

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE REAKTİF BOYA
BANYOLARINDA OZON İLE RENK GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Tuğba ÖLMEZ
501970408011**

İ.C. YÜKSEK LİSANS TEZİ
DOKÜMANI
501970408011

98485

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Mayıs 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Haziran 1999**

**Tez Danışmanı :
Diğer Jüri Üyeleri**

**Doç.Dr. N. Işık KABDAŞLI
Prof.Dr. Olcay TÜNAY (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Miray BEKBÖLET (B.Ü.)**

[Signatures]

HAZİRAN 1999

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
BÖLÜM 2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KİMYASAL OKSİDASYON İLE RENK GİDERİMİ	3
2.1 Tekstil Endüstrisinde Renk Problemi	3
2.2 Renk Giderim Yöntemleri	4
2.2.1 Adsorpsiyon	6
2.2.2 Kimyasal çöktürme ve flokülasyon	7
2.2.3 Oksidasyon	9
2.3 Ozon ile Kimyasal Oksidasyon	10
2.3.1 Ozon Reaksiyonları	10
BÖLÜM 3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYARMADDELER, ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMA ŞEKİLLERİ	17
3.1 Tekstilde Kullanılan Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler	17
3.1.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması	18
3.1.2 Boyama özelliklerine göre sınıflandırma	19
3.2. Reaktif Boyarmaddeler	21
3.2.1 Reaktif boyar maddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri	22
3.2.2 Reaktif boyarmaddelerde reaktivite	26
3.2.3 Reaktif boyarmadde ile boyama	27
3.2.4 Reaktif boyarmaddeler ile boyama şekilleri	28
3.2.4.1 Reaktif boyarmaddelerle çektirme metoduna göre boyama	28
3.2.4.2 Reaktif boyarmaddeler ile yarı kontinü ve kontinü boyama	33

BÖLÜM 4. REAKTİF BOYARMADDELERİN OZON İLE OKSİDASYONU VE OKSİDASYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN BELİRLENMESİ	34
4.1 Reaktif Boyarmaddelerin Ozon İle Oksidasyonu	34
4.1.1 Asit boyarmaddeler	34
4.1.2 Dispers boyarmaddeler	37
4.1.3 Direkt boyarmaddeler	40
4.1.4 Reaktif boyarmaddeler	41
4.2 Reaktif Boyarmaddelerin Yapı Özellikleri ve Ozon ile Kimyasal Oksidasyonuna Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi	46
4.2.1 Reaktif boyarmaddelerin yapı özellikleri	46
4.2.2 Boya uygulanması çerçevesinde bileşenlerin etkilerinin incelenmesi	46
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA	49
5.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması	49
5.2. Materyal ve Metod	50
5.3 Deneysel Çalışmada Kullanılan Boya Banyoları Numuneleri Uygulama Esasları	52
5.4. Boya Banyoları Karakterizasyonu	52
5.5 Deneysel Çalışma Sonuçları	54
5.5.1 Procion boya numunesi deneysel çalışma sonuçları	54
5.5.2 Remazol boya numuneleri deneysel çalışma sonuçları	66
SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	79
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	88

ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum engin bilgilerini ve zamanını benimle paylaşan ve ihtiyaç duyduğum her anda yanımda olan çok değerli hocam Doç. Dr. Işık KABDAŞLI'ya tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tüm çalışma boyunca bana yol gösteren ve değerli bilgilerini benimle paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışma sırasında sağladıkları yardım ve verdikleri moral için tüm arkadaşlarıma ve tüm laboratuvar personeline teşekkür ederim.

Tüm çalışmam boyunca beni yalnız bırakmayan ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Melike GÜREL, Mahmut ALTINBAŞ, ve Hakan DULKADİROĞLU'na çok teşekkürler.

Beni bugünlere getiren anneme, babama, her zaman yanımda oldukları, beni destekledikleri ve sevdikleri için teşekkürler.

Haziran 1999

Tuğba ÖLMEZ

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Boyaların Sınıflandırılması	4
Tablo 2.2	: Çeşitli Flokulantlar ile Renk Giderim Verimleri	9
Tablo 2.3	: Çeşitli Oksidanların Redoks Potansiyeli	11
Tablo 2.4	: Ozonun Bozunma Reaksiyonları	12
Tablo 2.5	: Ozon Bozunma Kinetiğinde Deneysel Kinetik Hız Sabitleri	16
Tablo 3.1	: Reaktif Boyarmaddeler İçin Bazı Bilgiler	24
Tablo 4.1	: Asit Boyarmadde İsimleri ve Color Index Numaraları	34
Tablo 4.2	: Ozonlanmış Dispers Boyarmaddelerin pH ve İletkenliği	38
Tablo 4.3	: Boya Banyosunda İlave Edilen Diğer Kimyasallar ile Birlikte Dispers Red 60'ın Ozonlanması	39
Tablo 4.4	: İncelenen Reaktif Boyarmaddeler	42
Tablo 5.1	: Boya Banyoları Numuneleri Uygulama Esasları	53
Tablo 5.2	: Boya Banyoları Karakterizasyonu	54
Tablo 5.3	: Numune I'ın Ozonla Renk Gideriminin Doza Bağlı Değişimi	54
Tablo 5.4	: Numune I'ın Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	55
Tablo 5.5	: Sentetik Numune I'ın Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 59 mg dk ⁻¹)	55
Tablo 5.6	: Numune I'ın Ozonla Renk Gideriminin pH'a Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 65.5 mg dk ⁻¹)	58
Tablo 5.7	: NaCl İlaveli Sentetik Numune I'ın Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 60 mg dk ⁻¹)	62
Tablo 5.8	: NaCl ve Na ₂ CO ₃ İlaveli Sentetik Numune I'ın Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	62
Tablo 5.9	: NaCl, Na ₂ CO ₃ ve İyon Tutucu İlaveli Sentetik Numune I'ın Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 61 mg dk ⁻¹)	64
Tablo 5.10	: Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Doza Bağlı Değişimi	66
Tablo 5.11	: Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 68 mg dk ⁻¹)	69
Tablo 5.12	: Sentetik Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 63 mg dk ⁻¹)	69
Tablo 5.13	: Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin pH'a Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 70.4 mg dk ⁻¹)	71
Tablo 5.14	: NaCl İlaveli Sentetik Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 64 mg dk ⁻¹)	73
Tablo 5.15	: NaCl ve Na ₂ CO ₃ İlaveli Sentetik Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 64 mg dk ⁻¹)	73
Tablo 5.16	: Numune III'ün Ozonla Renk Gideriminin Doza Bağlı Değişimi	75

Tablo 5.17	: Numune III'ün Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 72 mg dk ⁻¹)	75
Tablo 5.18	: Numune III'ün Ozonla Renk Gideriminin pH'a Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 73.7 mg dk ⁻¹)	77



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Substratın Ozon ve Ozon Bozunma Ürünleri ile Verdiği Reaksiyonlar	12
Şekil 2.2	: Karbonat İyonlarının Ozon Bozunma Ürünleri ile Reaksiyonu	13
Şekil 3.1	: Reaktif Boyarmaddelerin Genel Yapısı	23
Şekil 3.2	: Procion H-EXL Boyarmaddeleri ile Standart Boyamada Sıcaklık-Süre Diyagramı	30
Şekil 3.3	: Procion H-EXL Boyarmaddeleri ile Aparatta İplik Boyamada Sıcaklık-Süre Diyagramı	31
Şekil 3.4	: Procion H-EXL Boyarmaddeleri ile Aparatta İplik Boyamada Sıcaklık-Süre Diyagramı	31
Şekil 3.5	: Procion H-EXL Boyarmaddeleri ile Excel Migrasyon Metodu ile Boyama Diyagramı	32
Şekil 4.1	: Asit Boyarmaddeler İçin pH 10'da Renk Giderimine Sıcaklığın Etkisi	35
Şekil 4.2	: Asit Boyarmaddeler İçin pH 4'te Renk Giderimine Sıcaklığın Etkisi	36
Şekil 4.3	: Asit Boyarmaddelerin Ozonlama Süresine Bağlı Olarak Renk Giderimi	36
Şekil 4.4	: Dispers Boyarmaddelerin Ozonlama Süresine Bağlı Olarak Renk Giderimi	37
Şekil 4.5	: Disperse Yellow 64 Boyarmaddesinin Ozonlama Süresine Bağlı Olarak Renk Giderimi	38
Şekil 4.6	: Direkt Boyarmaddelerin Ozonlama Süresine Bağlı Olarak Renk Giderimi	40
Şekil 4.7	: Direk Boyarmaddelerin Farklı Konsantrasyonlarına Bağlı Olarak Ozonlama Süresindeki Değişim	41
Şekil 4.8	: Farklı Boya Konsantrasyonlarındaki Reaktif Boyaların Karışımının Renk Giderimi	42
Şekil 4.9	: Reaktif Boyarmaddelerin Renk Gideriminin Zamana Bağlı Değişimi	43
Şekil 4.10	: Reactive Red 195 İçin Ozon ile Renk Gideriminde pH'ın Etkisi ...	44
Şekil 4.11	: Boya Banyosu İlavelerinin Renk Giderimine Etkileri	44
Şekil 5.1	: PCI Model GL-1 Marka Ozon Jeneratörü	51
Şekil 5.2	: Oksidasyon Deneylerinin Yürütüldüğü Düzenek	51
Şekil 5.3	: Numune I'ın Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi ..	56
Şekil 5.4	: Sentetik Numune I'ın Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	57
Şekil 5.5	: Havalandırılmış Numune I'de Ozon ile Renk Gideriminin pH ile Değişimi	59
Şekil 5.6	: NaCl İlaveli Sentetik Numune I'ın Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	61

Şekil 5.7	: NaCl ve Na ₂ CO ₃ İlaveli Sentetik Numune I'in Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	63
Şekil 5.8	: NaCl, Na ₂ CO ₃ ve İyon Tutucu İlaveli Sentetik Numune I'in Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	65
Şekil 5.9	: Numune II'nin Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	67
Şekil 5.10	: Sentetik Numune II'nin Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	68
Şekil 5.11	: Havalandırılmış Numune II'de Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	70
Şekil 5.12	: NaCl İlaveli Sentetik Numune II'nin Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	72
Şekil 5.13	: NaCl ve Na ₂ CO ₃ İlaveli Sentetik Numune II'in Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	74
Şekil 5.14	: Numune III'ün Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	76
Şekil 5.15	: Havalandırılmış Numune III'ün Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi	78



TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE REAKTİF BOYA BANYOLARINDA OZON İLE RENK GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde pamuklu boyamada kullanımına sık rastlanan reaktif boyaların cinslerine bağlı olarak kaynak bazında ozon ile renk gideriminin incelenmesi ve buna etki eden faktörlerin belirlenmesidir.

Boya banyosu bileşenleri esas alınarak ozon ile renk giderimine etki eden faktörler, literatürde yer alan çalışmalar çerçevesinde; pH, ortamda NaCl'ün ve Na₂CO₃'ün mevcudiyeti olarak belirlenmiştir. Bu faktörlerin ozon ile renk giderimine etkilerinin araştırılması amacıyla yürütülen deneysel çalışmada, reaktif boyamanın temel iki grubu olan ve Türkiye'de kullanımına sık rastlanan Procion ve Remazol banyolarından kaynak bazında numuneler alınmış ve bunlara paralel sentetik numuneler hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan her iki boya banyosu numunesinde renk giderimi sentetik numunelere göre daha uzun süre ve daha fazla ozon beslemesi ile gerçekleşmiştir. Procion ve Remazol boya banyoları üzerinde yürütülen renk giderme deney sonuçları birbiri ile mukayese edildiğinde, 1600 Pt-Co renk birimli Procion boya numunesinde aynı çıkış rengine ulaşmak için 2500 Pt-Co renk birimli Remazol boya numunesine göre 3 kat daha fazla süre ve ozon beslemesine ihtiyaç duyulmuştur. Dolayısıyla Procion boya numunesinde boyar madde kromofor gruplarının Remazol boya numunesindekilere nazaran ozon ile daha oksitlenebilir yapıda olduğu belirlenmiştir.

pH, NaCl ve Na₂CO₃'ün mevcudiyetinin ozon ile renk giderimi üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalardan, kullanılan her iki boya numunesi için bu faktörlerin belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimi esasları belirlenerek uygulamada dikkat edilmesi gereken noktalar vurgulanmıştır.

COLOR REMOVAL OF REACTIVE DYE BATHS WITH OZONE IN TEXTILE INDUSTRY

SUMMARY

The aim of the study is the source based investigation of color removal of reactive dyes, used frequently in cotton dyeing operations of textile industry, with ozone and determination of the factors effecting it.

Based on the literature survey, factors effecting color removal with ozone are determined as pH and presence of NaCl and Na₂CO₃.

In the experimental study conducted to investigate these factors, source based samples are taken from Procion and Remazol dyes, two primary groups of reactive dyes which find excessive use in Turkey and synthetic samples are prepared in parallel.

In both of the dye bath samples color removal was possible with a higher amount ozone feeding and in a longer time compared to that of synthetic samples. When the experimental results of Procion and Remazol dyes are compared, it is observed that 3 times more amount of ozone feeding and time is required for the Procion dye sample having 1600 Pt-Co units of color than that of the Remazol dye sample having 2500 Pt-Co units of color. Thus it is determined that the chromofor groups of the procion dye sample is harder to oxidize with ozone than the chromofor groups of remazol dye sample.

In the experimental studies conducted in order to determine the factors effecting color removal with ozone, namely pH, NaCl and Na₂CO₃ it may be conducted that these factors do not have a significant effect.

In this study, the bases of color removal of reactive dye baths with ozone in textile industry is determined and the important aspects in the application are pointed out.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

21. yüzyıla girilirken, tekstil endüstrisi dünyada gelişmiş ülkelerin ekonomisinde olduğu kadar, gelişmekte olan ülkelerin ekonomisinde de büyük rol oynamaktadır. Kullanılan hammaddelerin, uygulanan tekniklerin, elde edilen ürünlerin işletmelere göre değişiklik göstermesi, gerek atıksuların miktarı gerekse atıksularda bulunan kirleticilerin tür ve konsantrasyonlarında farklılıklara sebep olmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi ilk endüstriyel atıksu arıtma uygulamalarının yapıldığı ve arıtma konusunda üzerinde en çok çalışılan endüstrilerden başlıcaları arasındadır.

Renk, boyama işlemlerinin yapıldığı tekstil endüstrisi atıksularının en karakteristik parametrelerinden biridir. Coğrafi şartlara, kültürel özelliklere ve günün modasına göre tekstil atıksuları, renk ve diğer parametreler açısından oldukça değişkenlik göstermektedir. Konvansiyonel arıtma yöntemleri içinde yer alan kimyasal çöktürme ile renk giderimi kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Kimyasal çöktürme ile dispers ve vat boyalar gibi çözünmüş olmayan boyarmaddelerin neden olduğu renk kolaylıkla giderilirken çözünmüş boyarmaddelerin oluşturduğu renk istenildiği oranda giderilememektedir. Benzer durum çözünmüş boyarmaddelerin biyolojik arıtımında da söz konusu olup; bu tip boyarmaddeleri içeren atıksularda biyolojik arıtmada renk giderimi üzerinde etkili olamamaktadır. Bu nedenle, uygulanan boyarmaddelerin özellikleri renk giderme yöntemlerinde önemli değişikliklere ve yeni yöntemlerin uygulanması gerekliliğine sebep olmaktadır.

Çözünmüş boyarmaddelerin sebep olduğu rengin gideriminde alternatif bir yöntem olarak kimyasal oksidasyon karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal oksidasyon ile çözünmüş formda bulunan reaktif boyarmaddelerden oluşan rengin gideriminde ozon kullanımı son yıllarda araştırılmaya ve uygulanmaya başlanmıştır. Bu nedenle ozon oksidasyonu ile renk giderimi ayrıntılı olarak ele alınamamış ve bu yöntemin

kullanılması ile ilgili uygulama esasları da tanımlanamamıştır. Bu noktadan hareketle ozon ile renk giderimi işleminin ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

1.2 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde pamuklu boyamada kullanımına çok sık rastlanan reaktif boyaların cinslerine bağlı olarak kaynak bazında ozon ile renk gideriminin incelenmesi ve buna etki eden faktörlerin belirlenmesidir.

Bu doğrultuda yapılan çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

Bölüm 2’de tekstil endüstrisi atıksularında karşılaşılan renk problemi vurgulanmış ve bu tip atıksulardan renk giderme yöntemleri anlatılarak, ozon ile renk giderim uygulaması açıklanmıştır.

Bölüm 3’te belirtildiği gibi boya cinsi ile renk giderilebilme kolaylığı açısından ilişkilerin kurulabilmesi için tekstil endüstrisi pamuklu boyamada kullanılan reaktif boyaların özellikleri ve yapıları araştırılmış ve reaktif boyamanın yapıldığı banyoların kaynak bazında özellikleri incelenmiştir.

Ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesi amacı ile boya banyosu bileşenleri incelenmiştir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda boya banyosu atıksularında bulunan klorür, alkalinite, pH, boya cinsi ve oranları gibi ozon ile renk giderimine etki eden bileşenler esas alınmıştır.

Ozon ile renk giderimi uygulamasına etki eden faktörlerin belirlenmesi ve esasların ortaya konabilmesi için boya banyosu kaynak bazlı atıksularda ve incelenen bileşenlerin konsantrasyonlarına eşdeğer olarak hazırlanmış sentetik numunelerde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilerek bunların bir değerlendirilmesi yapılmıştır.

BÖLÜM 2

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KİMYASAL OKSİDASYON İLE RENK GİDERİMİ

2.1 TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE RENK PROBLEMİ

Tekstil endüstrisi, çok sayıda ve birbirinden çok değişik ürünlerin üretimini kapsamaktadır. Kullanılan temel hammadeler olan yün, pamuk, sentetik elyaf ve bunların karışımları ile başlayan üretim farklılıkları, dokuma, örme, keçeleştirme ve benzeri işlemler ile yarı ürünlerin oluşturulması ile genişler ve son işlemler veya terbiye olarak değerlendirilen mercerizasyon, ağartma, boyama ve apre gibi işlemlerde en fazla çeşitliliğe ulaşılır. Üretilen ürünlerde ve üretim yöntemlerindeki bu çeşitlilik endüstrinin atıksularında da kendini göstermektedir. Bu nedenle kirlenme bazında yapılan sınıflandırmada tekstil endüstrisi kategorisi on farklı altkategoriyeye ayrılarak değerlendirilmektedir. Atıksuların tesis bazında karakter farklılıkları göstermesinin yanında, aynı tesiste günlük ve mevsimlik önemli farklılıklar da söz konusudur.

Renk, tekstil atıksularının en karakteristik parametresi ve en azından estetik ölçüler açısından en önemli kirleticilerinden biridir. Çevresel açıdan da ciddi boyutlarda sakıncaları vardır. Koyu renkli sular, güneş ışınlarının geçişini engelleyerek fotosentez olayını yavaşlatıp; sudaki çözünmüş oksijen miktarını düşürdüğünden atıksuların renkli olarak deşarjı ekolojik dengenin bozulmasına ve canlıların ölümüne sebep olmaktadır. Atıksularda çözünmüş veya kolloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı kullanılan boyarmaddelerdir. Tekstil boyamada kimyasal ve biyolojik ayrışmaya karşı dirençli boyarmaddelerin kullanılması istenildiğinden, oluşan boyarmadde atıkları da biyolojik ayrışmaya karşı dayanıklıdır. Boyarmaddelerin moleküler özellikleri ile çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeniyle arıtılabilirliklerinin araştırılması ve arıtma seçeneklerinin ortaya konulması konusu büyük önem taşımaktadır. Büyük bir kısmı biyolojik olarak bozunmayan ve kimyasal

maddelerle kolay reaksiyon vermeyen boyarmadde moleküllerinin bu özelliklerinden dolayı çevresel etkilerinin azaltılması çalışmalarında diğer tüm organik bileşiklere göre daha ayrıntılı incelenmesi gerekmektedir.

