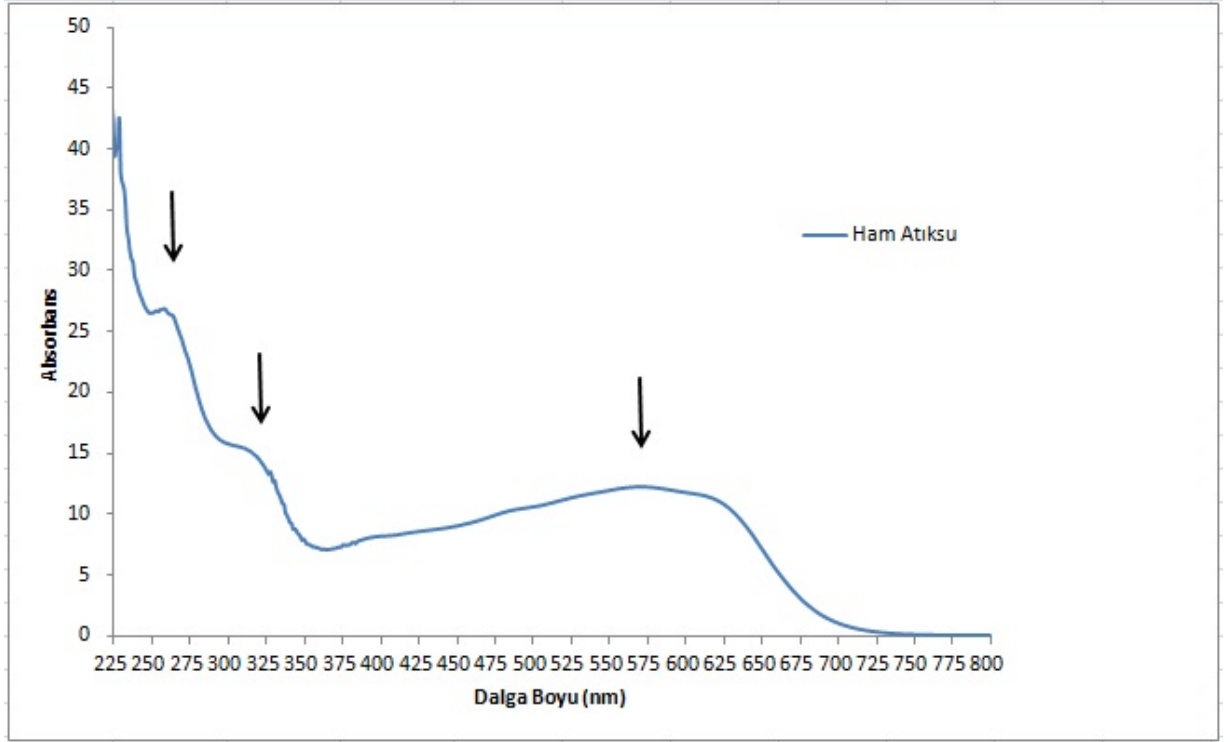
gösterilebilir. Ayrıca oda sıcaklığında yapılan kontrol numunesi TOK giderimi, 15. dk'da elde edilen TOK giderim veriminin altında kalmıştır. Buradan hareketle termal aktivasyonun TOK giderim verimini arttırdığını söylemek mümkündür.

PS oksidasyonu işleminde alınan numunelerde UV-Scan ve renk ölçümleri de yapılmıştır. Yapılan UV-scan sonuçları Şekil 5.3'de ve ham atıksu UV-scan sonuçları Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Birinci Numune PS oksidasyonu ile UV-Scan Sonuçları

UV-Scan sonuçları incelendiği zaman ozonlama işlemine benzer şekilde 254 nm civarında bir pik meydana geldiği ve bu pik değerinin artan oksidasyon süresi ile birlikte azaldığı görülmektedir. Buradan hareketle çift bağlı ve/veya aromatik bileşiklerin PS oksidasyonu ile ortamdan belirli bir miktar uzaklaştırıldığı söylenebilir. Ayrıca atıksuyun karakterine bağlı olarak 325, 575 nm civarında bir pik değeri daha ortaya çıkmış ve bu pik değeri artan oksidasyon süresi ile birlikte azalmıştır.

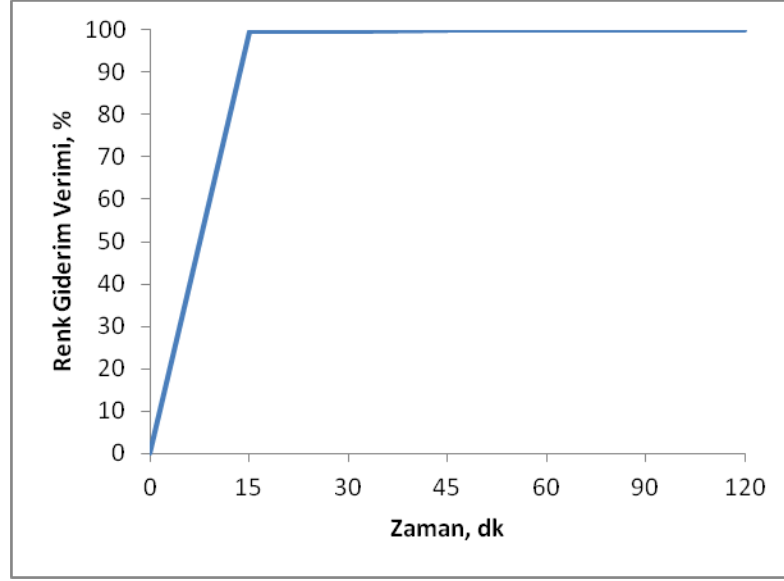


Şekil 5.4. Birinci Numune Ham Atıksu UV-Scan Sonuçları

436, 525 ve 620 nm’de yapılan renk ölçümü absorbans sonuçları Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Birinci Numune PS Oksidasyonu Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri

Dalgaboyu	Absorbans (nm)							
	Ham atıksu	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.	Kontrol
436 nm	8.724	0.1107	0.065	0.05	0.015	0.001	0.001	0.711
525 nm	11.314	0.022	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.536
620 nm	11.177	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.153
RES (m^{-1})	3121.5	13.37	6.7	5.7	1.7	0.3	0.3	140
Giderim Verimi (%)	-	99.5	99.7	99.8	99.9	99.99	99.99	95.5



Şekil 5.5. Birinci Numune PS Oksidasyonu Renk Giderim Verimi

Değerler incelendiği zaman renk giderim verimlerinin TOK giderim verimlerinden çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu konuda daha önce ozon oksidasyonu kısmında anlatılanlara benzer şeyler söylenebilir. Ayrıca oda sıcaklığında yapılan kontrol numunesinin renk giderim verimi 15 dakikalık numunenin veriminden daha geride kalmıştır. Buradan hareketle termal aktivasyonun renk giderim verimini arttırdığını söylemek mümkündür.

Çalışmada 60. ve 120. dakikalık oksidasyon işlemi sonunda elde edilen suyun ve kontrol numunesinin BOI_5 değerleri ölçülmüş ve PS oksidasyonunun BOI_5/TOK değeri üzerine etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Birinci Numune PS Oksidasyonu ile Elde Edilen BOI_5/TOK Oranları

	BOI_5	TOK	BOI_5/TOK
Ham atıksu	245	793	0.30
60.dakika	306	672	0.45
120. dakika	310	642	0.48
Kontrol numunesi	285	729	0.39

Ozonlama işlemine benzer olarak BOI_5 değerlerinde büyük bir artış meydana gelmemiştir. Ancak TOK değerlerinde meydana gelen düşme ile beraber BOI_5/TOK oranı 120 dakikalık PS oksidasyonu ile 0.3 değerinden 0.48 değerine yükselmiştir. Kontrol

numunesinin BOİ₅/TOK oranı 0.39'da kalmıştır. Burada da ısı ile aktivasyonun BOİ₅/TOK oranını arttırdığı söylenebilir.

5.1.3. Sıcaklıkla aktifleştirilmiş peroksimonosülfat sonuçları

Birinci numuneye peroksimonosülfat (PMS) oksidasyon yöntemi de uygulanmıştır. PMS 30 mmolar (9,21 gr/l) olacak şekilde atıksuya dozlanmış ve materyal metod kısmında anlatılan deneysel çalışma prosedürü izlenmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde TOK, BOİ₅ ve renk ölçümleri yapılmıştır. Numunelerde elde edilen TOK giderim verimleri aşağıdaki Çizelge 5.7'de verilmiştir.