Tekstil boyalarının içeriği, farklı boyaların kullanımı nedeniyle oldukça çeşitlidir. Bu çeşitlilik boyaların yapısını oluşturan kromofor ve fonksiyon gruplarına bağlıdır. Kromofor grupları kimyasal yapıları esas alınarak sınıflandırılır. Boyarmaddelerde en yaygın bulunan kromofor yapısı azo gruplarıdır. Diğer önemli gruplar ise, indigo ve sülfürü içermektedir. Fonksiyonel grup boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Günümüzde, farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır. Tekstil materyalleri genellikle;

- Selüloz: Pamuk, linyin ve diğer bazı iplikler
- Protein : Yün, ipek
- Sentetik iplikler : naylon, akrilik v.b.

olmak üzere 3 grup altında toplanmaktadır. Çok yaygın olarak kullanılan boyaların sınıflandırılması ve uygulandıkları materyal grup Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Boyaların Sınıflandırılması (Buckley, 1992)

Boya Sınıfı	Bağın türü	Lif Türü
Asit	İyonik	Protein, sentetik
Baz	İyonik	Sentetik
Direkt	İyonik	Selüloz
Reaktif	Kovalent	Selüloz, protein
Azoik	Çökelme	Selüloz
Sülfür	Çökelme	Selüloz
Dispers	Kollodial	Sentetik

2.2 RENK GİDERİM YÖNTEMLERİ

Su ve endüstriyel atıksulardan renk giderimi üzerine yapılmış ve yapılmakta olan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar çoğunlukla kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon ile renk giderimi üzerinde yoğunlaşmıştır. Ayrıca, literatürde, biyolojik arıtma esnasında renk giderimi konusunda yapılmış çalışmalar mevcuttur. Biyolojik arıtmadaki sınırlı renk giderimi temel olarak

yumaklaştıma ve aktif çamurdaki askıda katı maddelere adsorpsiyon ile gerçekleşir (Porter ve diğ., 1976). Pagga ve Brown (1986) 87 boyarmadde üzerinde yürüttükleri kısa süreli biyolojik parçalanma deneysel çalışmalarında, bu boyarmaddelerin biyolojik arıtmaya karşı dayanıklı olduğunu ve renk gideriminin adsorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiğini bulmuşlardır. Grau (1991) biyolojik arıtmadaki kısmi renk gideriminin boyarmaddelerin aktif çamura adsorpsiyonu ile gerçekleştiğini belirtmiştir.

Stahr ve diğ., (1980) sülfür, vat ve asit boyarmaddeler üzerinde kimyasal çöktürme deneylerini yürütmüşler ve 100-500 mg^l⁻¹ arasındaki alum dozlarının etkin olarak rengi giderdiğini bulmuştur. Ayrıca renk gideriminin 10 mg^l⁻¹ katyonik polimer ilavesi ile arttığı belirtmişlerdir. Mehrotra ve diğ., (1995) tekstil boya banyosu atıksularında renk giderimi için koagülasyon uygulamışlardır. Sülfür boyalarda MgCO₃ 1000 mg^l⁻¹ dozda ve pH 10'da %90'ın üzerinde renk giderimi sağlamıştır. Vat boyalarda ise renk giderimi için çok yüksek dozlarda (14000 mg^l⁻¹) FeSO₄ ihtiyacı gözlenmiştir.

Davis ve diğ., (1982) tekstil endüstrisi atıksularını hidrojen peroksit ile oksitlemişler ve nötral pH değerlerinde renk giderimi olmadığını bulmuşlardır. Hidrojen peroksit ile yüksek verimde renk giderimi pH 12'de ve 24 saat sonra sağlanmıştır. Akrilik boyama atıksularında yürütülen bir çalışmada ham ve biyolojik arıtılmış atıksular için asit ve alkali pH değerlerinde hidrojen peroksitin verimli olmadığını göstermiştir. (Kabdaşlı ve diğ., 1995). Demircanlı (1995) tarafından kalsiyum oksit, alüminyum sülfat ve kalsiyum hidroksit, demir (III) klorür ve kalsiyumhidroksit, demir (III) sülfat ve kalsiyum hidroksit, demir (II) sülfat ve kalsiyum hidroksit, öğütülmüş ve genleştirilmiş perlit, modifiye perlit, pH değişimi, Fenton rektifleri, ultraviyole ışık kaynağı ile hidrojen peroksit, Fenton rektifleri ve ultraviyole ışık kaynağı ile renk giderim çalışmaları yapılmıştır. Ultraviyole ışığın renk gideriminde etkili olmadığı kireç ve Fenton rektiflerinin renksizleştirme işlemlerinde başarılı oldukları görülmüştür. Tünay ve diğ. (1996) tekstil atıksularında renk giderimi için kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemlerini kullanmışlardır. Sonuçta bazı durumlarda kimyasal oksidasyon ve kimyasal çöktürmenin bazen de kimyasal çöktürme sonrası kimyasal oksidasyonun renk arıtımı üzerine etkili olduğu belirlenmiştir.

Reaktif ve asit boyarmaddelerin klorlama ve ozonlama ile renk giderimlerinin verimli olduğu bulunmuştur. Klor, düşük pH'larda daha verimli iken ozonun verimi pH'tan bağımsızdır (Grau, 1991). Yürütülen bir diğer çalışmada, NaOCl kullanılarak ham ve biyolojik arıtılmış atıksularda renk tamamen giderilmiştir. Gerekli olan dozların ise 500-2000 mg.Cl₂ l⁻¹ arasında olduğu bulunmuştur. (Kabdaşlı ve diğ., 1995). Ham ve kimyasal olarak çöktürülmüş tekstil atıksularına ozonlama uygulanmış ve ham atıksuda %50 renk giderimi gözlenirken, kimyasal olarak çöktürülmüş atıksudaki verim ise %90'a yükselmiştir (Tzitzzi ve diğ., 1994). Snider ve diğ., (1974) bazı boyarmaddeleri içeren atıksuların renginin giderilmesi çalışmalarında ozon kullanmışlardır.

Ganjidoust ve diğ., (1995) iki tekstil boyasına renk adsorpsiyonu için çeşitli mineraller kullanmışlar ve yüksek giderim verimleri bulmuşlardır. Ayrıca adsorpsiyonun pH 5'in altında daha uygun olduğunu ve sıcaklık artışının adsorpsiyon verimini ters yönde etkilediğini ortaya çıkarmışlardır. Meyer ve diğ., (1992) çeşitli doğal adsorbant maddelerinin tekstil atıksularındaki adsorpsiyon verimini değerlendirmişlerdir ve %50 civarında giderim verimleri gözlemişlerdir. Davis ve diğ., (1982), boyama atıksularında aktif karbon kullanarak deneysel çalışmalarını yürütmüşler ve rengi tamamen gidermişler fakat büyük bir karbon dozu uygulanması gerektiğini bulmuşlardır.

2.2.1 ADSORPSİYON

Biyolojik olarak parçalanması zor veya imkansız olan boyarmadde gibi organik maddeler uygun adsorbanlar üzerine adsorplanarak atıksudan giderilebilir. En iyi bilinen adsorban aktif odun kömürüdür. Bu madde daha çok polar olmayan ve pozitif yüklü maddelerin giderilmesinde kullanılır. Ayrıca çok pahalı olduğundan kullanım sonrası rejenere edilmelidir. Adsorban olarak kahverengi kömür, sert kömür ve turba da kullanılabilir. Birlikte, bu adsorbanlar modern standartlara uymadıkları için günümüzde pek tercih edilmemektedirler.

Birçok reaktif ve asit boyarmaddenin yüksek çözünürlükleri nedeniyle adsorpsiyon metoduyla atıksudan giderilmesi çok zordur.

Aluminyum oksit ve reaktif alumina da adsorban olarak kullanılmaktadır. Alumina ve benzerlerinin etkisi çöktürücü ve yumaklaştırıcıların ilavesi ile artar.

İki aşamalı bir proseste birinci aşamada adsorban olarak geniş, yüzey alanına sahip noniyonik polimerler kullanılır. Prosesin ikinci aşamasında atıksu zayıf bazik iyon değiştiriciden geçirilir. Bu metod asit, reaktif, direkt, metal-kompleks ve bazik boyarmaddelerin atıksulardan giderilmesinde kullanılır. Bu yöntem dispers boyarmaddeler için uygun değildir.

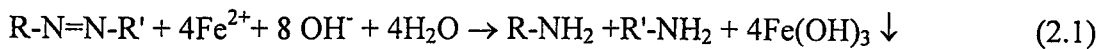
Direkt, sülfür, asit ve reaktif boyarmaddeler için atıksu renk gideriminde modifiye edilmiş selüloz da kullanılabilir: akrilamid gibi polimerler pamuk üzerine aşılır ve amino grubu bu pamukla temas ettirilir, böylece zayıf bazik anyon değişimi olur. Adsorpsiyon yöntemi yünlü tekstil endüstrisi atıksuyunun renk giderimi için kullanılabilir.

2.2.2 KİMYASAL ÇÖKTÜRME VE YUMAKLAŞTIRMA

Genel olarak çöktürücü ve yumaklaştırıcı olarak demir ve alüminyum tuzları kullanılır, fakat kireç ve demir II, demir III tuzlarının kombinasyonları da kullanılmaktadır. Ayrıca aktif alumina ve kaolinik veya bentonitik kil içeren yumaklaştırıcılar da gözardı edilmemelidir.

Çöktürme sırasında boyarmaddeler flokların içinde hapsolurlar ve / veya metal hidroksitlere adsorplanarak bağlanırlar ve bu şekilde çökerler. Metal hidroksitler hem çöktürücü hem koagülant olarak etki ettiklerinden yaygın olarak kullanılırlar.

Azo boyarmaddelerini içeren atıksu renk giderimi demir II tuzları ve kireç (pH = 9-10 arası) ile yürütülür. Sonuçta $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 oluşumuna ek olarak azo boyarmaddelerinin redüktif bölünmesi meydana gelir. Oluşan Fe III, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çökelerek ortamdan ayrılır.

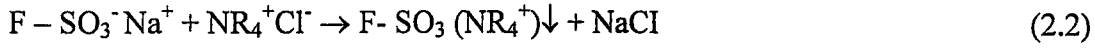


Formazan ve antrakınon boyarmaddelerin de bu koşullar altında redüktif olarak rengi giderilir. Fakat bu iki kromoforun indirgenmesi genellikle çift yönlüdür ve hava ile temasında orijinal renk tekrar ortaya çıkabilir. Konsantre hidrolizat içeren reaktif boyarmadde atıksularının renk giderimi katyonik yumaklaştırıcılar yardımıyla yapılabilir.

Bu yumaklaştırmacılar şunlar olabilmektedir:

- Amid - Amin kondanse ürünleri
- Formaldehitte amidlerin karışımları
- Siyanamid türevlerini içeren kondanse ürünler

Katyonik Yumaklaştırmacılar ile Renk Giderim Mekanizması :



Amonyum iyonları boyarmadde iyonlarıyla az çözünen çökelekler oluşturur. Çökeleklerin daha iyi çökmesi için demir ve alüminyum tuzları yardımcı yumaklaştırmacı olarak konur. Anyonik boyarmaddelerle amonyum bileşikleri arasında kararlı kompleksler oluşturmak için flokülant fazlası konur. Bu da atıksuya daha fazla toksik veya ekotoksik madde yükü getirir. Ayrıca yumaklaştırmacı fazlası oluşan çökeltiyi çözebilir.

Renk giderimi pH' a, sıcaklığa, tuz konsantrasyonuna, boyarmadde konsantrasyonuna ve boyarmadde cinsine bağlıdır. Optimum proses koşullarında, boyarmadde sınıfına bağlı olarak çöktürme/yumaklaştırma reaksiyonlarının renk giderme verimi % 80 – 90 civarındadır (Grau, P., 1991)

Tablo 2.2 de literatürde çeşitli boyarmaddeleri içeren atıksuların kimyasal çöktürme ile arıtılması ile elde edilen renk giderme verimleri verilmiştir.

Çöktürme / yumaklaştırma yönteminin bazı dezavantajları vardır. Bunlar şunlardır:

- Optimum çöktürme / yumaklaştırma koşulları birçok denemeden sonra bulunur. Fakat bu denemeler genellikle pahalıdır, zaman alır ve renk giderimi gerektiren her atıksu için tekrarlanır . Ayrıca oluşan büyük miktardaki kekin bertarafında sorun yaşanır.
- Katyonik yumaklaştırmacı fazlası atıksuda yüksek amonyak konsantrasyonuna neden olur Oluşan ürünler biyolojik olarak çok az parçalanır ve biyolojik arıtma tesislerinde girişime neden olur.
- Boyarmaddeye göre % 4 - 10 oranında kalıntı renk oluşur.

2.2.3 OKSİDASYON

Oksitleme proseslerinde, amaç kromoforu parçalamak veya uygun oksitleyici maddelerin boyarmadde molekülünde zayıf noktalara hücum ederek biyolojik olarak parçalanabilir bir forma dönüştürülmesini sağlamaktır. Bu amaç doğrultusunda oksitleme proseslerinde klor gazı, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve ozon gibi kimyasal oksidanlar veya bunları kombine sistemleri kullanılmaktadır.

Tablo 2.2. Çeşitli Flokulantlar ile Renk Giderim Verimleri (EPA 1978)

Atık	Yumaklaştırıcı	Başlangıçtaki Renk, Birim	Renk Giderme Verimi (%)
Kükürtlü ve indigo boyarmadde içeren atıksu	FeSO ₄ + Kireç	40.000	91
	Alum + H ₂ SO ₄	40.000	97.5
Kükürtlü ve indigo ve vat boyarmadde içeren atıksu	FeSO ₄	-	80
	FeSO ₄ + Kireç	-	80
	Alum + H ₂ SO ₄	-	90
Dispers boyarmadde içeren atıksu	Alum	-	81.5
Dispers, asit ve bazik boyarmadde içeren atıksu	Alum	-	71

Klor(Cl₂): Tekstil endüstrisi boya banyoları atıksularında renk giderimi için klor gazı ve sodyum hipoklorit yaygın olarak kullanılmaktadır. Klor gazı ve sodyum hipokloritin iyonlaşması sonucu oluşan hipoklorit iyonu boyarmadde kromoforunu oksitleyen ve renk giderimini sağlayan esas oksitleyicidir.

Sodyum hipoklorit su içinde aşağıdaki reaksiyonlar çerçevesinde iyonlaşmaktadır. Herbir sodyum hipoklorit molekülünden bir hipoklorit iyonu oluşmaktadır.



Renk giderimi için klor gazı kullanılması durumunda ise bir klor molekülünün iyonlaşması sonucu bir hipoklorit iyonu oluşmaktadır.



Renk giderimi için klor gazı kullanımı, sonrasındaki biyolojik arıtma prosesine giden atıksudaki KOİ yükünü ve toksisiteyi önemli ölçüde düşürür. Rengin tamamen giderilmesi için sodyum hipoklorit kullanımında istenmeyen yan reaksiyonlar oluşabilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu kanserojen organoklorür bileşikler açığa çıkmaktadır.

Peroksit (H_2O_2) : Katalizör olarak Fe II tuzları (Fenton) kullanılarak asidik koşullar altında peroksit ile renk giderimi yapıldığında hidroksil radikalleri oluşur. Bu radikallerin oksitleme gücü ozonun oksitleme gücünü geçebilmektedir. Reaksiyonun tamamlanmasına yakın atıksu, kireç sütü veya sodyum hidroksit ile nötralize edilir.

UV ve H_2O_2 birlikte tekstil atıksuyu renk gideriminde kullanılabilir. UV ışınlarından katalitik işlevi 2 etkiye dayanır:

- Atıksu içindeki boyarmaddeler ve doymamış bileşikler UV ışınlarından enerji absorblayarak daha uyarılmış, dolayısıyla reaktif duruma geçerler.
- H_2O_2 'den hidroksil radikallerinin oluşumu gerçekleşir.

Bu yöntem reaktif boyarmaddelerin renk gideriminde kullanılabilir. Reaktif boyarmadde içeren atıksularda renk giderimi, boyarmaddenin içerdiği kromofor grubuna, reaktif grubuna, ortamın pH'ına bağlı olarak incelenebilir. Alkali pH'ta bulunan atıksulara; UV, veya UV + H_2O_2 yöntemlerinden biri uygulanabilir. Asidik pH'ta bulunan atıksulara ise UV + H_2O_2 uygulanır. Atıksulardan renk gideriminin en hızlı pH=2'de yapıldığı ve ışıktan karanlıktan daha hızlı olduğu ve daha iyi renk giderimi elde etmek için asidik pH'ta, UV + H_2O_2 uygulanması gerektiği gözlemlenmiştir.

2.3 OZON İLE KİMYASAL OKSİDASYON

2.3.1 Ozon Reaksiyonları

Ozon oksijenin O_3 formundaki allotropudur. Tablo 2.3'ten de görüldüğü gibi redoks potansiyeli birçok maddeye göre çok yüksektir ve bu ozonun kuvvetli bir oksidan olarak aynı zamanda içme suyu dezenfeksiyonunda, organik madde kontrolünde etkin olarak kullanılmasına sebep olmaktadır.

Ozon direkt olarak substratla (okside edilen madde) reaksiyona girebilir veya kritik bir pH değeri üzerinde substratla reaksiyona girmeden bozunabilir. Bu bozunma,

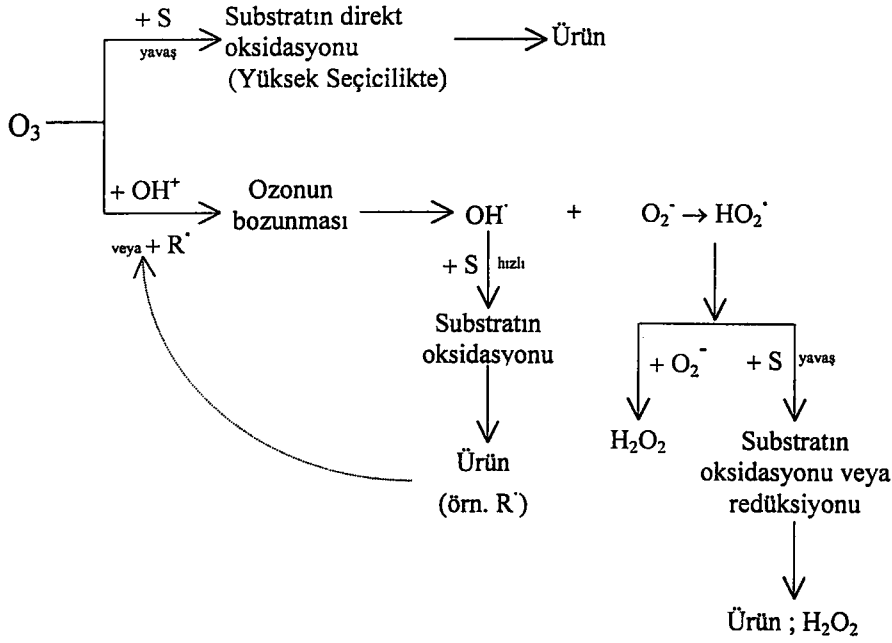
ardışık reaksiyonları belirleyen daha reaktif maddeleri açığa çıkarır. Ozonun su içindeki bozunmasının ve bu bozunma sırasında oluşan ara ürünlerin belirlenmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Weiss (1935), Kilpatrick ve diğ. (1956) ve diğer araştırmacıların deneysel sonuçlarına dayanarak, ozonun bozunmasının, hidroksil iyonlarının başlatıcı olduğu bir zincirleme reaksiyon sonucu olduğu söylenmektedir.

Tablo 2.3. Çeşitli Oksidanların Redoks Potansiyelleri

			E ₀ [V]
F ₂ (g)	→	2F ⁻	+2.85
O ₃ + 2H ⁺	→	O ₂ + H ₂ O	+2.07
MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺	→	MnO ₂ + 2H ₂ O	+1.84
Cl ₂ (g)	→	2Cl ⁻	+1.36
O ₂ + 2H ⁺	→	2OH ⁻	+0.40

Bu reaksiyonlar sonucu oluşan O₂[•], O₃[•], OH[•], HO₂[•] gibi çok reaktif ve katalizör görevi gören serbest radikaller zincir reaksiyonları içerisinde yer alırlar. Ayrıca bu ara ürünler ve radikaller ozonun stabilitesini önemli derecede etkilemekte ve çözünmüş ozon ölçümü için çeşitli analitik metodların doğruluk ve hassasiyetini kolaylıkla değiştirmektedir. Bu ara ürünler ve radikaller aynı zamanda ozon bozunma proseslerinin çeşitli potansiyel ara yüzeylerindeki rolünü etkilemektedir. Ayrıca kritik bir pH değeri üzerinde OH radikalleri gibi ozonun bozunma ürünleri önemli oksidantlar durumuna gelebilmektedir. Şekil 2.1'de substratın, ozon ve ozonun bozunma ürünleri ile verdiği reaksiyonlar şematik olarak gösterilmektedir.

Reaksiyon şemasından da görüleceği gibi koşullara bağlı olarak ozon ile oksidasyon birbirinden oldukça farklı iki reaksiyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Asidik koşullarda veya çözeltinin O₃ molekülleri ile hızlı reaksiyona girebilmesi durumunda substrat direkt olarak yüksek seçicilikle O₃ molekülleri ile reaksiyona girmektedir. Doymamış organik bileşikler, kromoforik organik sistemler veya amino bileşikleri O₃ molekülü ile direkt reaksiyona girebilirler. Diğer taraftan eğer ortam koşulları ozonun bozunmasına sebep oluyorsa, OH radikalleri esas oksidasyona sebep olan türler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte OH radikalleri O₃ moleküllerine göre oksidasyonda daha az seçici davranmaktadırlar.



Şekil 2.1 Substratın ozon ve ozon bozunma ürünleri ile verdiği reaksiyonlar (Hoigné ve Bader, 1976)

Ozonun stabilitesi pH, UV ışını, ozon konsantrasyonu ve radikal ara ürünlerin konsantrasyonlarıyla değişebilmektedir. Ozonun bozunması Tablo 2.4'te verilen reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir (Eckenfelder ve diğ., 1991).

Tablo 2.4 Ozonun Bozunma Reaksiyonları (Eckenfelder ve diğ., 1991).

Reaksiyonlar	Hız Sabitleri
<u>Başlangıç reaksiyonu:</u>	
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$40 M^{-1}s^{-1}$
<u>Propagasyon ve terminasyon Reaksiyonları:</u>	
$HO_2^- + O_3 \rightarrow O_3^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$	$2.2 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$
$HO_2 + OH^- \rightarrow O_2^{\cdot} + H_2O$	
$O_2^{\cdot} + O_3 \rightarrow O_3^{\cdot} + O_2$	$1.6 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$
$O_3^{\cdot} + H_2O \rightarrow OH^{\cdot} + O_2 + OH^-$	$20-30 M^{-1}s^{-1}$
$O_3^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow O_2^{\cdot} + HO_2$	$6 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$
$O_3^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow O_3 + OH^-$	$2.5 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$
$OH^{\cdot} + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	
$OH^{\cdot} + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\cdot}$	
$CO_3^{\cdot} + O_3 \rightarrow \text{ürünler (CO}_2 + O_2^- + O_2)$	
$HO_2^{\cdot} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^-$	

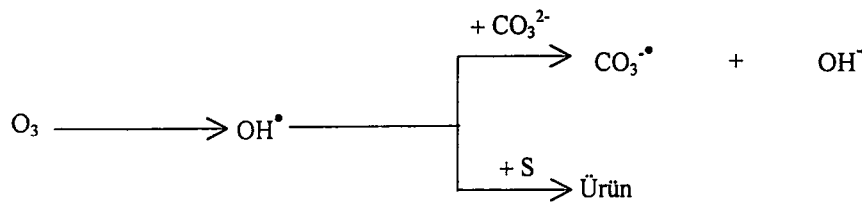
Kendisi de dahil olmak üzere ozon türlerini en çok etkileyen faktörler, pH'taki değişimler, $O_2^\bullet$, $O_3^\bullet$, $OH^\bullet$, $HO_2^\bullet$, ve H_2O_2 gibi katalitik ara ürünlerin bulunması ve yüksek çözünmüş oksijen konsantrasyonu olmasıdır.

Organik maddelerle ozonun direkt reaksiyonları incelendiğinde ozon grubuna hassas metilen grubu sustratlardan etilen glikolün belirgin bir şekilde daha yüksek reaktiviteye sahip olduğu gözlenmektedir (Andreozzi ve diğ., 1996). Azotlu organik maddelerin ozonla ve ozon bozunma ürünleri ile olan reaksiyonları birbirinden farklılık göstermektedir. Glisin'in ozon ve $OH^\bullet$ radikali ile oksidasyonu incelendiğinde, moleküler ozonun nitrat oluşumuna sebep olan davranışı karbon atomunun önce oksitlenmesi durumunda bile C-N bağının, azot oksidasyonundan önce kırılmadığını gösterir (Berger, P. ve diğ., 1999).

Ozonun bozunma ürünleri ve organik maddeler arasındaki reaksiyonlar ise aşağıda verilmiştir.



Ozon ile oksidasyonda en önemli girişim karbonat ve bikarbonat iyonlarının $OH^\bullet$ radikali ile meydana gelen ve ozon tüketimine sebep olan reaksiyonlarıdır (Şekil 2.2). Bu reaksiyonlar karbonat iyonlarının $OH^\bullet$ radikaline elektron transferi doğrultusunda oluşur (Adams, 1965).



Şekil 2.2 Karbonat iyonlarının ozon bozunma ürünleri ile reaksiyonu
(Hoigné ve Bader, 1976)

Ozonun bozunma hızı,

$$r = -\frac{d[O_3]}{dt} = k[O_3]^m$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu bağıntı $m=1$ alınarak integre edildiğinde

$$[O_3] = [O_3]_0 \exp(-kt)$$

şekline dönüşmektedir. m 'in 1'den farklı olması durumunda ise

$$[O_3]^{1-m} = [O_3]_0^{1-m} - kt \quad m \neq 1$$

bağıntısı elde edilir. Burada;

$[O_3]$ = ozon konsantrasyonu (M)

t = zaman (dk)

m = reaksiyon derecesi

k = kinetik hız sabiti

göstermektedir. Diğer taraftan, Sotelo ve diğ., (1987) yaptıkları çalışmada kinetik hız sabitinin pH ve hidroksil radikali konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğunu söylemişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada ise ozon bozunma hız sabiti ve hidroksil radikali konsantrasyonu arasında bir orantı önerilmiştir (Stoehelin ve Hoigné, 1985).

Bununla birlikte protokatekuik asidin ozon+UV kombinasyon sistemi ile oksidasyonunu inceleyen Benitez, F.J. ve diğ. (1996) oksidasyonun üç farklı adımdan oluştuğunu bu adımların; direkt ozonlama, fotooksidasyon ve birleşik reaksiyonlar olduğunu belirtmişlerdir. Deneysel çalışma sonuçlarına kütle dengesi uygulamışlar ve ozon adsorpsiyon hızı ve reaksiyon faktörünün, ozonun katıldığı reaksiyonlar ve direkt ozonlama ile UV kombinasyonuna bağlı olarak değerlendirilmesi gerekliliği sonucuna varmışlardır.

Ku, Y. ve diğ., (1998) diazinon'un ozon ile oksidasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerinde ozon ile tam bozunmasının 60 dakikada gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Diazinon'un ozonla bozunma hızının çözeltinin pH değerine, alkalinitesine ve sıcaklığına bağlı olduğunu ve bozunma hızının ozon dozuyla arttığını belirtmişlerdir. Fakat ozon harcamasının ozon dozajından nispeten bağımsız olduğu sonucuna varmışlardır.

Sotelo ve diğ., (1989) yaptıkları çalışmada, genel olarak iyonik güçteki artışın gaz adsorpsiyonunda düşüşe sebep olduğunu söylemişlerdir. Ozon adsorpsiyonunda deneysel çalışmalardan çıkarılan sonuç ise ortamda fosfat, klorür ve karbonat iyonlarının bulunması durumunda iyonik gücün etkisinin daha önemli olduğu, bunun yanında, sülfat iyonlarının mevcudiyetinde ise etkinin pratik olarak önemsiz olduğu şeklindedir. Sotelo ve diğ., (1989) yüksek tuz konsantrasyonlarında yaptıkları bu çalışmada iyonik gücün kinetik üzerine etkisini de incelemişlerdir. Verilen bir pH'ta kinetik hız sabitinin bulunması için,

$$k = \frac{k_0 I^a \exp(-b/T)}{[S]}$$

Bağıntısını kullanmışlardır. Bu bağıntıda;

k_0, a, b = sabitler

I = İyonik güç

T = Sıcaklık

S = Hidroksil radikali konsantrasyonu

Göstermektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Tablo 2.5'te verilmiştir

Tablo 2.5 Ozon Bozunma Kinetiğinde Deneysel Kinetik Hız Sabitleri (Sotelo ve diğ., 1989)

	Ortam Koşulu	Hız Sabiti [mol.dk ⁻¹]	Korelasyon Katsayısı	Standart Sapma
Sodyum Fosfat	pH = 2	$k=4.157 \times 10^7 \exp(-4900/T) I^{1.269}/[S]$	$r^2=0.997$	SD=0.146
	pH =7	$k=7.120 \times 10^{10} \exp(-6858/T) I^{1.030}/[S]$	$r^2=0.988$	SD=0.348
	pH = 8.5	$k=4.77 \times 10^{12} \exp(-8211/T) I^{0.794}/[S]$		
Sodyum Fosfat ve Sodyum Karbonat	pH =7	$k=3.713 \times 10^{16} \exp(-10754/T) I^{0.929}/[S]$	$r^2=0.997$	SD=0.146
Sodyum Sülfat	pH =6, T = 20°C	$k=1.0114 I^{1.22}/[S]$	$r^2=0.999$	SD=7.75×10 ⁻²
Sodyum Klorür	pH =6, T = 20°C	$k=7.47 \times 10^{-2} I^{1.01}/[S]$	$r^2=0.999$	SD=2.66×10 ⁻²
Sodyum Klorür ve Sodyum Fosfat	pH =7, T = 20°C	$k=0.315 I^{0.59}/[S]$	$r^2=0.999$	SD=2.61×10 ⁻²

BÖLÜM 3

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYARMADDELER, ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMA ŞEKİLLERİ

3.1 TEKSTİLDE KULLANILAN BOYARMADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Boyarmaddeler, başka maddelerle az ya da çok kalıcı renk verebilen, kendisi de bizzat renkli olan maddelerdir. Renklilik ve elyaf üzerine bağlanabilmek, boyar maddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliktir.

Boyar maddeler genellikle suda çözünabilir yapıda oldukları halde, bazıları proses sırasında çözünabilirlik kazanır ve sonra çözünemez duruma gelirler.

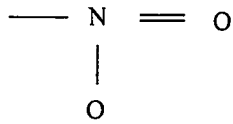
Tüm renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubunu içerirler. Bu grupları taşıyan bileşiklere kromojen denir. Bir kromojenin boyar madde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom denilen amino $[-NH_2]$, yer değiştiren amino $[NHR, -NR_2]$, hidroksil $[-OH]$, metoksil $[-OCH_3]$, sülfonik $[SO_3H]$ ve karboksil $[COOH]$ gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün suda çözünmesi ve elyafa karşı afiniteye sahip olmasını da sağlarlar. Kromofor grupları; nitro $[R.NO_2]$, nitrozo $[-N_2O]$, azo $[-N=N-]$, karbonil $[C=O]$, etilenik çifte bağ $[-C=C-]$, tiyokarbonil $[-C=S]$ gibi çifte bağlı gruplardan oluşur.

3.1.1 BOYAR MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Genel olarak kimyasal yapı ve boyama özelliklerine göre sınıflandırma yapılır.

Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma :

a) Nitro ve Nitrozo boyarmaddeler

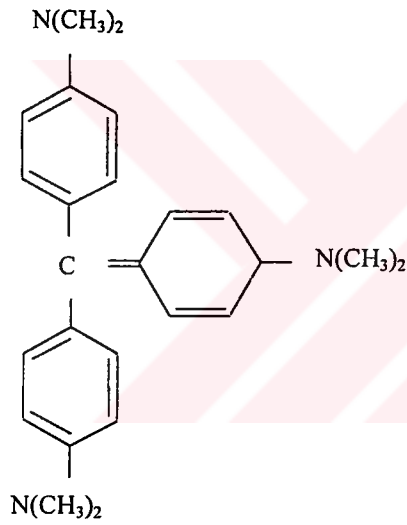


Nitro

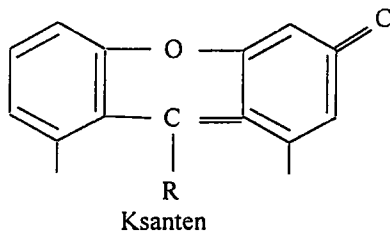


Nitrozo

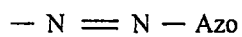
b) Trifenilmetan boyarmaddeler



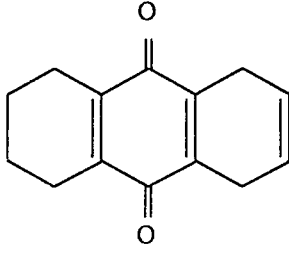
c) Fitleyn ve ksanten boyarmaddeler



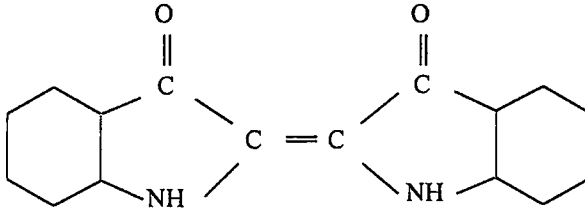
d) Azo boyarmaddeler



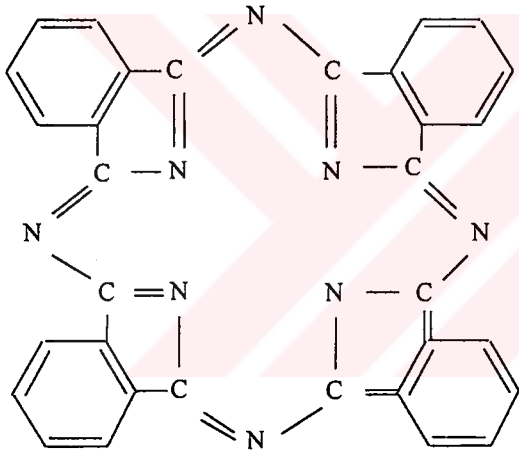
e) Antrakinon boyarmaddeler



f) İndigo boyarmaddeler



g) Fitosiyanin boyarmaddeler



3.1.2 BOYAMA ÖZELLİKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRMA

Direkt Boyarmaddeler

Genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle $(B.M.SO_3) - Na^+$ genel formülü ile gösterilebilirler. Direkt boyarmaddeler ile protein elyaf boyarmaddesi olan asit boyalar arasındaki sınır pek kesin değildir.

Küpe Boyarmaddeler

Bunlar suda çözünmezler, fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid (ditiyonit) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşürler. Selülozun leuko bileşiklerine afinitesi vardır. Leuko bileşiği elyaf tarafından

adsorlandıktan sonra derhal yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülür. Haslıkları son derece iyidir.

Kükürt Boyarmaddeler

Bu grup kükürt içeren karmaşık yapılu bileşiklerden oluşur. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Renkleri parlak değildir.

Azoik (Naftol AS) Boyarmaddeler

Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Selülozik elyafın parlak, has renklere boyanmasını sağlarlar.

İngrain Boyarmaddeler

Selülozik elyafın boyanmasına yarayan ftalosiyanın boyarmaddeleridir. Ftalodinitril türevleriyle, bakır, nikel gibi bazı metal tuzlarının elyaf içlerinde birleştirilmesiyle meydana geldiklerinden haslıkları çok yüksektir.

Oksidasyon Boyarmaddeleri

Bu gruba, anilin hidroklorürün elyaf içinde yükseltgenmesiyle oluşturulan anilin siyahı girer. Selülozik elyafın boyanmasına yarayan bu boyarmaddelerin haslıkları çok yüksektir.

Bazik Boyarmaddeler

Genellikle organik bazların hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Renkli kısım katyon halinde olduğundan, katyonik boyarmaddeler de denilir. Günümüzde poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmışlardır.

Mordan Boyarmaddeler

Doğal ve sentetik birçok boyar maddeyi içerir. Tekstil ürününe karşı direkt afiniteye sahip değildirler

Metal-kompleks Boyarmaddeler

Metal kompleksleri şeklinde imal edilen, yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf için kullanılan boyarmaddelerdir.

Dispers Boyarmaddeler

Hidrofob özelliğe sahip primer, sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılırlar.

Pigment Boyarmaddeler

Pigment boyarmaddelerin tekstil elyafa karşı afiniteleri yoktur. Üstünlükleri, elyafın kimyasal bileşimine ve yapısına bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir.

Asit Boyarmaddeler

Suda çözünebilen anyonik yapıya sahiptirler. Sülfonik asitlerin veya ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Yün, ipek, naylon gibi nitrojenik elyafa ve asit veya nötr banyolardan modifiye edilen akrilik elyafa uygulanabilmektedirler. Genellikle selülozik elyafa karşı afiniteleri yoktur. Elyafa tutunması, boyanın yapısındaki anyonik gruplar ile elyafın yapısındaki katyonik gruplar arasındaki tuz formasyonu ile açıklanmaktadır. Çoğunluğu parlak olan oldukça fazla miktarda renk tonları elde edilmektedir.