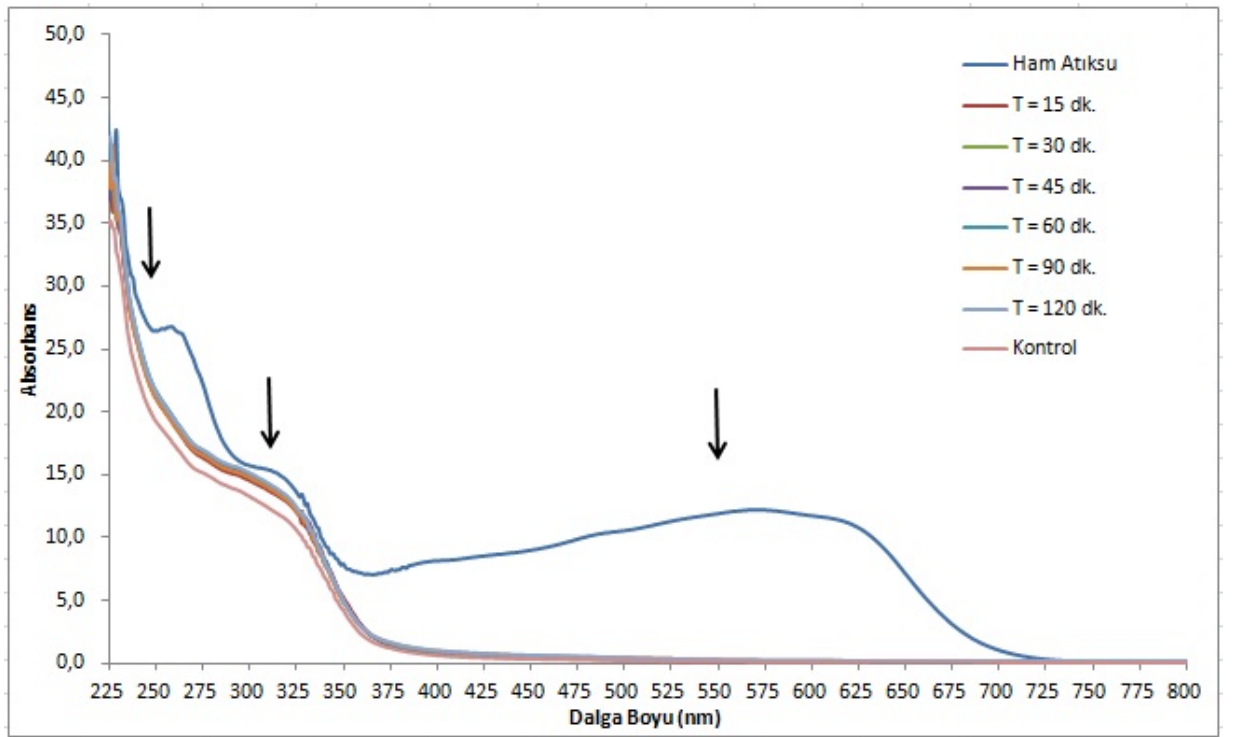
Çizelge 5.7. Birinci Numune PMS Oksidasyonu ile TOK değişimi

		Süre (dk.)						
	Ham atıksu	15	30	45	60	90	120	Kontrol
TOK (mg/l)	793	742	720	692	681	673	664	729
Verim (%)	-	6.4	9,2	12.7	14.1	15.1	16.2	8

PMS oksidasyonu ile elde edilen TOK giderim verimi ozonlama işleminden daha iyi olmasına rağmen PS oksidasyonundan daha kötü sonuç elde edilmiştir. Atıksuda bulunan iyonlardan sülfat (SO₄²⁻) iyonu, nitrat (NO₃⁻) iyonu, karbonat (CO₃²⁻) iyonu, bikarbonat (HCO₃⁻) iyonu, fosfat (HPO₄²⁻) iyonu ve klorür (Cl⁻) iyonu varlığında PS'in aktive olmadığı görülmüştür. Atıksuda bulunan iyonlardan, sülfat (SO₄²⁻) iyonu ve nitrat (NO₃⁻) iyonu varlığında PMS'in aktive olmadığı; karbonat (CO₃²⁻) iyonu, bikarbonat (HCO₃⁻) iyonu, fosfat (HPO₄²⁻) iyonu ve klorür (Cl⁻) iyonu varlığında PMS'in aktive olduğu görülmüştür. Anyon konsantrasyonları incelendiğinde, sülfat (SO₄²⁻) iyonu ve nitrat (NO₃⁻) iyonu arttıkça bir değişme gözlenmemiştir. Karbonat (CO₃²⁻) iyonu arttıkça PMS aktivesi azalmıştır. Bikarbonat (HCO₃⁻) iyonu, fosfat (HPO₄²⁻) iyonu ve klorür (Cl⁻) iyonu arttıkça PMS aktivesi artmıştır (S Yang ve diğer 2010). Kontrol numunesi verimi, 15 dk.'lık verimden ve PS oksidasyonu kontrol veriminden daha iyi sonuç elde edilmiştir. Atıksu içerisindeki iyonların (HCO₃⁻, Cl⁻), PMS'in aktivasyonunu sağladığı söylenebilir.

PMS oksidasyonu işleminde alınan numunelerde UV-Scan ve renk ölçümleri de yapılmıştır. Yapılan UV-scan sonuçları Şekil 5.6'da verilmiştir.

UV-Scan sonuçları incelendiği zaman ozonlama ve PS oksidasyon işlemine benzer şekilde 254 nm civarında bir pik meydana geldiği ve bu pik değerinin artan oksidasyon süresi ile birlikte azaldığı görülmektedir. Buradan hareketle çift bağlı ve/veya aromatik bileşiklerin PMS oksidasyonu ile ortamdan belirli bir miktar uzaklaştırıldığı söylenebilir. Ayrıca atıksuyun karakterine bağlı olarak 325, 575 nm civarında bir pik değeri daha ortaya çıkmış ve bu pik değeri artan oksidasyon süresi ile birlikte azalmıştır.

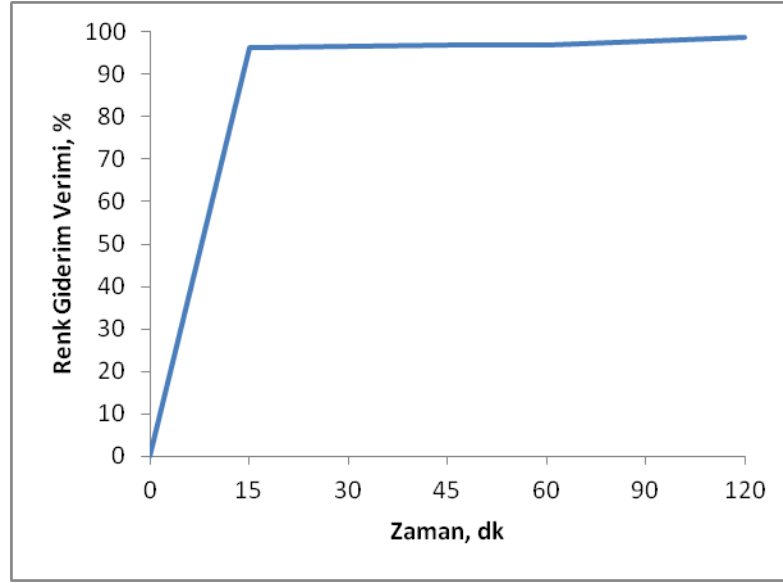


Şekil 5.6. Birinci Numune PMS oksidasyonu ile UV-Scan Sonuçları

436, 525 ve 620 nm'de yapılan renk ölçümü absorbans sonuçları Çizelge 5.8'de görülmektedir.

Çizelge 5.8. Birinci Numune PMS Oksidasyonu Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri

Dalgaboyu	Absorbans (nm)							
	Ham atıksu	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.	Kontrol
436 nm	8.724	0,6583	0,6233	0,6003	0,5884	0,4494	0,2423	0.3675
525 nm	11.314	0,3069	0,3012	0,2655	0,2576	0,164	0,0796	0.146
620 nm	11.177	0,1494	0,1473	0,1043	0,102	0,019	0,0447	0.08489
RES (m^{-1})	3121.5	111.46	107.18	97.01	94.8	63.24	36.66	59.84
Giderim Verimi (%)	-	96.4	96.5	96.9	97	97.9	98.8	98.08



Şekil 5.7. Birinci Numune PMS Oksidasyonu Renk Giderim Verimi

Değerler incelendiği zaman renk giderim verimlerinin TOK giderim verimlerinden çok daha fazla olduğu görülmektedir. PMS oksidasyonu ile elde edilen renk giderim verimi ozonlama işleminden daha iyi olmasına rağmen PS oksidasyonunun gerisinde kalmıştır. Ayrıca oda sıcaklığında yapılan kontrol numunesinin renk giderim verimi 70 °C'de yapılan 120 dakikalık numunenin verimine yakın olmuştur ve PS oksidasyonunun kontrol numunesinin veriminden fazla olmuştur. Atıksu içerisindeki iyonların (HCO_3^- , Cl^-), PMS'in aktivasyonunu sağladığı söylenebilir. Buradan hareketle

PMS oksidasyonunda anyon aktivasyonunun, termal aktivasyonun renk giderim verimine yakın olduğunu söylemek mümkündür. Anyon aktivasyonunun TOK gideriminde çok etkili olmadığı ve renk gideriminde etkili olduğunu söylemek mümkündür.

Çalışmada 60. ve 120. dakikalık oksidasyon işlemi sonunda elde edilen suyun ve kontrol numunesinin BOİ₅ değerleri ölçülmüş ve PMS oksidasyonunun BOİ₅/TOK değeri üzerine etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Birinci Numune PMS Oksidasyonu ile Elde Edilen BOİ₅/TOK Oranları

	BOİ ₅	TOK	BOİ ₅ /TOK
Ham atıksu	245	793	0.30
60.dakika	272	681	0.4
120. dakika	272	664	0.41
Kontrol numunesi	265	736	0.36

PMS ile oksidasyonda da diğer iki işleme benzer olarak BOİ₅ değerlerinde büyük bir artış meydana gelmemiştir. Ancak TOK değerlerinde meydana gelen düşme ile beraber BOİ₅/TOK oranı 120 dakikalık PMS oksidasyonu ile 0.3 değerinden 0.41 değerine yükselmiştir. Kontrol numunesinin BOİ₅/TOK oranı 0.36'da kalmıştır. Burada da ısı ile aktivasyonun BOİ₅/TOK oranını arttırdığı söylenebilir.

Birinci numunenin sonuçlarına genel olarak bakıldığında hem renk gideriminde hem de TOK giderimi ve BOİ₅/TOK oranının arttırılmasında persülfat oksidasyonu peroksimonosülfat ve ozon oksidasyonundan daha iyi sonuçlar vermiştir. Burada ozonla oksidasyon işleminde ozonun hedef dışı bileşiklere yöneldiği ve organik madde giderim veriminde yetersiz kaldığı söylenebilir.

5.2. İkinci Numune İle Yapılan Deneylerin Sonuçları

Boyama işleminin yapıldığı kazanlarından alınan ikinci boyama banyosu atıksuyuna ilk numuneye uygulanan deneysel prosedür uygulanmıştır.

5.2.1. Ozonlama işlemi sonuçları

İlk numune ile yapılan işlemlere benzer şekilde boya banyosundan alınan numuneler 2 g/saat'lik ozon dozu ile 120 dakika boyunca ozonlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde TOK, BOİ₅ ve renk ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. İkinci Numunenin Ozonlama Sonuçları

Ozonlama İşlemi için Belirlenen Şartlar						
Atıksu Hacmi		: 3 l				
Hava Akım Hızı		: 10 l/dk.				
Ortam Havası ile Üretilen O ₃ Miktarı		: 2 g/saat				
TOK _{giriş} (mg/l)	Zaman	Uygulanan Ozon (mg)	Yıkama Şişesinde Tutulan Ozon (mg)*	Kullanılan Ozon (mg)	TOK _{çıkış} (mg/l)	Verim (%)
3016	15 dk.	500	1220 mg ozon	2780 mg ozon	2958	1.9
3016	30 dk.	1000			2898	3.9
3016	45 dk.	1500			2849	5.5
3016	60 dk.	2000			2794	7.3
3016	90 dk.	3000			2706	10.2
3016	120 dk.	4000			2639	12.5

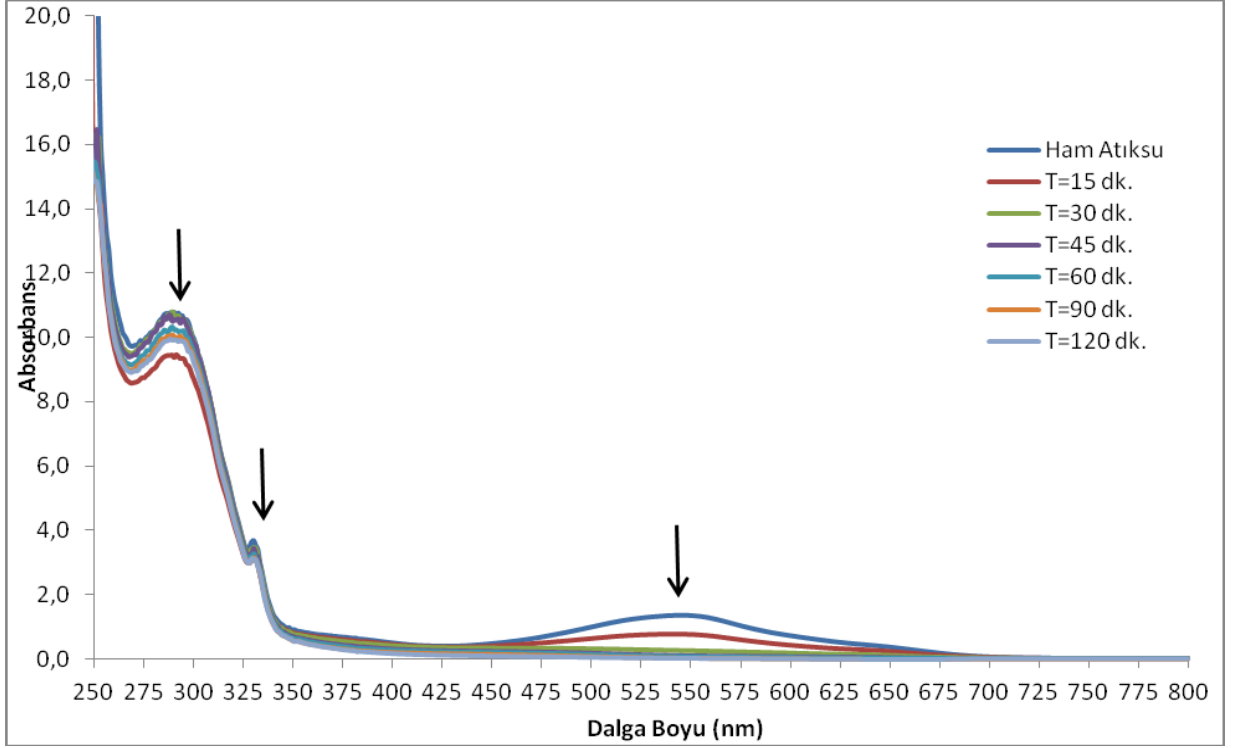
* 120 dakika sonunda yıkama şişelerinde tutulan ozon miktarıdır.

120 dakika sonunda oluşan ozon dozu; 2780 mg ozon/9048 mg TOK= 0.3 mg ozon/mg TOK olarak bulunmuştur. Atıksuya verilen ozon dozu ilk numuneye göre 3 kat daha düşük olmasına rağmen TOK giderim verimi hemen hemen aynı olmuştur. Bu olay iki atıksu karakterinin birbirinden farklı olması dolayısıyla ozonlama veriminin farklılık göstermesiyle açıklanabilir.

Ozonlama işleminde materyal-metod kısmında anlatılan zaman aralıklarında alınan numunelerde UV-Scan ve renk ölçümleri de yapılmıştır. Yapılan UV-scan sonuçları Şekil 5.8'de verilmiştir.