3.2. REAKTİF BOYARMADDELER

Reaktif boyalar uygun koşullar altında, selülozdaki hidroksil grupları, yündeki amino, hidroksil grupları veya poliaminlerdeki amino grupları gibi kumaştaki aktif kısımlar ile kovalent bağ yapabilme özelliğine sahip fonksiyonel gruplar bulunduran boyar maddelerdir. Reaktif boyalardaki fonksiyonel gruplar ve bu yapılar arasındaki bağ oluşumu yaş haslıklarının yüksek olması sonucunu ortaya çıkarır. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik, parlak nüanslar ve çok düzgün boyama sağlamak ve yukarıda da bahsedildiği gibi yıkama ve ışığa mükemmel haslıkları avantajları arasındadır. Kombinasyon boyamalar (trikromi) için ve hemen hemen tüm kontinü metodlar için uygun olmaları diğer bir avantajlarıdır. Bu boyar maddelerde basit ve hızlı aplikasyon teknikleri ekonomik açıdan önemlidir. Uygun koşullarda depolandıklarında hemen hemen sınırsız depolama ömrüne sahiptirler ve 5-10 yıl kullanılabilirler. Reaktif boyar maddeler pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerine parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. Daha az olarak reaktif boyar maddeler, naylon, ipek ve asetatlar da kullanılabilir. Diğer taraftan klor haslıklarının ve çözeltilere haslıklarının iyi olmaması dezavantajları arasındadır. Merserize, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlere dayanıklı olmadıklarından, terbiye görecektir, ipliği boyalı kumaş dokumada kullanılmazlar. Bazik işlemlerde, özellikle sıcaklık da yüksek ise, liflere kovalent olarak bağlanan boyar maddenin bir kısmı kopar ve lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybeden boyar madde şekline dönüşür. Reaktif boyamada istenmeyen yan reaksiyon, boyar maddenin %15-40' a kadar hidroliz olmasıdır.

3.2.1 REAKTİF BOYAR MADDELERİN KİMYASAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Reaktif boyar maddeler, direkt boyar maddeler gibi yüksek ölçüde suda çözünür boyar maddelerdir. Ancak, direkt boyar maddelerin tersine düşük substantiviteye sahip olacak şekilde geliştirilmiştir.

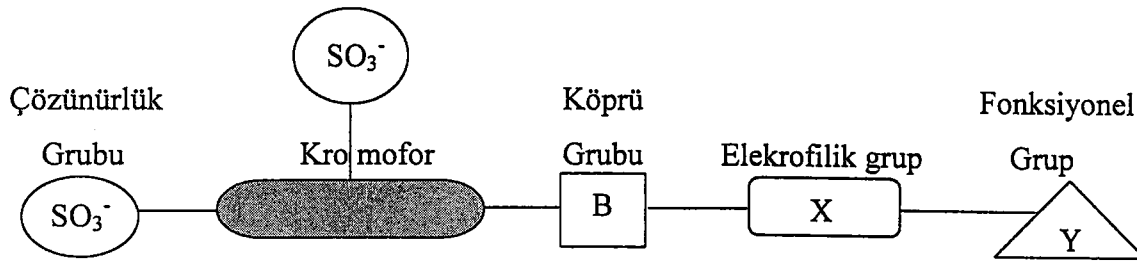
Kovalent bağın oluşumu alkali ortamda olur ve bazen tersinir olabilir. Buharlama da boyar maddenin fiksajına yardım eder. Kovalent bağın kuvveti, metal koordinasyon bağlarından kuvvetlidir. Elektrostatik bağlanma, hidrojen köprüleri ve van der Waals kuvvetleriyle oluşan bağlardan çok daha kuvvetlidir. Bunun sonucu olarak; reaktif boyar maddeler çok iyi yıkama, sürtme ve ışık haslıkları verir.

Reaktif boyar maddeler genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar.

Tipik reaktif boya molekülünün karakteristik dört yapısı aşağıda açıklanmıştır.

- Sülüloza bağlanan ve renk veren kromofor grubu
- Boyanın selülozdaki hidroksil grubu ile reaksiyona girmesini sağlayan reaktif grup
- Reaktif ve kromofor grubu birbirine bağlayan köprü grubu
- Kromofor gruba tutunmuş ve suda çözünürlüğü artıran bir veya daha fazla miktarda sülfonik asit grubu

Şekil 3.1’de de görüleceği gibi reaktif boyar maddeler su içindeki çözünürlüklerini arttıran sülfonik asit gruplarına, kromofor gruplarına, fonksiyonel gruba (halojen, sülfat veya metansülfonat) ve elektrofilik yapıya bağlı köprü grubuna sahiptirler. Elektrofilik yapılar genellikle heterosiklik halka biçimindedirler ve bir veya daha fazla fonksiyonel grup olarak halojenleri içerirler. Heterosiklik gruplar triazineler, primidinler ve benzotiazolinler biçimindedir.



$-\text{SO}_3^-$	Azo	$-\text{NH}-$		F^-
	Azo Metal Kompleks (Ni, Cu)	$-\text{CH}_2-\text{N}-$ CH_3		Cl^-
	Antrikinon	$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$		Br^-
	Ftalosiyanın	$-\text{NH}-\text{SO}_2-$		OSO_3^-
			$\text{B-SO}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3\text{-H}$	$\text{SO}_2\text{-CH}_2$

Şekil 3.1 Reaktif boyarmaddelerin genel yapısı (Hilderbrand, D.R., 1978)

Kromofor Grubu

Reaktif boyaya rengini veren grup olarak tanımlanırlar. Yukarıda da görüldüğü gibi bu grup azo, azo metal kompleks, antrikinon veya ftalosiyanın yapısında olabilir. Bir genelleme yapılacak olursa sarı, turuncu ve kırmızı reaktif boyarmaddeler basit monoazo, mor, koyu kırmızı ve lacivert boyarmaddeler azo metal kompleks, açık mavi boyarmaddeler ise antrikinon ve ftalosiyanın renk verici gruplarını taşımaktadırlar.

Reaktif Grup

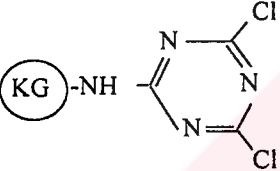
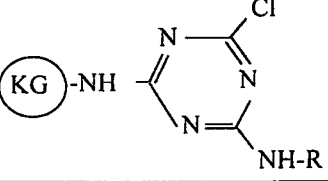
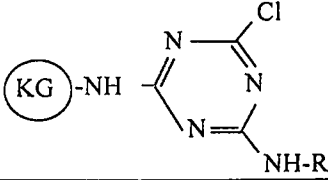
Reaktif boyarmadde molekülündeki reaktif grup elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturur. Reaktif grup ile bağ oluşturabilecek fonksiyonel grup selüloz için; hidroksil, yün ve ipek için; amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol, poliamidler için ise amino ve karboksil gruplardır. Reaktif boyarmaddelerin büyük bölümü reaktif grup olarak heterosiklik halkalı bileşikler içerirler.

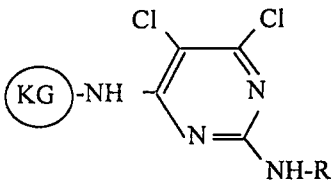
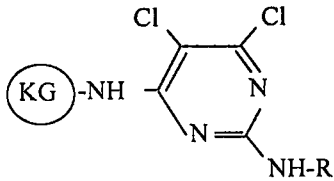
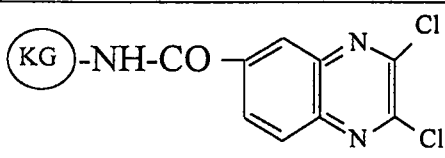
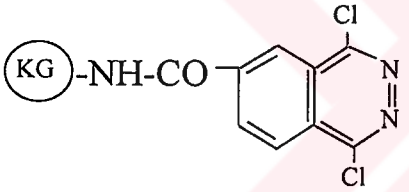
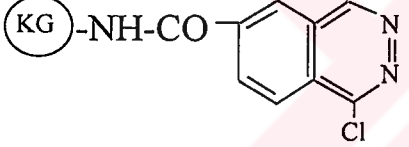
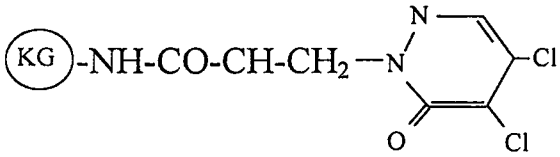
En yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddelerin reaktif gruplarının azalan aktivitesine göre sıralanışı aşağıdaki gibidir;

1. Diklorotriazin
2. Diflorkloroprimidin
3. Vinilsülfon
4. Monoklorotriazine
5. Kloropirimidin

Tablo 3.1' de çeşitli reaktif boyar maddelerin reaktif grupları, ticari adları ve boyama için uygun elyaf türü verilmiştir.

Tablo 3.1 Reaktif Boyar Maddeler İçin Bazı Bilgiler

Reaktif Grubu	Ticari Adı	Uygun Elyaf Türü
$(KG) -SO_2-CH=CH_2 + (KG) -SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$	Remalan	Yün
$(KG) -NH-CO-CH_2Cl$ ve $(KG) -NH$ 	Cibalan Brilliant	Yün
$(KG) -NH$ 	Procion MX	Selüloz
$(KG) -NH$ 	Cibacron	Selüloz
$(KG) -NH$ 	Procion H	Selüloz
$(KG) -SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$	Remazol	Selüloz
$(KG) -SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$ (metal kompleks boyar maddeler)	Remalan Fast	Yün
$(KG) -NH-CH_2-\overset{O}{\text{CH}}-CH_2$ ve diğer dispers boyar maddeler	Procinyl	Poliamid

	Drimaren	Selüloz
	Reactone	Selüloz
$(KG) - SO_2 - NH - CH_2 - CH_2 - OSO_3H$	Levafix	Selüloz
	Levafix E	Selüloz
$(KG) - SO_2 - CH_2 - CH_2 - SSO_3H$	Wool Fast Turquoise	Yün
$(KG) - CH_2 - NH - CO - C(Cl) - CH_2$	Lanasyn Pure Blue FBL	Selüloz
	Reatex	Selüloz
	Procilan	Yün
$(KG) - NH - CO - CH - CH_2$ metal kompleks boyar maddeleri	PrimazinP	Selüloz
	Calcobond	Selüloz
$(KG) - NH - CO - C(Br) - CH_2$	Lanasol	Yün
$(KG) - CH_2 - NH - CO - CH_2 - CH_2 - SO_2 - CH_2 - CH_2 - OSO_3 - H$	Lanafix	Yün
$(KG) - SO_2 - CH_2 - CH_2 - N(CH_3) - CH_2 - CH_2 - SO_3H$	Hostalan	Yün

Köprü Grubu

Kromofor ve reaktif grup arasındaki köprü grubunun yapısı sadece boyanın aktivitesini, kuvvetini ve nüansını etkilemekle kalmaz, boya-elyaf bağlarının reaktivitesini ve stabilitesini de önemli ölçüde etkiler. Bu yüzden sülfür ve oksijen köprü gruplarının kolay hidrolize olabilmeleri, alifatik ve aromatik halkalı köprü gruplarının boyanın sudaki çözünürlüğünü azaltma eğilimleri nedeni ile kullanımları istenmemektedir. Amino ve alkilamino gruplarının sentezinin kolay olması, hidrolize karşı stabiliteleri ve çözünürlüğe minimum girişimlerinin olması genellikle heterosiklik reaktif boyalarda köprü grubu olarak kullanılmalarına sebep olmaktadır.

3.2.2 REAKTİF BOYARMADDELERDE REAKTİVİTE

Reaktif boyarmaddelerde reaktiviteyi etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir.

- Heterosiklik halkanın yapısı
- Fonksiyonel grubun özellikleri
- Heterosiklik halkaya sahip diğer süstituentlerin özellikleri

Reaktif boyarmaddelerde heterosiklik halkada azot atomu sayısı arttıkça reaktivlikte artar; örnek olarak triazine halkasına sahip grupların reaktivlikleri, benzer yapıdaki primidin halkasına sahip gruplarından fazladır. Yer değiştirme reaksiyonlarında yer değiştiren bileşenin elektron ilgisi fazla ise reaktivlikte artar; klor yerine flor veya metil sülfon grubu içeren heterosiklik grupların reaktivlikleri oldukça yüksektir.

Reaktif boyarmaddeler, reaktif gruplarının reaktivliklerine göre üç grupta toplanabilirler.

1. Yüksek reaktivliğe sahip, soğukta boyanan boyarmaddeler.

Avantajları; daha hızlı boyama yapmak, daha az kimyasal madde tüketimi, daha az enerji tüketimi, yüksek boyar madde verimi, tekrarlanabilme olanağının iyi olmasıdır.

2. Orta derecede reaktivliğe sahip ılıkta boyanan boyarmaddeler.

3. Az reaktivliğe sahip sıcakta boyanan boyar maddeler.

Avantajları ise; hidroliz tehlikesinin az olması ve selüloza daha iyi nüfuz etmeleridir.

3.2.3 REAKTİF BOYARMADDE İLE BOYAMA

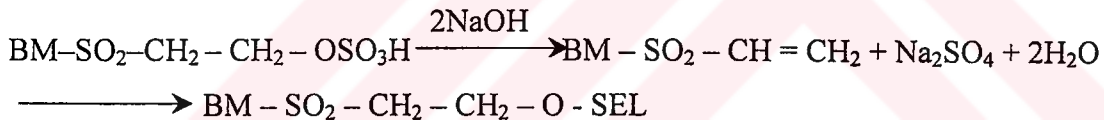
Reaktif boyarmaddeler, suda çözünürlük sağlayıcı gruplar içerdiklerinden suda çözünürler ve boyama işlemi direkt olarak boyarmadde çözeltisi ile yapılır. Boyama bazik ortamda gerçekleştirilir. Bunun amacı; hem selülozun bazik ortamda reaksiyona girme isteğinin fazla olması, hem de reaktif grup olarak klor bazlı heterosiklik halkalar içeren boyarmaddelerin liflerle reaksiyonu sırasında, açığa çıkan hidrojenklorürü nötralleştirmek ve liflere zarar vermesini engellemektir.

Reaktif boyarmaddelerin lif ile reaksiyona girme koşulları ve mekanizması, boyarmaddedeki grupların reaktiflik derecesine bağlı olarak değişiklik gösterir. β -sülfatoetilsulfon (vinilsülfon) esaslı Remazol boyarmaddeleri dışında tüm reaktif boyarmaddeler, reaktif grup olarak heterosiklik halkalı bileşikler içerirler. Boyarmadde ile lif arasındaki kovalent bağ, bunlardaki halkaya bağlı fonksiyonel grubun lif makromolekülündeki fonksiyonel gruplar ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bu gruplar (-OH, -NH₂, -SH) gruplarıdır.

Bağ oluşumunun selüloz boyama için basit olarak gösterimi aşağıdaki gibidir.

Boyarmadde : BM – SO₂ – CH₂ – CH₂ – OSO₃H (reaktif grup vinilsülfon)

Selüloz : OH (Fonksiyonel grup hidroksil)



Selülozdaki -OH grubu nükleofilik karakterdedir. Bu grup reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılır ve kovalent bağ oluşumu görülür. Reaktif boyarmaddelerle boyama sırasında boyarmaddenin reaktif grubu yalnız selüloz makromoleküllerinin hidroksil gruplarıyla değil, aynı zamanda suyun hidroksil grupları ile de tepkimeye girerek hidrolize uğrarlar. Hidrolize uğrayan boyarmadde lifle reaksiyona girme aktivitesini kaybederek boyama veriminin düşmesine neden olur. Bununla beraber liflere mekanik olarak bağlanarak boyamanın yaş haslığının düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle boyamada en önemli noktalardan biri; boyar madde hidroliz hızı ile boyar maddenin elyafa bağlanma hızının kontrolüdür.

3.2.4 REAKTİF BOYARMADDELER İLE BOYAMA ŞEKİLLERİ

Reaktif boyarmaddeler ile boyama metodları genel olarak farklılık göstermekle birlikte değişik boya markaları için bu boyama teknikleri kendi içinde de değişim göstermektedir. Reaktif boyarmaddelerle boyama şekilleri genel olarak aşağıda alt başlıklar olarak verilmektedir.

3.2.4.1 Reaktif Boyarmaddelerle Çektirme Metoduna Göre Boyama

Çektirme metoduna göre boyama üç adımda gerçekleşir.

1. Boyarmaddenin lifler tarafından alınması
2. Boyarmaddenin liflere fiksajı
3. Fikse olmamış boyarmaddenin uzaklaştırılması

Çektirme metoduna göre boyamada, substantifliği fazla olan boyarmaddeler seçilir. Substantifliğin az olması halinde flottede kalan boyarmadde miktarı fazla olacaktır. Ancak substantifliği fazla olan boyarmadde kullanımı halinde hidroliz de buna paralel fazla olacak ve boyarmadde verimi düşecektir. Lifler tarafından alınan boyarmadde miktarını artırmak için flotte oranını mümkün derece kısa tutmak ve flotteye bol miktarda tuz ilave etmek alınacak tedbirler arasındadır.

Çektirme metodunda alınma oranını etkileyen anahtar faktörler aşağıda verilmektedir.

- Boyarmaddenin substantifliği,
- Lifin cinsi,
- Mamülün gördüğü ön terbiye işlemlerinin yeterliliği,
- Tuz konsantrasyonu, cinsi ve flotteye ilave şekli,
- Baz konsantrasyonu ve cinsi,
- Boya banyosu pH' ı,
- Boyarmaddenin mevcut düzgün dağılma özellikleri,
- Boyarmadde konsantrasyonu,
- Boyarmaddenin kimyasal reaktivitesi,
- Boyama sıcaklığı,
- Boyama makinasının cinsi,
- Boyama süresi.

Ortamın bazikliği, selülozun reaksiyona girebilmesi ve boyarmaddenin reaktifleşmesi için gereklidir. Reaktif boyarmaddelerin tepkimeye girme hızı, pH değerine ve sıcaklığa bağlıdır. pH' ın 1 derece artması reaksiyon hızını 9-10 kat, sıcaklığın 10°C yükseltilmesi 4 kat artırır. Boyarmaddenin lifler tarafından alınması düşük sıcaklıklarda fazladır, bunun yanında yüksek sıcaklıklarda difüzyon ve düzgünleşme fazla olur.

Reaktif boyamada tuz ilavesi substantifliği artırır. Ancak bir seferde fazla tuz ilavesi, düzgün dağılmamış bir boyamaya neden olabildiğinden, bu durumlarda boyarmaddenin lifler tarafından alınması devam ettikçe, porsiyonlar halinde tuz ilavesi gereklidir. Boyarmaddenin fikse olması için gerekli sıcaklık boyarmaddenin cinsine ve kullanılan baza göre farklılık gösterir. Sıcaklık 60-90°C arasında, süre ise 45-60 dakika arasındadır.

Reaktif boyarmaddelerle boyamanın sonunda, hidrolize uğrayan fikse olmamış boyarmadde kısmının liften iyi bir şekilde uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla önce soğuk, sonra sıcak veya direkt olarak sıcak su durulaması yapılır.

Türkiye tekstil piyasası, çektirme yöntemine göre boyamalarda %70 oranda sıcakta boyanan boyar maddelerle boyama yapmaktadır. Diğer çoğunluğu ılık grup almaktadır.

Piyasada kullanılan çeşitli boyarmadde markalarına göre boyama için sıcaklık-süre diyagramı ve ilaveler farklılık göstermektedir. Bu çalışma çerçevesinde kullanılan boyarmadde tipleri için boyamada kullanılan reçeteler ve sıcaklık-süre diyagramları ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir.

Procion H-EXL Boyarmaddeleri (Zeneca Colours)

Migrasyon özellikleri çok iyi, yeni tip boyarmaddelerdir. Bu grup boyalar ile boyama pH 5.5-6.5' ta başlar. Boyama sıcaklığında bir müddet boyama devam ettikten sonra alkali ilavesi ile boyarmaddenin fiksajı sağlanır.