UV-Scan sonuçları incelendiği zaman 280-290 nm civarında bir pik meydana geldiği ve bu pik değerinin artan ozon dozu ile birlikte azaldığı görülmektedir. Buradan hareketle 280 nm'de maksimum absorbans gösteren fenolik grupların artan ozon dozu ile

birlikte azaldığı görülmektedir. Ayrıca 328, 550 nm civarında meydana gelen pik değer de zamanla ozon dozunun artmasıyla azalmıştır.



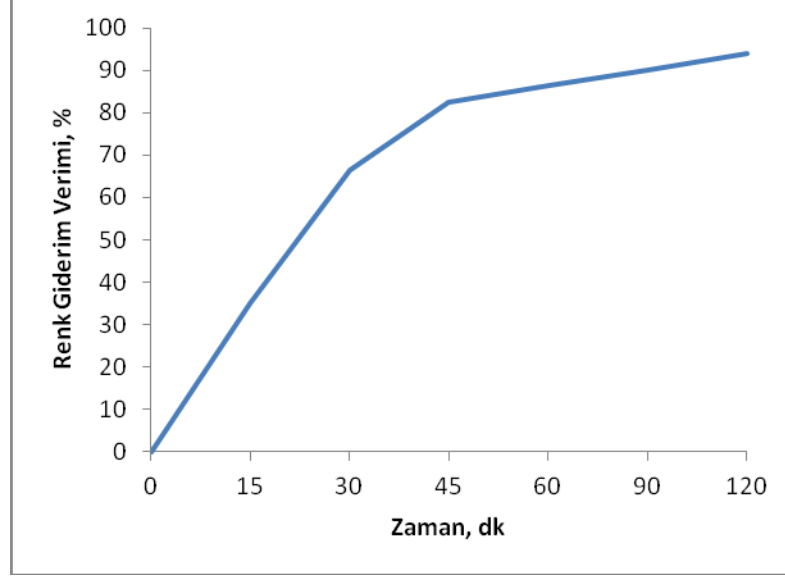
Şekil 5.8. İkinci Numune Ozonlama İşleminde UV-Scan Sonuçları

436, 525 ve 620 nm’de yapılan renk ölçümü absorbans sonuçları Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11. İkinci Numune Ozonlama Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri

Dalgaboyu	Absorbans (nm)						
	Ham atıksu	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.
436 nm	0.399	0.363	0.328	0.229	0.196	0.157	0.101
525 nm	1.263	0.741	0.272	0.114	0.081	0.046	0.027
620 nm	0.541	0.328	0.139	0.044	0.019	0.001	0.001
RES m ⁻¹	220.3	143.2	73.9	38.7	29.6	20.4	12.9
Giderim Verimi (%)	-	35	66.5	82.4	86.5	90	94.1

Değerler incelendiği zaman ozonlama sonucu renk giderim veriminin %94 gibi yüksek bir değerde olduğu görülmektedir. TOK gideriminden çok daha fazla renk giderimi elde edilmesinin nedeni ilk numuneye benzer olarak kromofor grubu parçalayacak kadar ozonun ortamda bulunması ancak bu miktarın organik maddeyi oksitlemeye yeterli olmamasıdır.



Şekil 5.9. İkinci Numune Ozonlama Renk Giderim Verimi

İkinci numune ile yapılan BOI_5 çalışmalarında da hamsuyun, 60. ve 120. dakikalık ozonlama işlemi sonunda elde edilen suyun BOI_5 değerleri ölçülmüş ve ozonlamanın BOI_5/TOK değeri üzerine etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. BOI_5 deneyleri sırasında aşu olarak boyama banyosu atıksularının alındığı fabrikada kurulu ve işler vaziyette bulunan arıtma tesisinin aktif çamur ünitesinden alınan aşu kullanılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. İkinci Numune Ozonlama ile Elde Edilen BOI_5/TOK Oranları

	BOI_5	TOK	BOI_5/TOK
Ham atıksu	105	3016	0.034
60.dakika	115	2574	0.044
120. dakika	115	2460	0.047

Çizelge 5.12’de görüldüğü gibi ham atıksuyun BOİ₅ değeri 105 mg/l gibi son derece düşük bir değerdir. Aynı numunenin TOK değeri 3016 mg/l gibi yüksek bir rakamdır. Boyamada azo gurubu boyar maddelerin kullanılması ve azot bağlarının BOİ₅ üzerine inhibisyon etkisi bilinmektedir. 3016 mg/l ‘lik TOK değerinin daha çok reaksiyona girmeden artan boya kaynaklı olduğu düşünülürse ilk numuneye göre çok daha düşük BOİ₅ değerinin bu boyanın inhibisyonundan kaynaklandığı söylenebilir.

5.2.2. Sıcaklıkla aktifleştirilmiş persülfat sonuçları

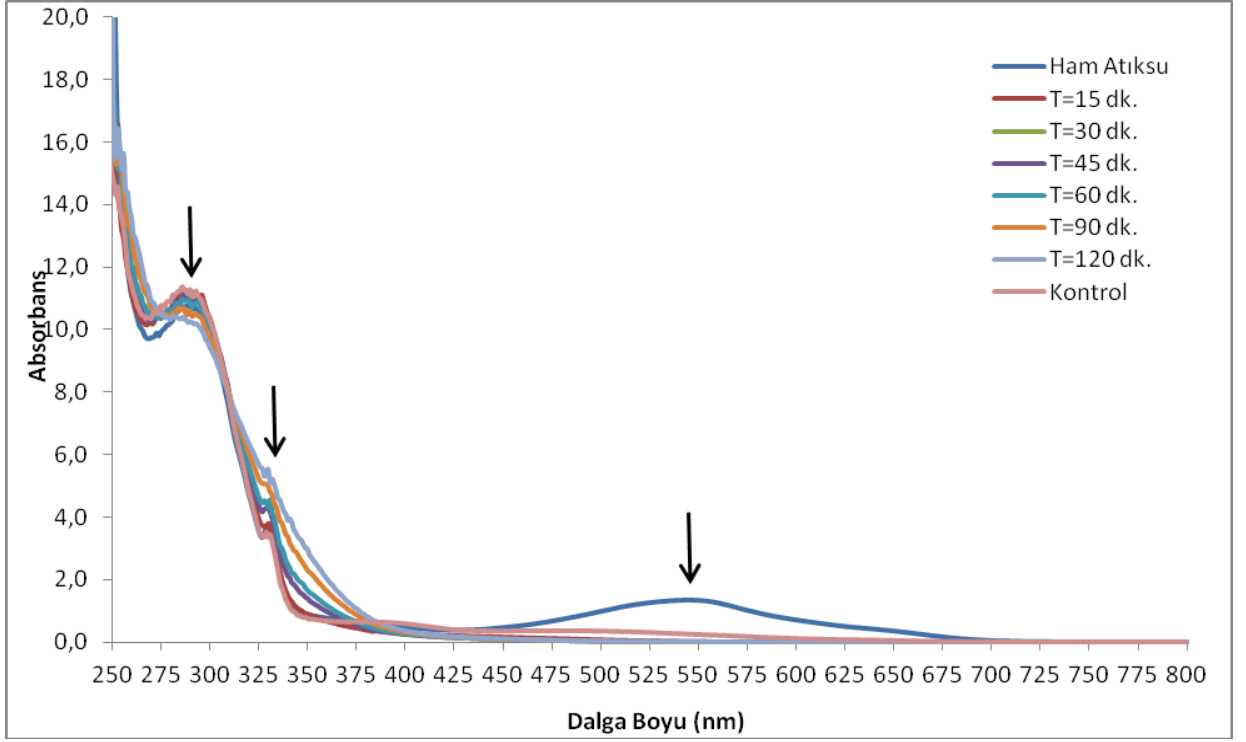
İkinci numuneye de ozonlamanın yanı sıra persülfat (PS) ve peroksimonosülfat (PMS) oksidasyon yöntemleri uygulanmıştır. PS oksidasyon maddesi 30 mmolar (8,11gr/l) olacak şekilde atıksuya dozlanmış ve materyal metod kısmında anlatılan deneysel çalışma prosedürü izlenmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde TOK, BOİ₅ ve renk ölçümleri yapılmıştır. Numunelerde elde edilen TOK giderim verimleri aşağıdaki Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13. İkinci Numune PS Oksidasyonu ile TOK değişimi

		Süre (dk.)						
	Ham atıksu	15	30	45	60	90	120	Kontrol
TOK (mg/l)	3016	2972	2944	2898	2866	2803	2717	2987
Verim (%)	-	1.4	2.4	3.9	4.9	7.0	9.9	0.96

Persülfat oksidasyonu ile elde edilen TOK giderim verimi ozonlama ile elde edilen verimden daha kötü olmasına rağmen sonuçlar birbirine yakın çıkmıştır. Ayrıca oda sıcaklığında yapılan kontrol numunesinin verimi çok düşük çıkmıştır. Buradan termel aktivasyonun verimi oldukça arttırdığını söylemek mümkündür.

PS oksidasyonu işleminde alınan numunelerde UV-Scan ve renk ölçümleri de yapılmıştır. Yapılan UV-scan sonuçları Şekil 5.10’da verilmiştir.



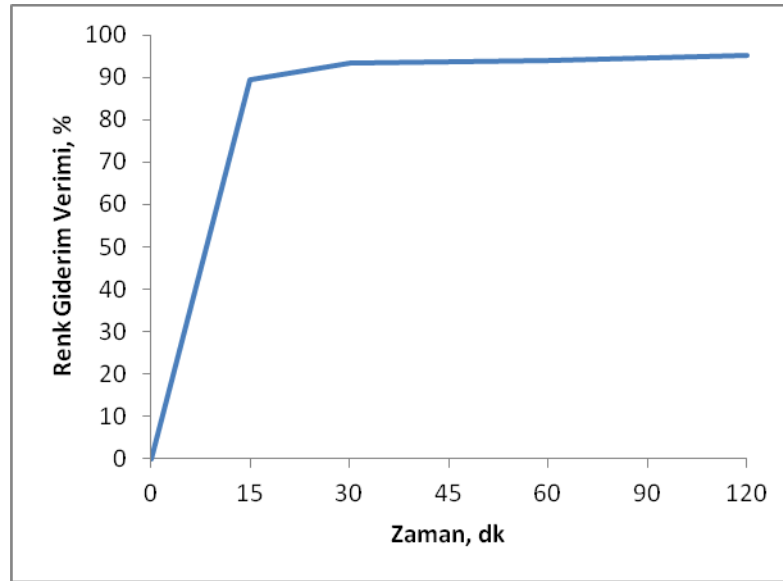
Şekil 5.10. İkinci Numune PS oksidasyonu ile UV-Scan Sonuçları

UV-Scan sonuçları incelendiği zaman ozonlama işlemine benzer bir şekilde 280-290 nm civarında bir pik meydana geldiği ve bu pik değerinin artan oksidasyon süresi ile birlikte azaldığı görülmektedir. Buradan hareketle 280 nm’de maksimum absorbans gösteren fenolik grupların artan oksidasyon süresi ile birlikte azaldığı görülmektedir. Ayrıca 328, 550 nm civarında meydana gelen pik değeri de zamanla oksidasyon süresi artmasıyla azalmıştır.

436, 525 ve 620 nm’de yapılan renk ölçümü absorbans sonuçları Çizelge 5.14’de verilmiştir.

Çizelge 5.14. İkinci Numune PS Oksidasyonu Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri

Dalgaboyu	Absorbans (nm)							
	Ham atıksu	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.	Kontrol
436 nm	0.399	0.190	0.131	0.124	0.116	0.108	0.097	0.362
525 nm	1.263	0.043	0.015	0.014	0.013	0.012	0.009	0.306
620 nm	0.541	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.079
RES, m ⁻¹	220.3	23.4	14.7	13.9	13.0	12.1	10.7	74.7
Giderim Verimi (%)	-	89.3	93.3	93.6	94.0	94.5	95.1	66.0



Şekil 5.11. İkinci Numune PS Oksidasyonu Renk Giderim Verimi

Değerler incelendiği zaman renk giderim verimlerinin TOK giderim verimlerinden çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu konuda daha önce ozon oksidasyonu kısmında anlatılanlara benzer şeyler söylenebilir. Ayrıca oda sıcaklığında yapılan kontrol numunesinin renk giderim verimi 15 dakikalık numunenin veriminden daha geride kalmıştır. Buradan hareketle termal aktivasyonun ikinci numunede de renk giderim verimini arttırdığını söylemek mümkündür.

İkinci numunenin PS oksidasyonunda 60. ve 120. dakikalık oksidasyon işlemi sonunda elde edilen suyun ve kontrol numunesinin BOİ₅ değerleri ölçülmüş ve PS oksidasyonunun BOİ₅/TOK değeri üzerine etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.15’de verilmiştir.

Çizelge 5.15. İkinci Numune PS Oksidasyonu ile Elde Edilen BOİ₅/TOK Oranları

	BOİ ₅	TOK	BOİ ₅ /TOK
Ham atıksu	105	3016	0.034
60.dakika	112	2866	0.039
120. dakika	112	2717	0.041
Kontrol numunesi	110	2978	0.037

Ozonlama işlemine benzer olarak BOİ₅ değerlerinde bir artış meydana gelmemiştir. Ayrıca 120 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda meydana gelen BOİ₅/TOK oranı biyolojik arıtılabilirliği son derece zayıf bir atıksuyu işaret etmektedir.

5.2.3. Sıcaklıkla aktifleştirilmiş peroksimonosülfat sonuçları

İkinci numuneye de peroksimonosülfat (PMS) oksidasyon yöntemi uygulanmıştır. PMS 30 mmolar (9,21 gr/l) olacak şekilde atıksuya dozlanmış ve materyal metod kısmında anlatılan deneysel çalışma prosedürü izlenmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde TOK, BOİ₅ ve renk ölçümleri yapılmıştır. Numunelerde elde edilen TOK giderim verimleri aşağıdaki Çizelge 5.16’de verilmiştir.

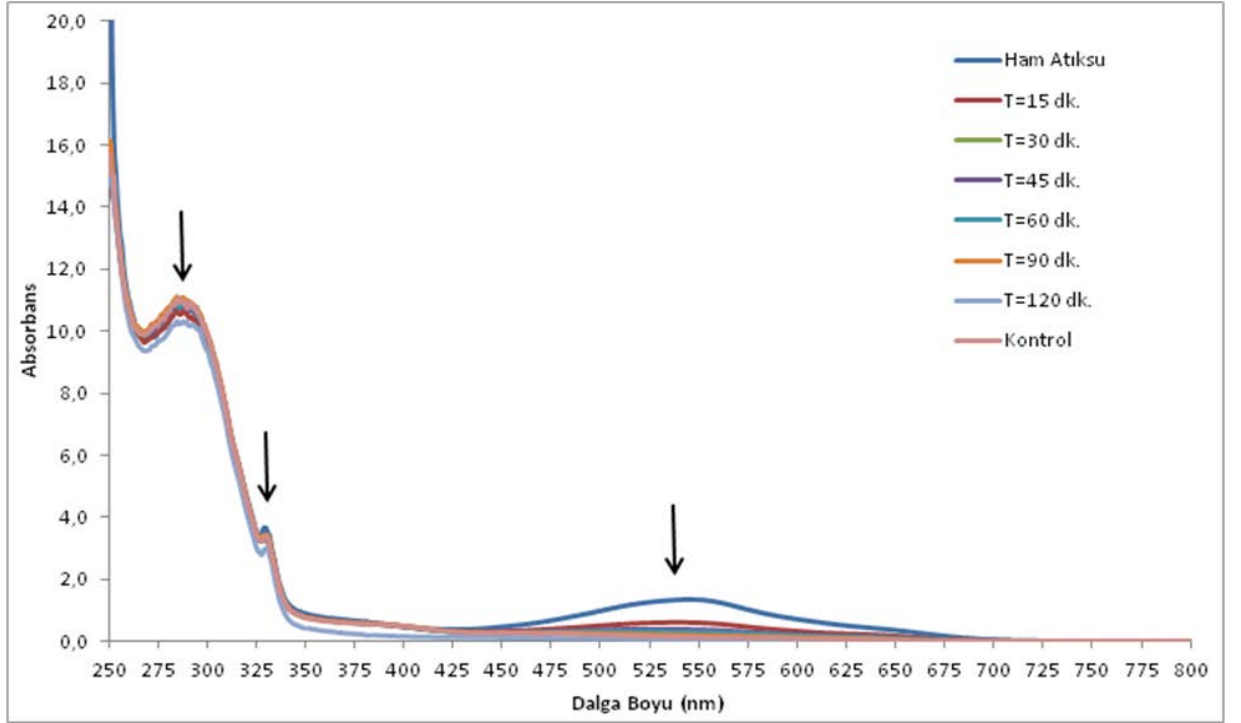
Çizelge 5.16. İkinci Numune PMS Oksidasyonu ile TOK değişimi