Boyamada kullanılan reçete şu şekilde düzenlenir:

%X	Procion H-EXL boyarmadde (Boyama koyuluğuna göre oranda değişim görülmektedir.)
10-20 g l ⁻¹	Kalsine soda (miktar boyama koyuluğuna göre kataloglardan bulunur)

Merserize olmamış pamukta;

10-90 g l⁻¹ Sodyumklorür veya kalsine sodyumsülfat (miktar boyama koyuluğuna göre kataloglardan bulunur)

Merserize pamuk ve viskonda;

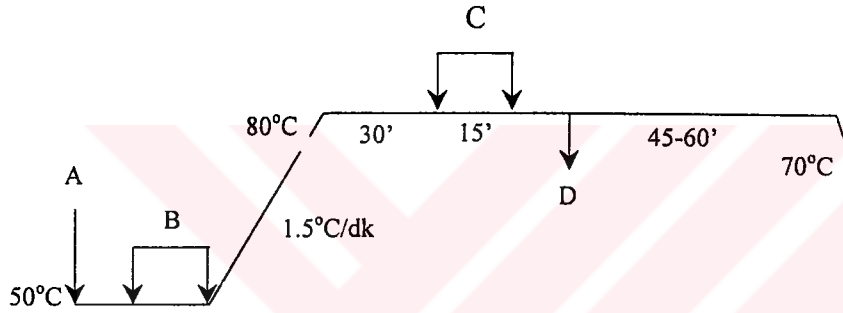
5-65 g l⁻¹ Sodyumklorür veya kalsine sodyumsülfat (miktar boyama koyuluğuna göre kataloglardan bulunur)

Fiksaj süresi 45-60 dakika

Dört metodla boyama yapılabilir.

Metod 1: Excel standart boyama metodu

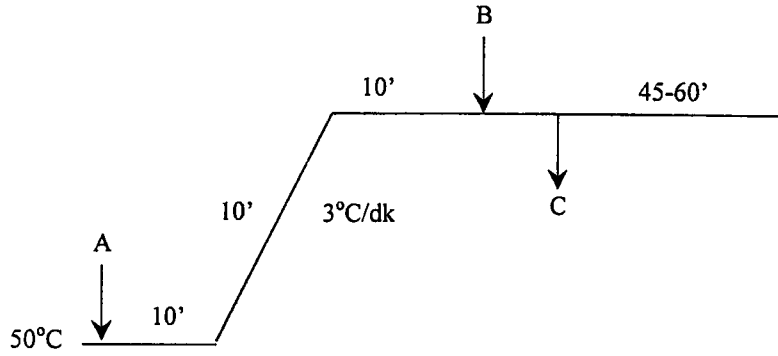
Orta ve koyu renkler için tavsiye edilir. (Şekil 3.2)



Şekil 3.2 Procion H-EXL boyarmaddeleri ile standart boyamada sıcaklık-süre diyagramı (Zeneca Colours) A: Tuz, yardımcıları, pH 5.5-6.5, B: Boyarmadde, C: Alkali, D: pH kontrolü, pH 10.8-11.0, oda sıcaklığında kontrol edilir. (T.K.A.M. , 1993)

Metod 2: Excel hızlı boyama metodu

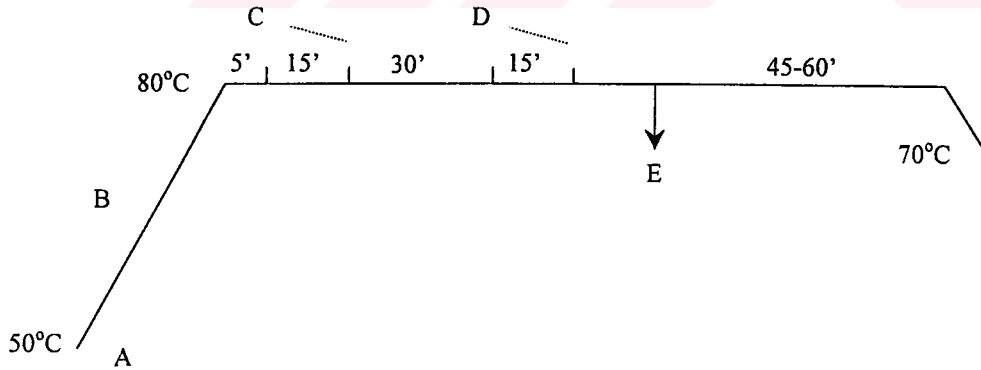
Merserize olmamış pamuk ipliğın aparatta boyanmasında kullanılır. (Şekil 3.3)



Şekil 3.3 Procion H-EXL boyarmaddeleri ile aparatta iplik boyamada sıcaklık-süre diyagramı (Zeneca Colours) A: Tuz, yardımcılar, Boyarmadde, pH 5.5-6.5, B: Alkali, C: oda sıcaklığında pH kontrolü, pH 10.8-11.0 (T.K.A.M., 1993)

Metod 3 Excel Isotermal boyama metodu

Koyu ve orta tonlarda tavsiye edilen ve merserize olmamış pamukta da iyi sonuçlar veren boyama metodudur. Boyamaya 50°C de tuz, gerekli durumlarda yardımcılar ile pH 5.5-6.5' ta başlanır. Hızlı bir şekilde 80°C' ye çıkılır. Boyarmadde bu sıcaklıkta ilave edilir. 50 dakika sonra alkali ilavesi ile pH 10.8-11.0'e ayarlanır. 45-60 dakika fiksaj sonrası flotte 70°C'ye düşürülür ve ard işleme geçilir. (Şekil 3.4)

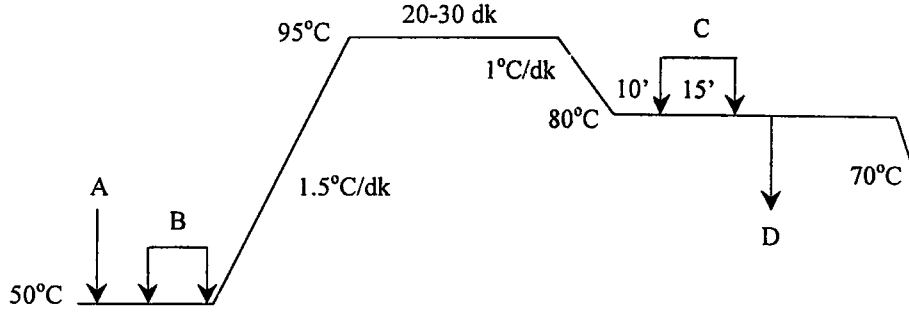


Şekil 3.4 Procion H-EXL boyarmaddeleri ile Excel Isotermal metodu ile boyamada sıcaklık-süre diyagramı (Zeneca Colours) A: Sıcak su, tuz, yardımcılar, pH 5.5-6.5, B: Maksimum hızla yükseltme, C: Boyarmadde, D: Alkali, E: pH kontrolü, pH 10.8-11.0. boyarmadde ve alkali ilavesi için, bu maddeler, toplam banyo hacminin %5'ı kadar flotte içerisinde çözülür. (T.K.A.M., 1993)

Metod 4 Excel migrasyon metodu

Açık ton boyamalarda ve zor boyanan mamullerde, sıkı sargılarda tavsiye edilir.

Uygulama şekli Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5 Procion H-EXL boyarmaddeleri ile Excel migrasyon metodu ile boyama diyagramı (Zeneca Colours) A: Tuz, yardımcıları, pH 5.5-6.5, B: Boyarmadde, C: Alkali, D: pH kontrolü, pH 10.8-11.0 (T.K.A.M. , 1993)

Remazol Boyarmaddeleri (Hoechst)

Remazol boyarmaddeleri vinilsülfon tipi boyarmaddelerdir ve uygun reçete seçimi ile hemen hemen tüm yöntemler için uygulanabilmektedir. Bu boyarmaddeler ile overflow ve jetlerde boyama reçeteleri aşağıdaki gibidir.

Metod 1 Konvansiyonel boyama metodu

Boyamaya 20-30°C’de boyarmadde, tuz ve bir süre sonra alkali ilave edilir. 20-30 dakika zarfında, banyo, boyama sıcaklığına ısıtılır ve boyama sıcaklığında 60-90 dakika boyamaya devam edilir.

Boyama 40, 60 ve 80°C’de yapılır. Uygun sıcaklık ve flotte oranına göre kullanılacak kimyasal miktarları katalogda önerilmiştir.

Flotte Oranı = 1:5-1:30

Kalsine glauber tuzu veya sodyumklorür	40°C için	50 g l ⁻¹
	60°C için	50 g l ⁻¹
	80°C için	50 g l ⁻¹ (renk koyuluğuna göre 80 g l ⁻¹ ’ye kadar çıkılabilir)
Sudkostik	40°C için	1-4 cm ³ l ⁻¹
	60°C için	0-3 cm ³ l ⁻¹
	80°C için	-

Soda (Kalsine)	40°C için	5 g l ⁻¹
	60°C için	5 g l ⁻¹
	80°C için	2-15 g l ⁻¹
Boyama süresi	40°C de	90 dakika
	60°C de	60 dakika
	80°C de	60 dakika

40°C’de boyamalar merserize edilmemiş pamuk için, 60°C’de boyamalar merserize pamuklu, viskon, merserizesiz pamuklu, zor boyanan nüanslar ve renkler için tavsiye edilir.

Metod 2 Remazol “Automet” metodu

Alkali dozajı mümkün olan cihazlar için uygundur. Dozajlama ünitesi gereklidir. Düzgün boyama eldesi zor olan mamuller için avatajlıdır. Jigger dışındaki tüm cihazlarda uygulanabilir.

Metod 3 Remazol boyarmaddeleri ile aparatta boyama

Birinci metoddaki koşullara benzer şekilde gerçekleştirilir. 20-30°C’deki flotteye tuz, boyarmadde ve alkali baştan konulur. Flotte sıcaklığı 20-30 dakika içinde boyama sıcaklığına çıkarılır ve 60-90 dakika boyunca boyama devam ettirilir.

3.2.4.2 Reaktif Boyarmaddeler İle Yarı Kontinü Ve Kontinü Boyama

Reaktif boyarmaddeler yarı kontinü ve kontinü boyamalar için çok uygundur. Ancak substantifliğin mümkün derece az olması ve emdirme flottesinin yenilenmesi baş son farkı olmayan boyamalar eldesi için önemlidir.

Uygulanan boyama metodları aşağıda verilmiştir:

- Pad-batch (soğuk bekletme)
- Pad-jig
- Pad-roll
- Pad-steam
- Pad-dry
- Termofiksaj
- Pad-yaş fiksaj

Kontinü sistemler, özellikle açık tonlar için uygundur. Bazı boyarmaddeler için emdirme flottesine üre ilavesi yapılır. Üre; çözünürlüğü arttırır, selüloz liflerini şişirir, agregasyon derecesini düşürür, difüzyonu kolaylaştırır.

BÖLÜM 4

REAKTİF BOYARMADDELERİN OZON İLE OKSİDASYONU VE OKSİDASYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN BELİRLENMESİ

4.1 REAKTİF BOYARMADDELERİN OZON İLE OKSİDASYONU

Ozon ile renk giderim yöntemi temel olarak kimyasal oksidasyon esasına dayanmaktadır. Bölüm 3.1.1 ve 3.1.2’de belirtilen farklı boyarmadde cinslerinin ozon ile etki mekanizmaları ve ozonun etkinliği farklılık göstermektedir. Bu çerçevede farklı boyarmaddelerin ve özellikle bu çalışmanın temelini oluşturan reaktif boyarmaddelerin ozon ile kimyasal oksidasyonu ile renk giderimleri ile ilgili ayrıntılı literatür değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

4.1.1 Asit Boyarmaddeler

Tablo 4.1’de verilen asit boyarmaddeleri karışımında değişik reaksiyon koşulları altında yapılan deneysel çalışma sonuçları aşağıda özetlenmiştir (Perkins ve diğ., 1980).

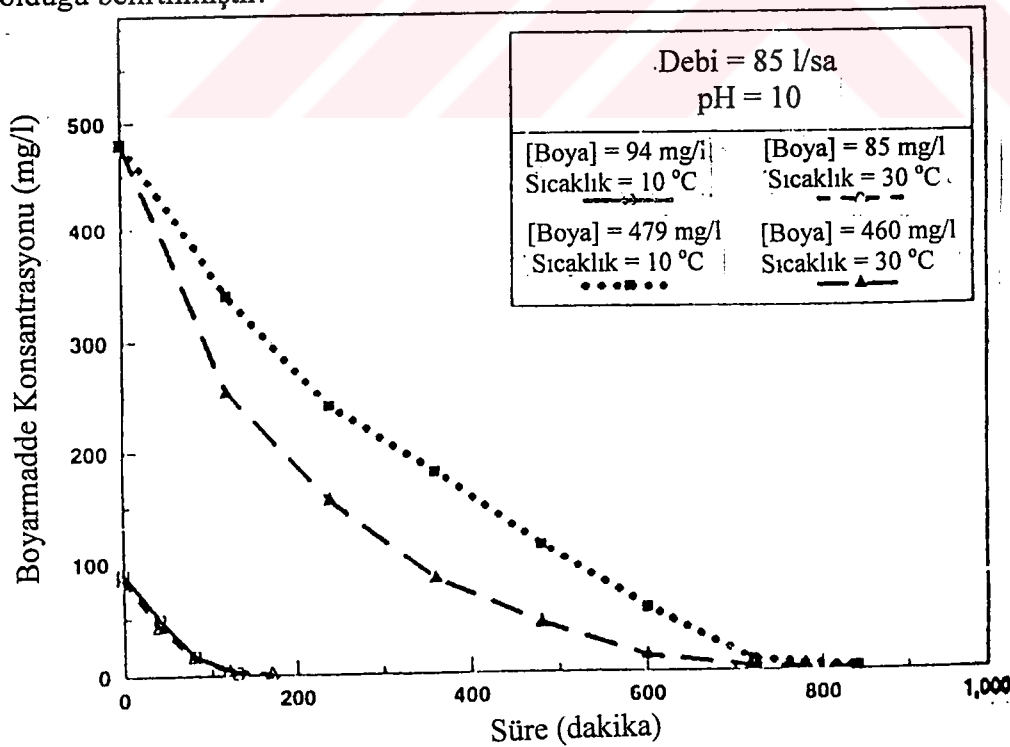
Tablo 4.1 Asit Boyarmadde İsimleri ve Color Index Numaraları

Ticari İsmi	Color Index Numarası
Telon Green 5G	-
Tectilon Yellow 2G	Acid Yellow 169
Levanol Red GG	-
Acidol Yellow RE	Acid Yellow 221
Nylomine Blue C3R	Acid Blue 140
Nylomine Green C3G	Acid Green 28

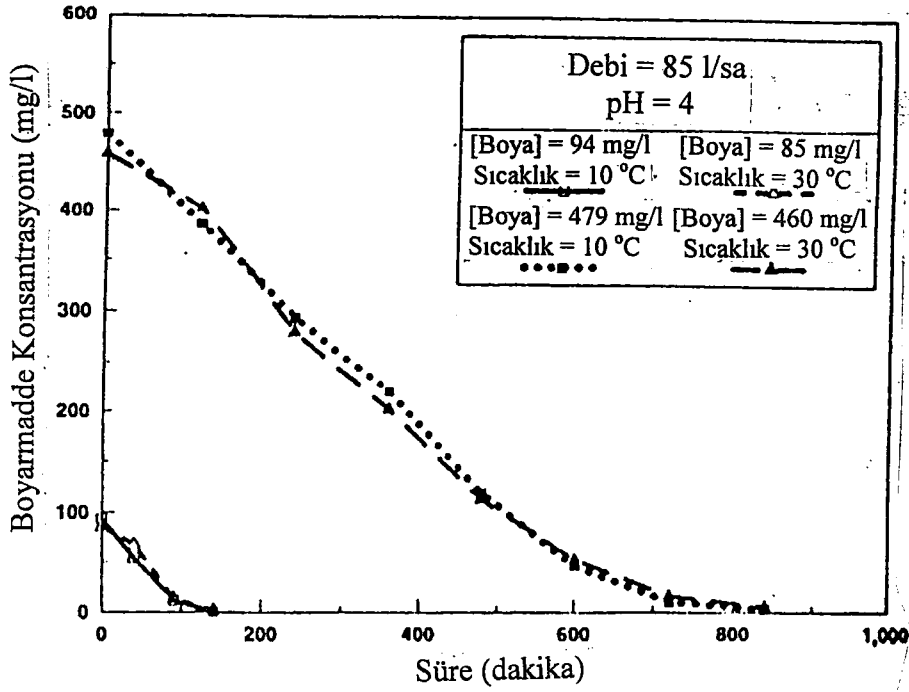
0.04 gl⁻¹ boyarmadde içeren bu karışımında %100 renk gideriminin sağlanabilmesi için 65 ppm ozon tüketimi gerektiği ve bu miktarın verilen ozonun %65’i kadarı olduğu belirtilmektedir.

Bu çalışmada sıcaklığın renk giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, 80°C, 50°C ve 25°C sıcaklıklarda ozonlama deneyleri yürütülmüştür. Perkins, ve diğerleri (1980) tarafından yapılan bu çalışmada renk giderimi için gerekli sürenin 80°C için diğer sıcaklık derecelerine göre daha az olduğu, fakat bu üç farklı sıcaklıkta renk giderimi için gerekli ozon ihtiyacının önemli miktarda değişim göstermediği sonucuna varılmıştır.

Yapılan diğer bir çalışmada sıcaklık ve pH'ın renk giderimi üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla Acid Red 158 kullanılarak yürütülen paralel deneylerde 0.1 ve 0.5 gl⁻¹ giriş boyarmadde konsantrasyonları ve sabit gaz debisi kullanılmıştır (Carrière ve diğ., 1992). pH değerleri 10 ve 4 olan iki farklı sıcaklıktaki numune üzerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçları Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Giriş konsantrasyonu 480 mg/l⁻¹ olan numunede, pH 10'da, renk giderim oranında sıcaklığın etkili olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında düşük boya konsantrasyonunda sıcaklığın önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın 10°C'den 30°C'ye çıkarılması ile renk giderimi için gerekli sürede bir düşüş gözlenmiştir. pH 4'te sıcaklığın farklı boya konsantrasyonlarında renk giderimi için gerekli süre üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Carrière ve diğerleri (1992) tarafından yürütülen bu çalışmada pH 10'da kimyasal reaksiyonların kısıtlayıcı adım olduğu belirtilmiştir.

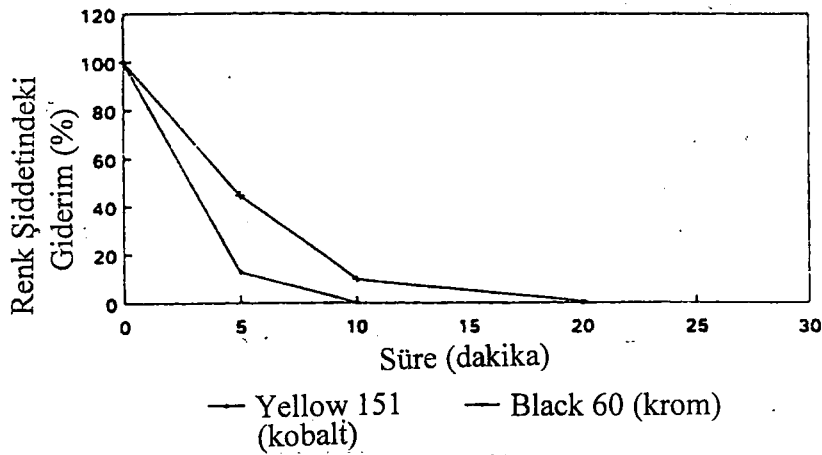


Şekil 4.1 Asit Boyarmaddeler için pH = 10'da Renk Giderimine Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.2 Asit Boyarmaddeler için pH = 4'te Renk Giderimine Sıcaklığın Etkisi

Griffin Black 60 (Acid Black 60) ticari isimli asit boyanın, 0.02 gl⁻¹ konsantrasyonunda sentetik olarak hazırlanmış numunesinde renk giderimi için gerekli ozonlama süresinin 20 saniye olduğu belirtilmektedir (Namboodri ve Perkins, 1994). Griffin Black 60 için klorla renk gideriminde kalıntı renk gözlenirken, ozon kullanımında rengin tamamının giderildiği gözlenmiştir. Bu çalışmada asit boyaların renk giderimi için ozon tüketimi, 0.02 gl⁻¹ boya konsantrasyonunda, 80 ppm olduğu söylenmiştir. Şekil 4.3'te Acid Black 60 ve Acid Yellow 151 için bu çalışmada elde edilen gerekli renk giderim süreleri görülmektedir.



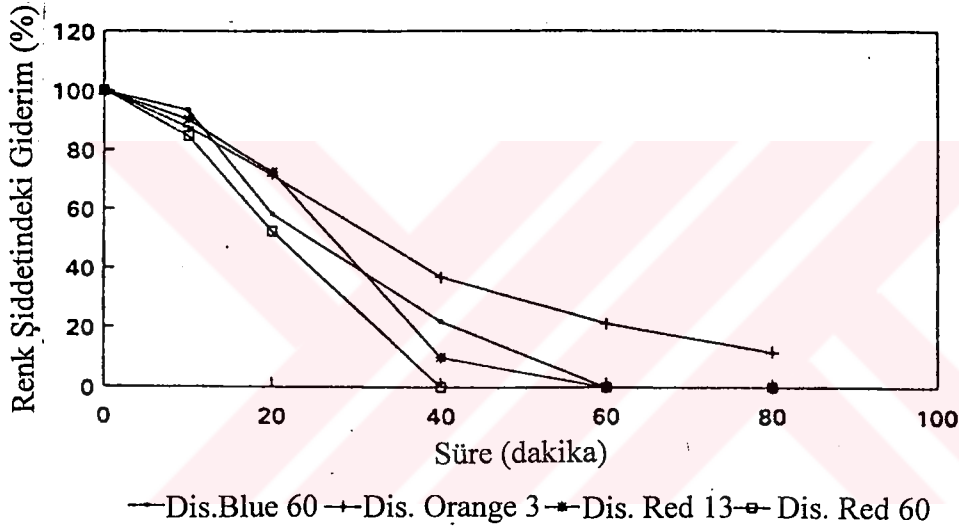
0.02 g/l renk, 19.16 g/sa @ % 1.76 ozon

Şekil 4.3 Asit Boyarmaddelerin Ozonlama Süresine Bağlı Olarak Renk Giderimi

4.1.2 Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler üzerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

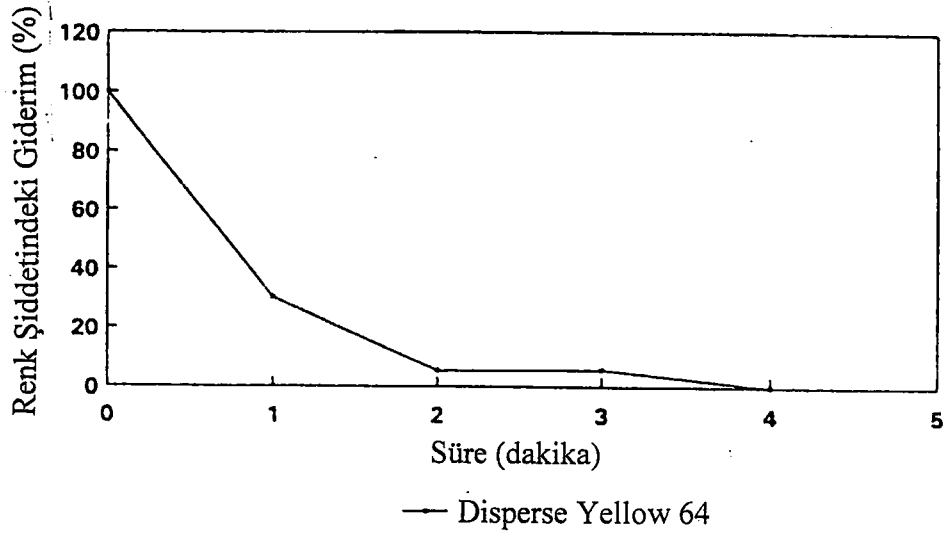
Farklı dispers boyarmaddelerin 0.02 g/l konsantrasyonunda ve oda sıcaklığında yürütülen ozonlama çalışmalarının sonuçları Şekil 4.4'te verilmektedir (Namboodri ve Perkins, 1994). Şekil 4.4'den de görüldüğü üzere Red 13 ve Blue 60'da 40 sn'de renk giderimi sağlanırken, Red 60 ve Orange 3'te bu işlem 60 sn'de gerçekleşmektedir. Bunun yanında Yellow 64'ün, %2 konsantrasyonda 4.32 g/sa ozon kullanılarak yapılan renk giderim deneyinde, bu boya türü için renk gideriminin 4 dakikada gerçekleştiği belirtilmektedir. Renk gideriminin %70'i ilk 1 dk'da gerçekleşirken rengin kalan kısmı 3 dk'da giderildiği tespit edilmiştir (Şekil 4.5).



Oda sıcaklığı, 0.02 g , 2.88 g/sa

Şekil 4.4 Dispers Boyarmaddelerin Ozonlama Süresine Bağlı Olarak Renk Giderimi

Oda sıcaklığında dispers boyaların ozonlanması sırasındaki pH ve iletkenlikte değişimlerin meydana geldiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar Tablo 4.2'de verilmektedir. pH ve iletkenlikteki değişimler, boya moleküllerinin kimyasal ayrışması ve dispers olan yüzey aktif maddelerin varlığı hakkında bilgi vermektedir.



Oda sıcaklığı, 0.02 g/l, 4.32 g/sa

Şekil 4.5 Asit Boyarmaddelerin Ozonlama Süresine Bağlı Olarak Renk Giderimi

Tablo 4.2 Ozonlanmış Dispers Boyalarmaddelerin pH ve İletkenliği

Reaksiyon Süresi (saniye)	Renk İndeksi			
	Red 60		Orange 3	
	pH	İletkenlik ($\mu\text{mhos/cm}$)	pH	İletkenlik ($\mu\text{mhos/cm}$)
0	7.0	3.5	7.0	4.2
10	5.9	10.3	6.2	10.5
20	5.5	20.7	5.5	17.8
40	5.3	36.8	5.2	33.3
60	5.2	47.2	5.0	45.5

Bu çalışma çerçevesinde 0.02 g/l^{-1} boyarmadde konsantrasyonunda %100 renk giderimi için gerekli ozon miktarları, Disperse Red 13 ve Disperse Blue 60 için 160 ppm, Red 60 ve Orange 3 için 240 ppm ozon olarak verilmiştir. Disperse Yellow 64 boyarmaddesinin, 0.02 g/l^{-1} konsantrasyonunda, %100 renk giderimi için 560 ppm ozon gerekli olduğu ifade edilmiştir.

Boya banyosunda ilave edilen diğer kimyasalların etkilerinin belirlenebilmesi için çalışmalar yapılmıştır. (Namboodri ve Perkins, 1994) Jet boyama için bu çalışma sonuçları aşağıda verilmektedir.

Namboodri ve Perkins tarafından yürütülen (1994) çalışmada, Disperse Red 60'ın ozonlanmasında, boya banyosuna ilave edilen kimyasalların renk giderimine etkileri incelenmiştir. Tablo 4.3'ten de görüldüğü üzere boya banyosunda kullanılan kimyasalların boyar maddenin ozon ile renk giderimini büyük oranda etkilediği diğer bir ifade ile kimyasalların ilavesi ile yapılan boyamada yüksek dozda ozon ve uzun oksidasyon süreleri gerektiği sonucuna varılmıştır. Özellikle, bu çalışmada EDTA bazlı şelatların etkisinin oldukça yüksek olduğu, seviyelendirici (levelling ester blend) ve organik köpük kırıcının, ozonla Disperse Red 60'ın renk giderimini önemli derecede etkilediği belirtilmiştir.

Tablo 4.3 Boya Banyosunda İlave Edilen Diğer Kimyasallar ile Birlikte
Disperse Red 60'ın Ozonlanması

Reçete (ürün bazında konsantrasyon, g/l)	Renk Giderimi İçin Gerekli Süre, dak.	Renk Giderimi İçin Gerekli Ozon, ppm
0.02 Red 60 Distile su	1	240
0.02 Red 60 1.0 Şelat yapıcı (EDTA bazlı) 0.5 Seviyelendirici 0.5 Köpük kırıcı (organik) 1.0 Asetik asit (%56)	>20	>4800
0.02 Red 60 1.0 Şelat yapıcı (EDTA bazlı)	16	3840
0.02 Red 60 0.5 Seviyelendirici	8	1920
0.02 Red 60 0.5 Köpük kırıcı (organik)	5	1200

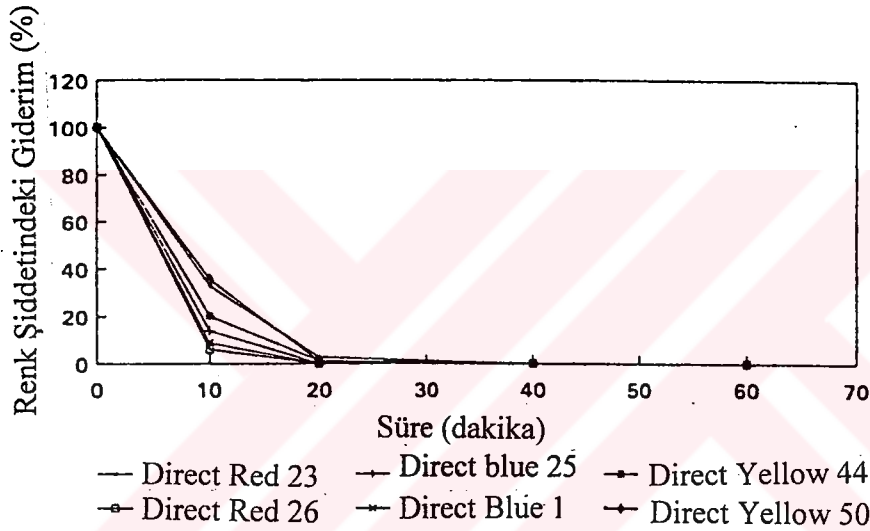
Dispers boyarmaddelerin ozonla renk giderimi üzerine pH'ın etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada üç farklı pH değeri kullanılarak yürütülen deneysel çalışmalarda başlangıç pH değerleri olarak 4, 7 ve 10 seçilmiştir. Bu deneysel

çalışmadan dispers boyarmaddelerin ozon ile renk gideriminin pH değişimlerinden etkilenmediği sonucu elde edilmiştir (Perkins ve diğ., 1980).

Perkins ve diğerleri tarafından (1980) sıcaklığın ozon ile renk giderimi üzerine etkisinin araştırmak üzere 50°C ve 25°C'de yürütülen deneysel çalışmalarda 50°C için gerekli sürenin 25°C için gerekli süreden daha az olduğu fakat süredeki bu kısalmanın önemli miktarda olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.1.3 Direkt Boyarmaddeler

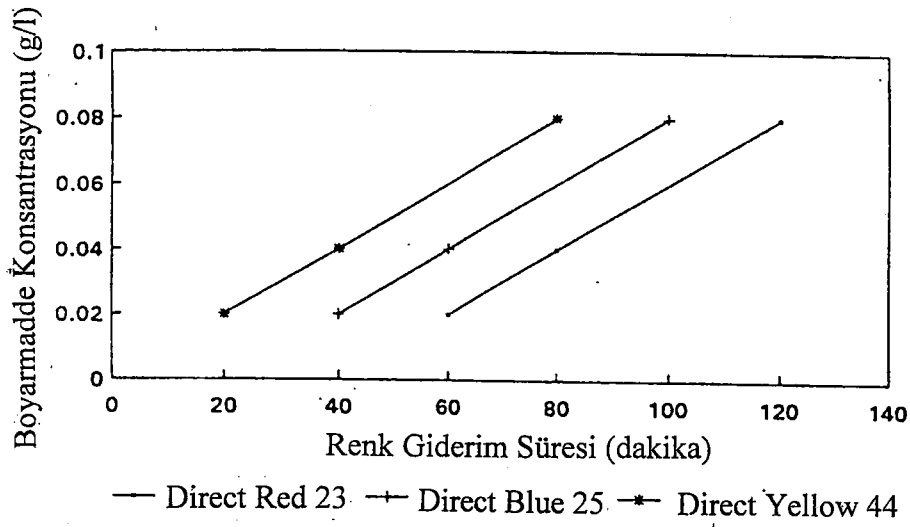
Namboodri ve Perkins tarafından (1994) 0.02 gl⁻¹ konsantrasyonunda sentetik olarak hazırlanmış direkt boyarmaddelerin ozon ile renk giderimini belirlemek amacı ile yürütülen deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da verilmektedir.



4.32 g/sa ozon, oda sıcaklığı

Şekil 4.6 Direkt Boyarmaddelerin Ozonlama Süresine Bağlı Olarak Renk Giderimi

Bu çalışmada altı farklı direkt boyarmaddenin %100 renk giderimi için 20 saniyenin yeterli olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada Direct Yellow 23, Direct Blue 25 ve Direct Yellow 44 için, sabit ozon debisi ve konsantrasyonunda, artan boya konsantrasyonunda renk giderimi için gerekli sürede bir artış görüldüğü belirtilmiştir (Namboodri ve Perkins, 1994).



% 2.7, 2.88 g/sa ozon, oda sıcaklığı

Şekil 4.7 Direkt Boyarmaddelerin Farklı Konsantrasyonlarına Bağlı Olarak Ozonlama Süresindeki Değişim

4.1.4 Reaktif Boyarmaddeler

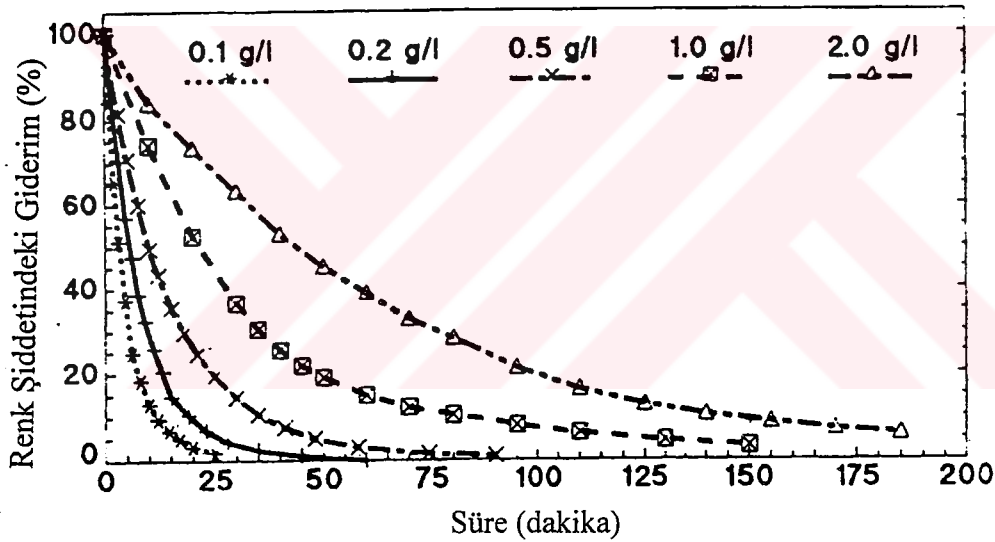
Bu çalışma çerçevesinde reaktif boyarmaddeler üzerinde yapılmış olan çalışmaların daha ayrıntılı bir şekilde verilmesi hedeflenmiştir.

Gähr ve diğ., (1994) tarafından 6 farklı reaktif boyarmaddenin karışımı üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

Bu çalışmada Tablo 4.4'te isimleri verilmiş olan ilk 6 reaktif boyarmaddeden aynı oranlar uygulanarak elde edilmiş karışım üzerinde boya konsantrasyonları değiştirilerek ozon ile renk giderim deneyleri yürütülmüştür. Değişik boya konsantrasyonları içeren sentetik numunelerde renk giderimi ozonlama zamanının bir fonksiyonu olarak Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Bu çalışmada, düşük boya konsantrasyonlarında renk gideriminin çok hızlı gerçekleştiği belirtilmiştir. Bunun nedeni ise çalışmada oksidasyon basamakları sırasında oluşan ara ürünlerin daha fazla ozon tüketmesi ile yüksek boya konsantrasyonları içeren numunelerde renk gideriminin yeterli olmadığı şeklinde izah edilmiştir.

Tablo 4.4 İncelenen Reaktif Boyarmaddeler

Color Index Number	Reaktif Grup	Sınıf
Red 2	Diklortriazine	Monoazo
Red 120	Monoklortriazine	Diazo
Red 35	Vinilsülfon	Monoazo
Orange 82	Vinilsülfon	Monoazo
Blue 29	Dikloroquaksaline	Antrikinon
Red 123	Difloromonokloroprimidin	Monoazo
Red 12	Monoklorotriazine	Monoazo
Blue 4	Diklorotriazine	Antrikinon
Blue 38	Vinilsülfon	Ftalosiyenin
Red 23	Vinilsülfon	Monoazo

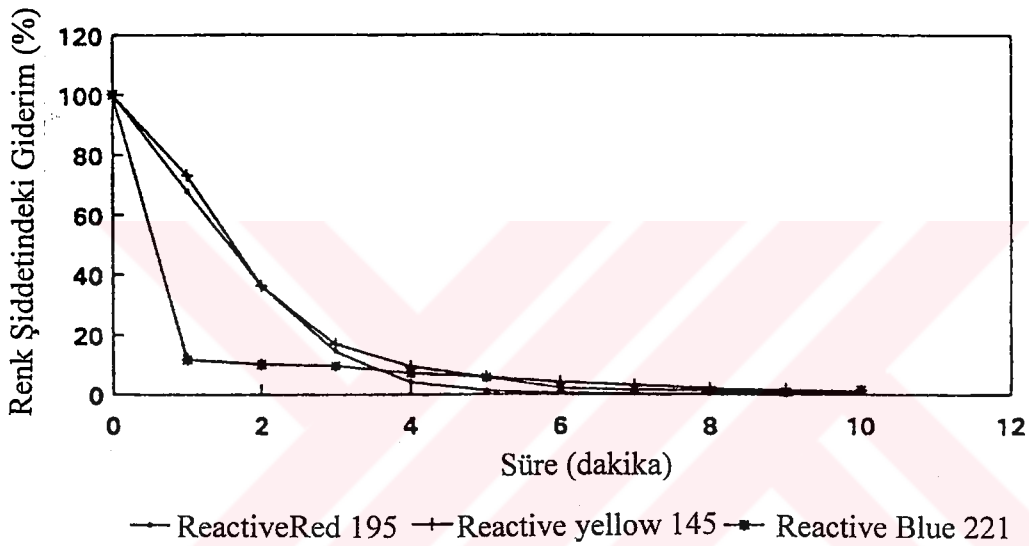


Şekil 4.8 Farklı Boya Konsantrasyonlarındaki Reaktif Boyaların Karışımında Ozon ile Renk Giderimi

Gähr ve diğ., (1994) tarafından yürütülen aynı çalışmada pH'ın etkisinin oksidasyon potansiyeli ve ozon dekompozisyon davranışı arasındaki ilişkinin bir sonucu olduğu belirtilmiştir. Alkali çözeltilerde oksidasyon potansiyeli düşük olduğu halde hidroksil radikali gibi yüksek reaktif ürünlerin oluşumunun gerçekleştiği belirtilmiş ve oksidasyon aracının hidroksil radikali olduğu belirtilmiştir. Asidik çözeltilerde ise oksidasyon aracının ozon olduğu söylenmiştir.