		Süre (dk.)						
	Ham atıksu	15	30	45	60	90	120	Kontrol
TOK (mg/l)	3016	2993	2959	2927	2891	2840	2812	2978
Verim (%)	-	0.76	1.9	2.9	4.1	5.8	6.7	1.25

PMS oksidasyonu ile elde edilen TOK giderim verimi diğer iki uygulamanın gerisinde kalmış olmasına rağmen genel olarak diğer iki uygulamada da giderim verimleri yeterli düzeye ulaşamamıştır. PMS oksidasyonu kontrol numunesi verimi, 15. dk'lık verimden ve PS oksidasyonu kontrol numunesi veriminden daha yüksek çıkmıştır. Atıksu içerisindeki iyonlar (HCO_3^- , Cl^-), PMS'nin aktivasyonunu sağladığı söylenebilir.

PMS oksidasyonu işleminde alınan numunelerde UV-Scan ve renk ölçümleri de yapılmıştır. Yapılan UV-scan sonuçları Şekil 5.12'de verilmiştir.

UV-Scan sonuçları incelendiği zaman 280-290 nm civarında meydana gelen pik değer konusunda diğer iki oksidasyon işlemi konusunda belirtilenler söylenebilir.



Şekil 5.12. İkinci Numune PMS oksidasyonu ile UV-Scan Sonuçları

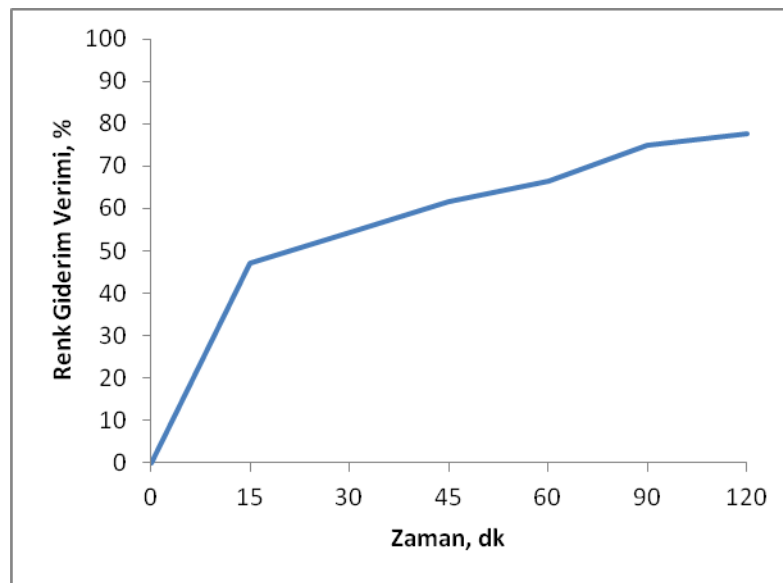
436, 525 ve 620 nm'de yapılan renk ölçümü absorbans sonuçları Çizelge 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.17'de görüldüğü gibi PMS ile oksidasyon işleminde renk giderim verimleri de ozonlama ve PS oksidasyonun gerisinde kalmıştır. Ayrıca oda sıcaklığında yapılan kontrol numunesinin renk giderim verimi, 120 dakikalık numunenin verimine yakın çıkmıştır. Atıksu içerisindeki iyonlar (HCO_3^- , Cl^-), PMS'nin aktivasyonunu sağladığı söylenebilir. Buradan hareketle PMS oksidasyonunda anyon aktivasyonunun, termal aktivasyonun renk giderim verimine yakın olduğunu söylemek mümkündür.

Anyon aktivasyonunun TOK gideriminde çok etkili olmadığı ve renk gideriminde etkili olduğunu söylemek mümkündür. Anyon aktivasyonunun birinci numuneye göre daha az olduğu görülmüştür. Birinci numunedeki klorür konsantrasyonunun yüksek olması ve ikinci numunenin pH değerinin 11.00 olması sonucu bikarbonat iyonlarının azalması ve karbonat iyonlarının artması şeklinde açıklanabilir. Aynı zamanda, ikinci numunedeki klorür konsantrasyonu birinci numuneye göre çok daha az olmasında anyon aktivasyonuna etkisi olmaktadır.

Çizelge 5.17. İkinci Numune PMS Oksidasyonu Sonucu Renk Değerleri ve Giderim Verimleri

Dalgaboyu	Absorbans (nm)							
	Ham atıksu	15 dk.	30 dk.	45 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.	Kontrol
436 nm	0.399	0.326	0.296	0.286	0.282	0.232	0.153	0.267
525 nm	1.263	0.589	0.494	0.386	0.311	0.217	0.098	0.159
620 nm	0.541	0.251	0.214	0.173	0.144	0.101	0.009	0.065
RES, m ⁻¹	220.3	116.6	100.4	84.5	73.7	55	26	49.1
Giderim Verimi (%)	-	47.07	54.4	61.6	66.5	75	88.2	77.7



Şekil 5.13. İkinci Numune PMS Oksidasyonu Renk Giderim Verimi

İkinci numunenin PMS oksidasyonunda 60. ve 120. dakikalık oksidasyon işlemi sonunda elde edilen suyun ve kontrol numunesinin BOİ₅ değerleri ölçülmüş ve PMS oksidasyonunun BOİ₅/TOK değeri üzerine etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 5.18’de verilmiştir.

Çizelge 5.18. İkinci Numune PMS Oksidasyonu ile Elde Edilen BOİ₅/TOK Oranları

	BOİ ₅	TOK	BOİ ₅ /TOK
Ham atıksu	105	3016	0.034
60.dakika	105	2891	0.036
120. dakika	110	2812	0.039
Kontrol numunesi	105	2987	0.035

Diğer iki işleme benzer olarak BOİ₅ değerlerinde bir artış meydana gelmemiştir. Ayrıca 120 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda meydana gelen BOİ₅/TOK oranı biyolojik artılabirliği son derece zayıf bir atıksuyu işaret etmektedir.

İkinci numunenin sonuçlarına bakıldığında renk gideriminde PS oksidasyonu; TOK giderimi ve BOİ₅/TOK oranının artırılmasında ozon oksidasyonunun daha iyi sonuçlar vermiştir. Ancak her üç oksidasyon uygulamasında da elde edilen atıksu biyolojik artılabirliği zayıf bir atıksu olmuştur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Deneysel sonuçlardan elde edilen veriler değerlendirildiğinde en genel anlamda aşağıdaki sonuç ve önerilere ulaşılmıştır.