Aynı çalışma çerçevesinde tuzların, su camının, yüzey aktif maddelerin, yoğunlaştırıcıların ve ürenin reaktif boyaların ozon ile renk giderimine etkileri incelenmiştir. Bu amaç ile yürütülen deneysel çalışmada, artan pH değerlerinde tuzun etkisinin azaldığı, sodyum silikatın renk giderimini hızlandırdığı, yoğunlaştırıcıların ve ürenin ise oksidasyonu etkilemediği belirtilmiştir.

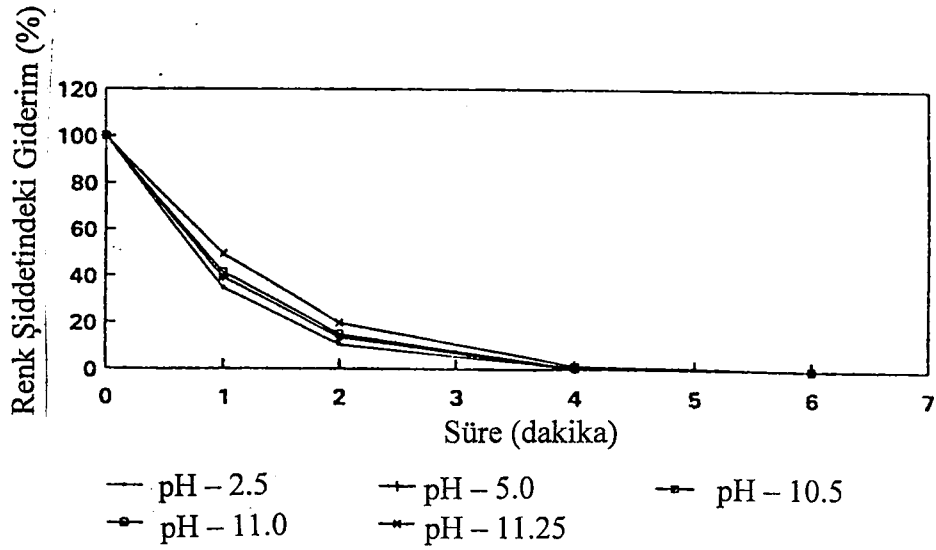
Namoodri ve Perkins tarafından (1994) Reactive Blue 221, Reactive Red 195 ve Reactive Yellow 145 boyarmaddeleri ile hazırlanan sentetik numuneler üzerinde yürütülen ozon ile oksidasyon sonucunda elde edilen renk giderim verimleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



0.135 g/l boya, oda sıcaklığı, 4.32 g/sa, % 2 ozon

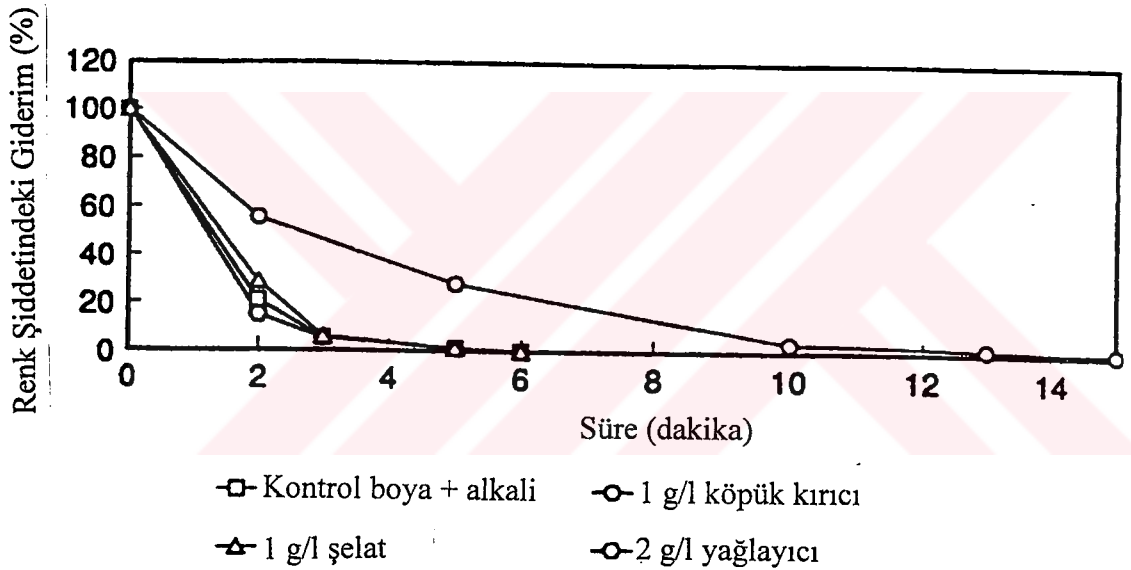
Şekil 4.9 Reaktif Boyarmaddelerin Renk Gideriminin Zamana Bağlı Değişimi

Aynı çalışmada Reactive Red 195 kullanılarak hazırlanmış sentetik numune üzerinde yürütülen deneyde renk giderimi üzerine pH'ın etkisinin az olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.10). Bu çalışmada boya banyosuna ilave edilen kimyasal maddelerin etkileri de araştırılmış olup şelat yapıcı olarak kullanılan sodyum hekzametafosfatın renk giderimi üzerine etkisinin olmadığı, bunun yanında silikon bazlı köpük kırıcının ozon dozunu ve oksidasyon süresini artırdığı belirtilmiştir (Şekil 4.11).



2.9 g/sa @ % 2.7 ozon, oda sıcaklığı
0.135 g/l boya, oda sıcaklığı

Şekil 4.10 Reactive Red 195 için Ozon ile Renk Giderimine pH'ın Etkisi



2.9 g/sa, % 2.7 ozon

Şekil 4.11 Boya Banyosu İlavelerinin Renk Giderimine Etkileri

Perkins ve diğerleri tarafından (1995) yapılan çalışmada sıcaklığın reaksiyon hızı üzerine olan etkisi sentetik olarak hazırlanan Reactive Red 195 numunesi üzerinde yapılan deneyler ile incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre renk giderim veriminin 24°C'de 50°C'ye göre daha yüksek olduğu fakat her iki sıcaklıktaki giderim verimi arasındaki farkın küçük olduğu sonucuna varılmıştır. Buradan hareketle sıcaklık değişiminin renk giderimi üzerine etkisinin az olduğu söylenebilmektedir.

pH'nın renk giderimi üzerine etkisini belirlemek amacı ile aynı numune üzerinde, 2.5-11.25 gibi geniş bir pH aralığında, yürütülen deneylerde pH'nın renk giderimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı belirlenmiştir. Diğer bir ifade ile deneysel çalışmanın yürütüldüğü tüm pH değerlerinde aynı renk giderim verimleri elde edilmiştir.

Aynı çalışma çerçevesinde boya banyolarına ilave edilen kimyasal maddelerin ozon ile renk giderimine etkilerinin araştırılmış olup şelat yapıcılar ile yağlayıcıların renk giderimi üzerine bir etkilerinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Aynı zamanda ortamda şelat yapıcı ve yağlayıcıların bulunması durumunda pH'nın renk giderim hızı üzerinde belirgin bir rol oynamadığı sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni ise, çalışmada, sıvı çözeltilerde gaz/sıvı arayüzeyinde ozon gazının boya molekülleri ile doğrudan reaksiyona girmesi şeklinde izah edilmiştir.

Bu çalışmada aynı sentetik boya numunesi üzerinde silikon bazlı köpük kırıcının etkisini belirlemek amacı ile yürütülen deneylerde, silikon bazlı köpük kırıcının renk giderim verimini %50 azalttığı belirlenmiştir. Renk giderimindeki bu azalmanın nedeni, silikon bazlı köpük kırıcının ozonun boyarmadde ile reaksiyona girmesine göre daha rahat reaksiyona girebilecek yüzey aktif maddeleri içerebilmesi ve aktif yüzey oluşturarak gaz/sıvı arayüzeyinde ozon ve boya ile temas etmesi şeklinde izah edilmiştir.

Yapılan bu literatür değerlendirmesi çerçevesinde, ozon ile renk giderim çalışmalarının, çoğunlukla, tek bir boya cinsi kullanılarak veya boya banyosu karışımları dikkate alınmadan elde edilmiş sentetik numuneler üzerinde yoğunlaştığı dikkati çekmektedir. Diğer bir ifade ile literatürde yer alan çalışmalarda uygulamada kullanılan banyolardaki boya cinslerinin ve bunları karışım yüzdelerinin dikkate alınmadığı gözlenmektedir. Bu çerçevede yürütülen ozon ile renk giderimi çalışmalarında verime etki eden faktörler; pH ve banyoya ilave edilen sodyum klorür ve sodyum karbonat gibi tuzların, şelat yapıcı maddelerin ve köpük kırıcıların mevcudiyeti olarak sıralanmıştır. Ancak bu çalışmalar da yine sentetik numuneler üzerinde yürütülmüştür. Bu noktadan hareketle tekstil boya banyolarında kaynak bazında ozon ile renk giderimi ve buna etki eden faktörlerin belirlenmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

4.2 REAKTİF BOYARMADDELERİN YAPI ÖZELLİKLERİ VE OZON İLE KİMYASAL OKSİDASYONUNA ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN BELİRLENMESİ

4.2.1 Reaktif Boyarmaddelerin Yapı Özellikleri

Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi tekstil endüstrisinde pamuklu boyamada kullanılan reaktif boyarmaddelerin yapılarının karmaşık olması ve bu grup boyarmadde için ozon ile oksidasyon mekanizmaları ile ilgili yeterli çalışmanın bulunamaması boyarmadde yapıları ile oksidasyon ilişkilerin kurulmasını güçleştirmektedir. Boyarmadde yapısına göre oksitlenebilme değerlendirilmesi, reaktif boyarmaddelerin birebir veya yakın yapıda olanlar üzerinde yürütülen ozon ile renk giderimi deneysel çalışma sonuçlarının karşılaştırılması ile düşünülebilir. Yapılan literatür değerlendirmesinde, bu çalışmada, ozon ile renk giderimi deneylerinde incelenen boyarmaddelere karşı gelen çalışmalar ele alınmıştır. Bu çerçevede sadece Reactive Yellow 145 Color Index numaralı boyarmaddenin sentetik numuneler üzerinde yürütülmüş deneysel çalışma sonuçları karşılaştırılmıştır.

Namoodri ve Perkins tarafından yapılan çalışmada (1994b) 135 g/l konsantrasyonunda bulunan Reactive Blue 221, Reactive Red 195 ve Reactive Yellow 145’in renk giderimi için olan oksidasyon süresi 6-7 dakika olarak belirtilmektedir. Bu çalışma çerçevesinde, Numune II boya banyosunda yer alan bu boyarmaddenin karışım olarak hazırlanmış sentetik numunelerinde yürütülen deneylerde 2.5 dakikada renk gideriminin sağlandığı belirlenmiştir. Literatürde ve bu çalışma kapsamında yürütülen deneysel çalışma sonuçları, sentetik olarak hazırlanmış boya numunelerinde kısa sürelerde renk gideriminin sağlandığı sonucunu pekiştirmektedir.

4.2.2 Boya Uygulanması Çerçevesinde Bileşenlerin Etkilerinin İncelenmesi

Literatürde yer alan ozon ile renk giderim çalışmalarında, çoğunlukla, tek bir boya cinsi kullanılarak ve boya banyosu bileşenleri dikkate alınmadan hazırlanmış sentetik numuneler kullanıldığı görülmektedir. Boya banyosu bileşiminde boyarmaddelerin karışım halinde uygulanıyor olması, boya banyosu işlemleri sırasında boyarmadde yapısında meydana gelen değişimler, gayri safiyetlerdeki farklılıklar nedeni ile oksidasyonun, farklı mekanizmalarda ve giderim verimlerinde gerçekleşmesi söz konusudur.

oksidasyonun, farklı mekanizmalarda ve giderim verimlerinde gerçekleşmesi söz konusudur.

Gerçekte boyarmaddelerin karışım halinde bulunuyor olması renk giderim prosesinin yapı olarak değerlendirilmesini daha güç hale getirmektedir. Bununla birlikte boya banyosu işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddelerin ozon ile renk giderimi üzerine etkilerinin belirlenmesi gerekmektedir.

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

Ozon ile renk giderimi üzerine pH'ın etkisinin belirgin olarak görülmediği belirtilmiştir (Namboodri ve Perkins, 1994b). Gahr ve diğ. (1994) pH'nın etkisinin oksidasyon potansiyeli ve ozon bozunma davranışı sonucu meydana geldiğini belirtmiştir. Alkali pH'larda oksidasyon gücü ozonun oksidasyon gücünden yüksek olan OH radikalının oluştuğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada bu pH'larda oksidasyon aracının OH radikali olduğu söylenmiştir. Asidik pH'larda ise oksidasyonun ozon molekülleri ile gerçekleştiği belirtilmiştir.

Perkins ve diğ. (1995) yaptıkları çalışmada pH'nın 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'nın renk giderimi üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Sıcaklığın ozon ile renk giderimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmada renk gideriminin 24°C'de 50°C'ye göre daha yüksek olduğu fakat her iki sıcaklıktaki giderim verimi arasındaki farkın küçük olduğu sonucuna varılmıştır. Bu farkın, 24°C'de 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).

Namboodri 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 hekzametafosfatın giderim verimi üzerine etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

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 giderim verimini %50 azalttığı belirlenmiştir.

Namboodri ve Perkins, (1994b) tarafından Reactive Red 195 kullanılarak hazırlanmış sentetik numuneler üzerinde yürütülen deneylerde silikon bazlı köpük kırıcının ozon dozunu ve oksidasyon süresini arttırdığı belirlenmiştir.

Tüm bu çalışmalar daha önce belirtildiği gibi sentetik numuneler üzerinde yürütülmüş olup ozon ile renk giderim mekanizmasının belirlenmesi ancak gerçek boya banyosu numunelerinde yapılacak çalışmalarla belirlenebilir.



BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI

Deneysel çalışmalar, tekstil endüstrisi reaktif boya banyoları kaynak bazında alınan numuneler üzerinde yürütülmüştür. Seçilen numuneler, reaktif boyamanın temel iki grubu olan ve yaygın şekilde kullanılan Procion ve Remazol boyamalara örnek teşkil etmektedir. Ayrıca bu numunelerin seçiminde boya banyosu kaynak bazında rastlanması mümkün olan farklı renk şiddetlerinde çalışılması hedeflenmiştir.

Ayrıca bu numunelere paralel olarak daha önceki bölümlerde değinildiği gibi boya banyosu bileşenlerinin ozon ile oksidasyonda renk giderimine etkilerinin belirlenmesi amacıyla bu numunelere eşdeğer sentetik numuneler hazırlanmıştır.

Sentetik numunelerde kademeli olarak boya banyosu bileşimine ulaşılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda ilk kademede boya banyosunda kullanılan boya oranlarına eşdeğer olarak hazırlanan boya karışımları orjinal atıksu rengine uygun olarak seyreltilmiş ve bu numuneler üzerinde deneyler yürütülmüştür.

İkinci kademede ise, reaktif boyamada yüksek oranda tuz kullanımının renk giderimine etkisinin araştırılması amacıyla hazırlanan sentetik numunelere boya banyosu bileşimindeki klorür konsantrasyonuna eşdeğer miktarda NaCl ilavesi yapılmıştır.

Boya banyosu bileşimde yüksek konsantrasyonda rastlanan alkalinitenin ozon ile oksidasyonda renk giderimine etkisinin araştırılması son kademeyi oluşturmaktadır. Bu amaç doğrultusunda yürütülen ilk grup deneyde boya banyosu bileşimindeki alkalinite miktarına eşdeğer oranlarda sentetik numuneler hazırlanmış ve sentetik boya banyosu oluşturulmuştur. Bu deneylere ilave olarak alkalinite girişimi ile ilgili değerlendirmeleri kontrol etmek amacı ile orjinal numunelerde pH ayarlaması ile CO₂ uçurularak, alkalinitenin giderildiği hal oluşturulmuştur. Bu uygulama ile Na₂CO₃'ün diğer bir ifade ile bikarbonat ve karbonat iyonlarının ozon ile renk giderimine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Renk giderimine pH'ın etkisinin araştırılması amacı ile alkalinitesi giderilmiş orijinal numunelerde farklı pH'larda ozon ile renk giderimi uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin yürütüldüğü ilk pH değeri alkalinitesi giderilmiş numunenin orijinal pH'sı diğer bir ifade ile asidik pH koşullarını temsil edecek şekilde seçilmiştir. Deneylerin yürütüldüğü ikinci pH değeri ise boya boya karışımının orijinal pH'sını, çalışılan son pH ise ham numunenin pH değerini yansıtacak şekilde belirlenmiştir.

Ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesinde kullanılacak olan besleme gazı ozon konsantrasyonlarının seçimi, literatürde yer alan çalışmalar doğrultusunda ve ortalama bir oksidasyon süresini temsil eden 5 dakikalık reaksiyon süresi sonunda en uygun renk gideriminin gerçekleştiği dozlar olarak seçilmiştir. Ozon ile renk gideriminin seçilen bu dozlarda süreye bağlı değişiminin belirlenmesinde orijinal boya numunelerinde rengin 100 Pt-Co birimine veya daha altına düşürüldüğü süreler seçilmiş olup belirli periyodlarla oksidasyon uygulaması gerçekleştirilmiştir.