- Her iki atıksu da boyama banyosundan alınan numune olduğu için yüksek renk ve düşük BOI_5 değeri içermektedir.
- Alınan ilk numunede hem TOK giderim verimi hem de renk giderim verimi açısından persülfat oksidasyonu sonuçları, ozonlama ve peroksimonosülfat oksidasyonu sonuçlarına göre daha iyi sonuçlar vermiştir. İkinci numunede ise TOK giderimi açısından ozonlama renk giderimi açısından ise persülfat oksidasyonu daha iyi sonuçlar vermiştir.
- Her iki numunede de persülfat ve peroksimonosülfat oksidasyonunda oda sıcaklığında yapılan kontrol numunelerinde, hem renk hem de TOK giderimi açısından peroksimonosülfat oksidasyonunun verimi persülfat oksidasyonunun verimini geçmiştir. Buna sebep olarak oda sıcaklığında persülfatın aktifleşmemesi buna karşılık peroksimonosülfatın klorür ve bikarbonat gibi anyonların varlığında aktifleşmesi olarak gösterilebilir. Persülfat oksidasyonu kontrol numunelerindeki elde edilen verim persülfat iyonu oksidasyonu olarak açıklanabilir.
- İlk numunede uygulanan ozon dozu ikinci numuneye uygulanan ozon dozunun yaklaşık olarak 3 katı olmasına rağmen, ikinci numunedeki ozonlama uygulaması ile elde edilen renk verimi ilk numunede elde edilen verimden daha yüksek bulunmuş ayrıca TOK giderim verimleri birbirine çok yakın çıkmıştır. İlk numunedeki klorür konsantrasyonunun çok yüksek oluşu sonucu ozon gazının hedef dışı bileşiklere yönelerek özellikle klorürü, klor gazına yükseltgemek amacıyla harcadığı ve verimin bu yüzden düşük kaldığı söylenebilir.
- Bütün uygulamalarda renk giderim verimleri TOK giderim verimlerinden çok daha yüksek bulunmuştur. Verilen oksidan maddesi dozlarının veya bekleme sürelerinin boya kromofor grubunu parçalama yettiği ancak organik maddeyi oksitlemeye tam olarak yetmediği söylenebilir.

- Her iki atıksuda da oksidasyon uygulamaları ile BOİ₅ değerinde kayda değer bir artış sağlanamamıştır. Ancak ilk numunede özellikle persülfat oksidasyonu ile TOK değerinin düşmesiyle birlikte BOİ₅/TOK oranında belirli bir artış sağlanabilmiştir.
- Renklilik sayısında AB standardı 15 m⁻¹ olduğundan PS oksidasyonu sonucu elde edilen yüksek renk giderim verimleri ile bu standart sağlanmıştır. Fakat diğer uygulamalarda da yüksek renk giderim verimleri olmasına rağmen bu standart sağlanamamıştır. Ancak üretimden gelen boyama atıksularının dışındaki renksiz suların seyreltme etkisi ve daha sonraki arıtma ünitelerinin de renk giderimi ile standartlar rahatlıkla sağlanabilir.
- Özellikle tekstil endüstrisi gibi yüksek sıcaklığa sahip atıksularda daha büyük bekleme süreleri ile persülfat ve peroksimonosülfat oksidasyonu ile daha yüksek TOK giderim verimlerine ulaşmak mümkündür.
- Her üç uygulamada çamur çıkarmadığı için özellikle renk gideriminde daha düşük dozları uygulandığı zaman, boya banyosu dışındaki renksiz yıkama suları da göz önüne alındığında deşarj standartlarının yakalanmasında bir problem olmayacağı görülmektedir.
- Çalışma iki adet reaktif boya banyosu atıksuları ile yürütülmüştür. Diğer boya banyosu atıksuları ile de benzer çalışmalar tekrarlanmalıdır.
- Yapılan uygulamalar sonucu elde edilen atıksuların biyolojik arıtılabilirliklerinin tam olarak ortaya çıkması için ilave biyolojik arıtılabilirlik deneylerine ihtiyaç vardır.

7. KAYNAKLAR

- Abdo M S E , Shaban H and Bader M S H (1998). Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalysts, *Journal of Environmental Science and Health (A)*, 23(7), 697-710.
- Adams C D , Fusco W and Kanzelmeyer T (1995). Ozone, hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium-and copper-complex dyes: Declorization and metal release, *Ozone Science & Engineering*, 17, 149-162.
- Aieta E M, Reagan K M, Lang J S, McReynolds L, Kang J-W and Glaze W H (1988). Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Pilot-scale evaluations, *Journal of American Water Work Association (AWWA)*, 80(5), 64-72.
- Alaton I A , Kornmüller A and Jekel M R (2002). Ozonation of Spent Reactive Dye-Baths: Effects of HCO₃⁻²/CO₃⁻² Alkalinity, *Journal of Environmental Engineering*, 128(8), 689-696.
- Anipsitakis G P, Dionysiou D D and González M (2006). Cobalt-Mediated Activation Of Peroxymonosulphate And Sulphate Radical Attack On Phenolic Compounds. Implications Of Chloride Ions, *Environ. Sci. Tech.*,40, 1000-1007.
- Anipsitakis G P ve Dionysiou D D (2004). Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, *Appl. Catal. B Environ.*,54, 155–163.
- Anipsitakis G P ve Dionysiou D D (2003). Degradation Of Organic Contaminants In Water With Sulphate Radicals Generated By The Conjunction Of Peroxymonosulphate With Cobalt, *Environ. Sci. Tech.*, 37, 4790-97.
- Arslan I ve Balcioglu A (2000). Effect of Common Reactive Dye Auxiliaries on the Ozonation of Dyehouse Effluents Containing Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Ring, *Desalination*, 130, 61-71.
- APHA-AWWA-WPCF (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington DC.
- Bayduz N (1996). *Boyama Teknolojisi 1-Ders Notları*, Marmara Üniv. Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü, İstanbul.
- Becerir B (2006). *Boyama Teknolojisi Ders Notları*, Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- Beltrán F J (2004). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Beszedits S (1980). Ozonation to decolor textile effluents, *American Dyestuff Reporter*, 69(8), 37.

- Carey J H (1992). An Introduction Of AOPs For Destruction Of Organics In Wastewater, *Water Pollut. Res. J.*, 27, 1-21.
- Chawla O P and Fessenden R W (1975). Electron Spin Resonance And Pulse Radiolysis Studies Of Some Reactions Of $\text{SO}_4^{\cdot-}$, *J. Phys. Chem.*, 79, 2693-2700.
- Chitose N, Katsumura Y, Domae M, Zuo Z ve Murakami T (1999). Radiolysis Of Aqueous Solutions With Pulsed Helium Ion Beams – 2. Yield Of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ Formed By Scavenging Hydrated Electron As A Function Of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Concentration, *Radiat. Phys. Chem.*, 54, 385-91.
- Clarke K, Edge R, Land E J, Navaratnam S and Truscott T G (2008). The Sulphate Radical Is Not Involved In Aqueous Radiation Oxidation Processes, *Radiat. Phys. Chem.*, 77, 49-52.
- Criquet J and Vel Leitner N K (2009). Degradation of acetic acid with sulphate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere*, 77, 194–200.
- De Laat J and Le T G (2005). Kinetics And Modelling Of The Fe(III)/HO System In The Presence Of Sulphate In Acidic Aqueous Solutions, *Environ. Sci.Tech.*, 39, 1811-18.
- Dogliotti L and Hayon E (1977). Flash Photolysis Of Per[Oxydi]Sulphate Ions In Aqueous Solutions. The Sulphate And Ozonide Radical Anions, *J. Phys. Chem.*, 71, 2511-16.
- Dogliotti L ve Hayon E (1967). Flash Photolysis Of Persulfate Ions In Aqueous Solutions. Study Of The Sulfate And Ozonide Radical Anions, *J. Phys. Chem.*, 71, 2511-16.
- Dokuzoğlu Z (2008). Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyon İşlemiyle Biyolojik Arıtılabilirliğinin Artırılması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Droste R L (1997). Theory And Practice Of Water And Wastewater Treatment. John Wiley & Sons Inc. 799s.
- Ebersson L (1987). Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin.
- Edwards M, Benjamin M M and Tobiasson J E (1994). Effect of ozonation on coagulation of NOM using polymer alone and polymer/metal salt mixtures, *Journal of American Water Work Association (AWWA)*, 86(1), 105-116.
- Evans F L (1972). Ozone in Water and Wastewater, Ann Arbor Science Publisher Inc., Michigan.

- Gahr F, Hermanuts F and Oppermann W (1994). Ozonation An important technique to comply with new German Laws for textile wastewater treatment, *Water Science & Technology*, 30(3), 225-263.
- Green J M and Sokol C (1985). Using color to decolorize dyeing plant wastewater, *American Dyestuff Reporter*, 74(4), 50.
- Gogate P R and Pandit A B (2004). A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551.
- Goldstein S, Czapski G ve Rabani J (1994). Oxidation Of Phenol By Radiolytically Generated $\cdot\text{OH}$ And Chemically Generated $\text{SO}_4^{\cdot-}$. A Distinction Between $\cdot\text{OH}$ Transfer And Hole Oxidation In The Photolysis Of TiO_2 Colloid Solution, *J. Phys. Chem.*, 98, 6586-91.
- Gurusamy A (2002). Adsorption of Basic Dye on Strongly Chelating Polymer: Batch Kinetics Studies. *Iranian PolynterJournal*, 1: 237-244.
- Hayon E, Treinin A and Wilf J (1972). Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- and SO_5^- radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 47-57.
- Hornig J Y and Huang S D (1993). removal of organic dye (Direct Blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation techniques, *Environmental Science and Technology*, 27(6), 1169-1175.
- Horvath M, Bilitzky L and Hüttner J (1985). *Ozone Elsevier Science Publishers*.
- Huang Y F ve Huang Y H (2009a). Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of Bisphenol A using a novel UV- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2$ -Fe(II,III) two-stage oxidation process, *J. Hazard. Mater.*, 162, 1211-1216.
- Huang K, Zhao Z, Hoag G E, Dahmani A and Block P A (2005). Degradation Of Volatile Organic Compounds With Thermally Activated Persulfate Oxidation, *Chemosphere*, 61, 551-60.
- Huang K, Counttenye R A, Hoag G E (2002). Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, 49: 413-420.
- Huang C R, Lin Y K and Shu H Y (1994). Wastewater decolorization and TOC reduction by sequential treatment, *American Dyestuff Reporter*, 83(10), 15.
- İmren C (2011). Endokrin Bozucu Dimetil Fitalatın Sülfat Radikali Bazlı Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri İle Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Jekel M R (1994). Flocculation effects of ozone, *Ozone Science & Engineering*, 16, 55-56.

- Johnson R L, Tratnyek P G and Johnson R O (2008). Persulfate Persistence Under Thermal Activation Conditions, *Environ. Sci. Tech.*42, 9350-56.
- Kocaer F O, Alkan U (2002). Boyar madde _çeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, Bursa.
- Koch M, Yediler A, Lienert D, Insel G and Kettrup A (2002). Ozonation of Hydrolysed Azo Reactive Yellow 84, *Chemosphere*, 46, 109-113.
- Koyuncu İ and Afşar H (1996). Decomposition of dyes in the textile wastewater with ozone, *Journal of Environ. Science and Health A*, 31(5), 1035-1041.
- Kurcan P (2006). Boyahane Atıksularının İleri Oksidatif Yöntemlerle Dekolorizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Langlais B, Reckhow D A and Brink D R (1991). *Ozone in Water Treatment, Application and Engineering*, Lewis Publisher, Michigan, USA.
- Legrini O, Oliveros E and Braun A M (1993). Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem.Rev.*, 93, 671-698.
- Liang C and Su H W (2009). Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.*,48 (11), 5558–5562.
- Liang C and Bruell C J (2008). Thermally Activated Persulfate Oxidation Of Trichloroethylene: Experimental Investigation Of Reaction Orders, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2912-18.
- Liang C J, Lee I L, Hsu I Y, Liang C and Lin Y L (2008). Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media, *Chemosphere*,70, 426–435.
- Lin S H and Chen M L (1997a). Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Research*, 31(4), 868-876.
- Lin S H and Chen M L (1997b). Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion Exchange, *Desalination*, 109, 121-130.
- Lin S H and Chen M L (1997c). Combined ozonation and ion Exchange treatments of textile wastewater effluents, *Journal of Environ.. Science and Health A*, 32(7), 1999-2010.
- Lin S H and Lin C M (1991-92). Decolorization of textile waste effluents by ozonation, *Journal of Environmental Systems*, 21(2), 143-156.
- Lin S H and Lin C M (1993). Treatment to textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Water Research*, 27(12), 1743-1748.

- Marinas B J, Liang S and Aieta E M (1993). Modeling hydrodynamics and ozone residual distribution in a pilot-scale ozone bubble-diffuser contactor, *Journal of American Water Work Association (AWWA)*, 85(3), 90-100.
- Marmagne O, Coste C (1996). Color Removal From Textile Plant Effluents. *American Dyestuff Reporter*.
- McElroy W J and Waygood S J (1990). Kinetics Of The Reactions Of The $\text{SO}_4^{\cdot-}$ Radical With SO_4 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O , and Fe^{2+} . *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 86, 2557-64.
- Mora V C, Rosso J A, Le Roux G C, Martire D O and Gonzalez M C (2009). Thermally Activated Peroxydisulfate In The Presence Of Additives: A Clean Method For The Degradation Of Pollutants, *Chemosphere*, 75, 1405-09.
- Metcalf and Eddy Inc. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd edn, McGraw-Hill, New York.
- Nakagawa K, Namba A, Mukai S R, Tamon H, Ariyadejwanich P and Tanthapanichakoon W (2004). Adsorption of Phenol and Reactive Dye from Aqueous Solution on Activated Carbons from Solid Wastes, *Water Research*, 38, 1791.
- Oğuz E, Keskinler B and Çelik Z (2005). Ozonation of Aqueous Bomaplex Red Cr-L Dye in a Semi-Batch Reactor, *Dyes and Pigments*, 64, 101-108.
- Parsons S (2004). *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publications.
- Peleg M (1976). The chemistry ozone in the treatment of water, *Water Research*, 10, 361-365.
- Perkins W S, Namboodri C G and Walsh W K (1994). Decolorization dyes with ozone and chlorine in *Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*, Volume 3, Technomic Publishing Co. Inc.
- Perkowski J, Kos L and Ledakowicz S (1996). Application of ozone in textile wastewater treatment, *Ozone Science & Engineering*, 18, 73-85.
- Peyton G R (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers, *Mar. Chem.* 41, 91-103.
- Rajeshwarisivaraj, Sivakumar S, Senthilkumar P and Subburam V (2001). Carbon from Cassava Peel, and Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solution, *Bioresource Technology*, 80: 233.
- Robinson T, McMullan G, Marchant R, and Nigam P (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77: 247-255.

- Robson M C and Rice R G (1991). Wastewater ozonation in the U.S.A.-History and current status-1989, *Ozone: Science & Engineering*, 13(1), 23-40.
- Sotelo J L, Beltran F J, Benitez and Beltran-Heredia J (1989). Henry's Law constant for the ozone-water system, *Water Research*, 23(10), 1239-1249.
- Stanbury D M (1989). *Advances in Inorganic Chemistry*. A.G. Sykes (Ed.), Academic Press: San Diego.
- Teramoto M, Imamura S, Yatagai N, Nishikawa Y and Teranishi H (1981). Kinetics of the self-decomposition of ozone and the ozonation of cyanide ion and dyes in aqueous solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 14(5), 383-388.
- Tomiyasa H, Fukutomi H and Gordon G (1985). Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, *Inorganic Chemistry*, 24, 2962.
- Tünay O (1996). Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, Sayı:1582, İstanbul.
- Tzitzis M, Vayenas D V and Lyberatos G (1994). Pretreatment of textile industry wastewater with ozone, *Water Science & Technology*, 29(9), 151-160.
- Unkroth A, Wagner V and Sauerbrey R (1997). Laser-assisted photochemical wastewater treatment, *Water Science & Technology*, 35(4), 181-188.
- Willmott N, Guthrie J, and Nelson G (1998). The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114: 38-41.
- Wu J and Wang T (2001). Ozonation of Aqueous Azo Dye in a Semi-Batch Reactor, *Wat. Res.*, 35(4), 1093-1099.
- Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, Niu R (2010). Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 552-558.
- Yılmaz K (2010). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Magnezyum Flokülasyonu İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Zhang Y Q, Du X Z, Huang W L (2011). Temperature effect on the kinetics of persulfate oxidation of p-chloroaniline. *Chinese Chemical Letters*, 22: 358-361.

8. ÖZGEÇMİŞ

Çevre Mühendisi İlyas BAYRAKTAR, 1986 yılında Türkiye'nin İstanbul şehrinde doğmuştur. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2005 yılında başladığı Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2009 yılında fakülte ikincisi olarak mezun olmuştur. 2009 yılında başladığı çalışma hayatında Özdemirbağlar Geri Dönüşüm, Fibonasi Yönetim Danışmanlık'ta Çevre Mühendisi olarak çalıştı ve Siam İş Sağlığı ve Güvenliği Çevre Eğt. ve Dan. Hiz. Tic. Ltd. Şti. halen çalışmaktadır. 2010 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.