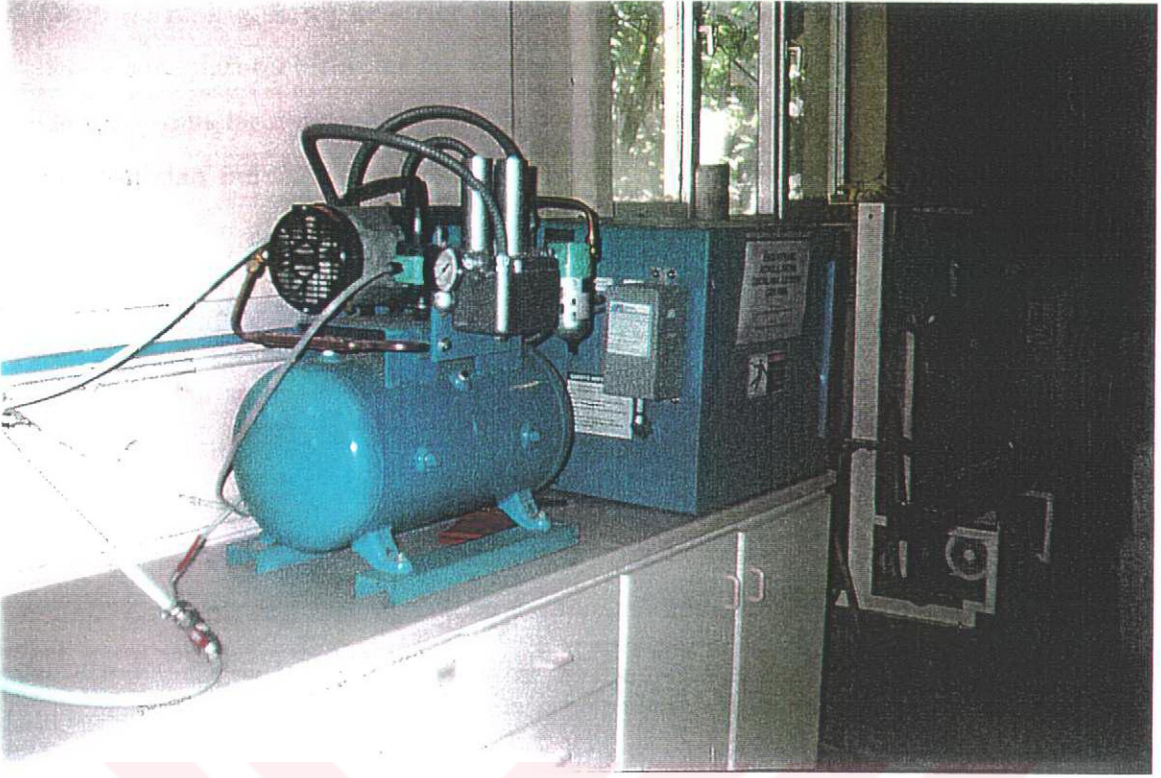
5.2. MATERYAL VE METOD

Ozon kaynağı olarak PCI Model GL-1 marka, hava ile beslenen ve 20 SCFH'e kadar (9.44 ldk^{-1}) hava debisi ayarlanabilen, 15 PSIG hava basıncında (1.056 kg/cm^2) bir jeneratör kullanılmıştır (Şekil 5.1).

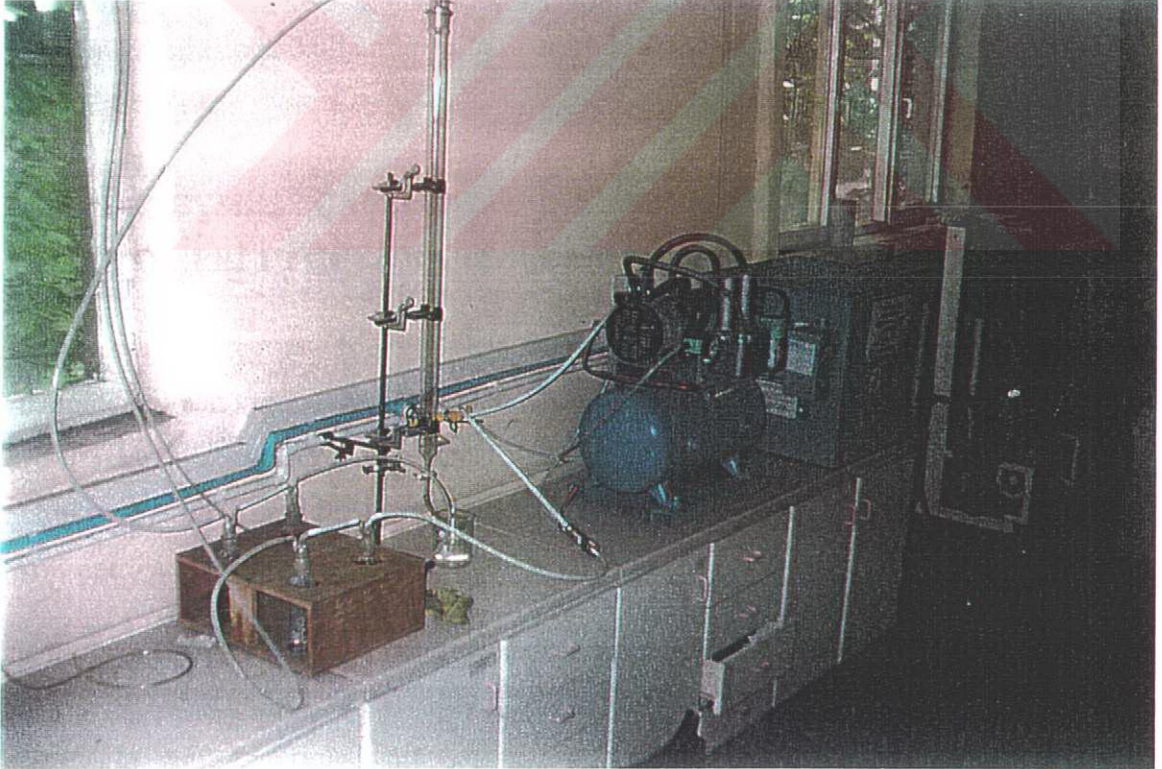
Ozon jeneratörü ve diğer deneysel düzenekler arasındaki bağlantılar teflon borular kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Oksidasyon, 120 cm yüksekliğinde ve 4.5 cm iç çapında cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon reaktöründen kullanılmadan çıkan ozonun absorblanması için bu reaktörü takip eden, içinde KI (Potasyum İyodür) çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı, 250 ml hacmindeki gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır (Şekil 5.2).

Ozon jeneratöründen çıkan teflon boru vanalar yardımı ile iki ayrı hatta ayrılmaktadır. Hattın birisi oksidasyon reaktörüne, diğeri ise jeneratörünün veriminin ölçülmesi için 2 adet seri bağlı 250 ml'lik gaz yıkama şişelerine bağlıdır. Jeneratör ve bu iki düzenek arasındaki akım ayrımı paslanmaz çelikten vanalar yardımı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 PCI Model GL-1 Marka Ozon Jeneratörü



Şekil 5.2 Oksidasyon Deneylerinin Yürütüldüğü Düzenek

Ozon ile renk giderim deneyleri toplam 1 litre numune hacminde yürütülmüş olup deney sonuçları bu birim hacme verilen ozon miktarı olarak (mg O_3) ifade edilmiştir. Deney sonuçlarının verildiği tablolarda ozon besleme debisi, oksidan gaz karışımından bulunan ozon konsantrasyonunun gaz debisi ile çarpımı sonucu elde edilen değerleri göstermektedir. Uygulanan ozon terimi ise 1 litre numune hacmi için ozon besleme debisinin uygulama süresi ile çarpımı olarak elde edilen mgO_3 miktarına karşı gelmektedir. Çıkan ozon olarak isimlendirilen kolon ise renk giderimi esnasında kullanılmadan çözeltiyi terk eden miktara karşı gelmektedir. Tablolarda yer almayan tüketilen ozon ise uygulanan ozon ile çıkan ozon arasındaki fark olan bu değer oksidasyon için kullanılan ve suda çözünen ozonun toplamına karşı gelmektedir. Suda çözünen ozonun hızlı şekilde bozunması ve çalışılan numunelerin renkli olması nedeni ile ozon ölçümü yapılamadığından bu iki kısmı analitik olarak birbirinden ayırmak mümkün olamamaktadır.

Renk ölçümleri, membran filtreden süzölmüş numuneler üzerinde, HACK-Dr-B model renk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri ise 0.001 duyarlıklılı Orion marka pH metre ile yapılmıştır.

Ölçümler sırasında kullanılan tüm deneyler Standart Metotlara göre yapılmıştır. (APHA, 1989)

5.3 DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN BOYA BANYOLARI NUMUNELERİ UYGULAMA ESASLARI

Bu çalışma çerçevesinde yürütölen denysel çalışmalarda, boya banyosu kaynak bazından alınan numunelerin uygulama esasları Numune I, II ve III için Tablo 5.1 de verilmektedir. Sentetik numuneler Tablo 5.1’de verilen değerlere eşdeğer olarak ve Tablo 5.2’de verilen başlangıç kompozisyonu renk, alkalinite ve tuz konsantrasyonlarını yansıtacak şekilde hazırlanmıştır.

5.4. BOYA BANYOLARI KARAKTERİZASYONU

Ozon ile renk giderimi deneylerine esas alınan reaktif banyosu numunelerinin karakterizasyonu Tablo 5.2’de verilmiştir. Bu tabloda Numune I Procion, Numune II ve III ise Remazol boyamaları temsil etmektedir.

Tablo 5.1. Boya Banyoları Numuneleri Uygulama Esasları

Numune No	İyon Tutucu [g l ⁻¹]	Tuz [g l ⁻¹]	Asetik Asit [g l ⁻¹]	Soda [g l ⁻¹]	Kostik [g l ⁻¹]	Katyonik Yumuşatıcı [g l ⁻¹]	Boyarmadde	Banyo Hacmi [l]	Boyanan Kumaş Miktarı [kg]
I	2	135	1.6	15	-	-	Procion Yellow HE4R % 0.095 Procion Crimson HEXL % 0.077 Procion Navy HEXL % 0.42	2400	350
II	2	240	1.75	8	-	4	Supra Yellow 3R % 0.65 Remazol Red RB % 1.06 Remazol Black B % 1.6	300	20
III	2	300	-	5	2.7	-	Chikazol Orange 3R % 1.17 Black HFGR % 5	3000	150

Tablo 5.2 Boya Banyoları Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Numune I	Numune II	Numune III
Renk	[Pt-Co birimi]	1600	2500	40000
Alkalinite	[mg l ⁻¹ CaCO ₃]	7060	9500	7420
Cl ⁻	[g l ⁻¹]	28	55	59
pH		10.47	11.57	11.64
TÇM	[g l ⁻¹]	52	92	Ö.Y.
AKM	[mg l ⁻¹]	260	10	Ö.Y.
TKN	[mg l ⁻¹]	28.28	11.5	Ö.Y.
NH ₃ -N	[mg l ⁻¹ N]	< 5	< 5	Ö.Y.
TP	[mg l ⁻¹ PO ₄ -P]	120	134	Ö.Y.
Ortofosfat	[mg l ⁻¹ PO ₄ -P]	28.2	50.4	Ö.Y.
SO ₄ ²⁻	[mg l ⁻¹]	245	588	Ö.Y.

Ö.Y. Ölçüm Yapılmadı

5.5 DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

5.5.1 Procion Boya Numunesi Deneysel Çalışma Sonuçları

1600 Pt-Co birimi renge sahip olan boya (Numune I) numunesinde, ozon ile renk giderimi çalışmalarının yürütüldüğü ozon besleme gazı debisini belirlemek üzere gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları Tablo 5.3’de verilmiş olup, bu değer 63 mg O₃ dk⁻¹ olarak seçilmiştir (Tablo 5.3).

Tablo 5.3 Numune I’in Ozonla Renk Gideriminin Doza Bağlı Değişimi

Ozon Besleme Debisi [mg dk ⁻¹]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
51	260	97	370	77
63	319	127	330	79
70	350	149	300	81
79	397	175	280	83

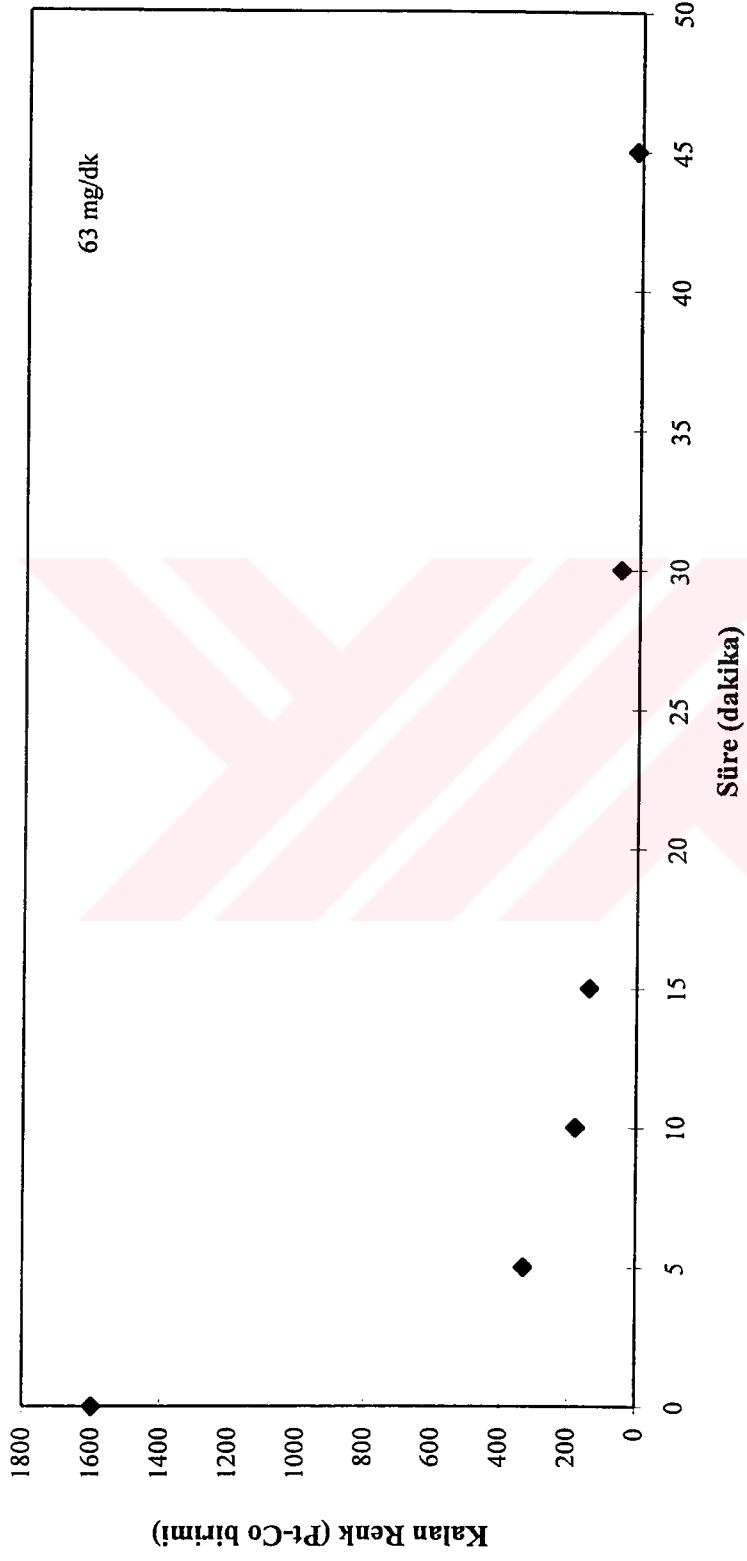
Numune I'in orijinal pH'ında yürütülen deneyde Şekil 5.3'den de görüldüğü gibi renk, 30 dk'da %96 oranında giderilmiş ve 60 Pt-Co birimi mertebelerine düşürülmüştür. Bu renk giderim veriminin sağlanması için uygulanan ozon miktarı ise 1890 mg gibi yüksek miktarlardadır (Tablo 5.4). Bu numunede kullanılan boya oranlarına göre hazırlanmış ve atıksu rengine uygun olarak seyreltilmiş sentetik numunede (Sentetik Numune I) ve bu numunenin orijinal pH'ında (pH = 6.2) yürütülen deneysel çalışma sonuçları Tablo 5.5'te verilmektedir. Boya numunesi üzerinde yürütülen deneylerde 30 dk sonunda elde edilen renk mertebesine gelinebilmesi için Sentetik Numune I'de 2 dk gibi kısa bir süre ve 120 mg gibi düşük bir ozon miktarının yeterli olduğu görülmüştür (Şekil 5.4).

Tablo 5.4 Numune I'in Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi
(Ozon Besleme Debisi = 63 mg dk⁻¹)

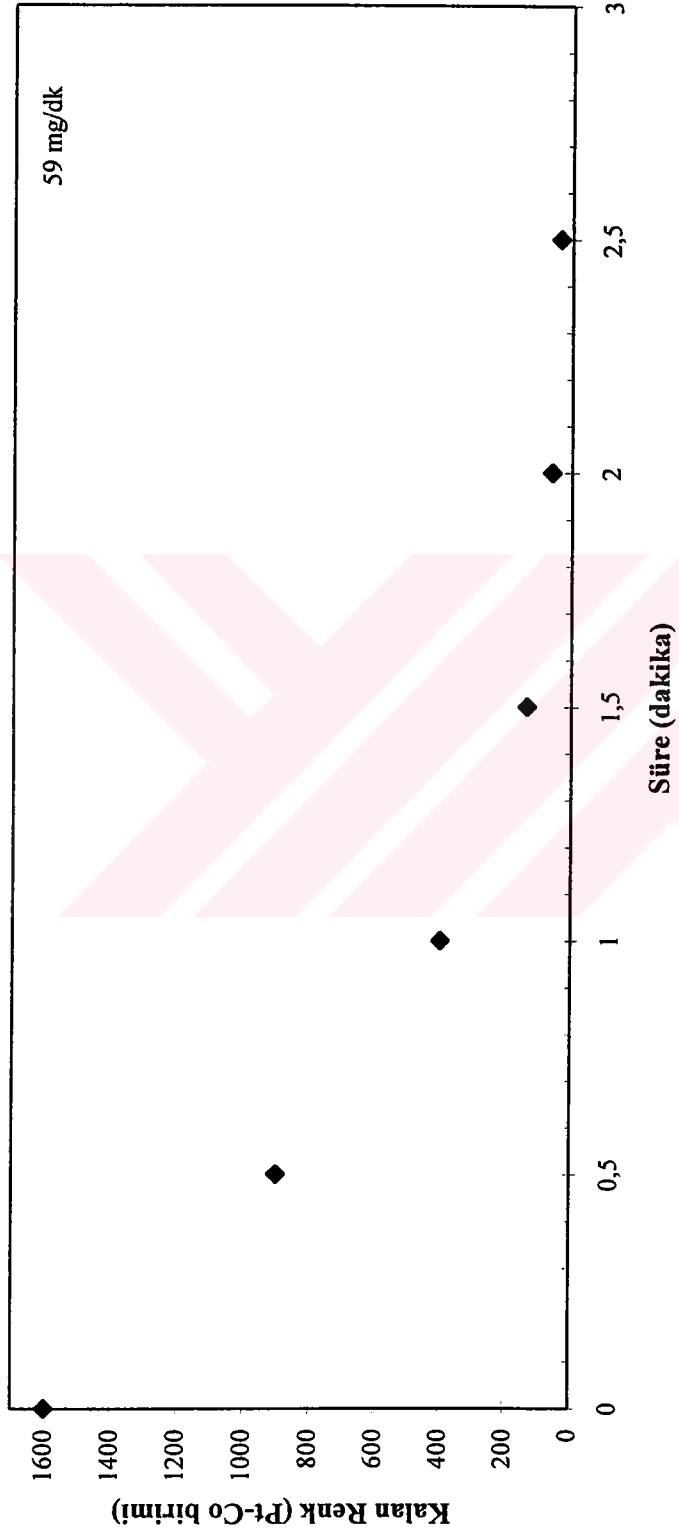
Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	10.47	1600	-
5	315	136	10.26	330	79
10	630	340	10.21	180	89
15	945	553	10.17	140	91
30	1890	1286	10.10	55	96
45	2835	1988	10.00	15	99

Tablo 5.5 Sentetik Numune I'in Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi
(Ozon Besleme Debisi = 59 mg dk⁻¹)

Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	6.222	1600	-
0.5	30	16	3.678	900	43
1	60	32	3.528	400	75
1.5	90	54	3.393	135	91
2	120	76	3.268	60	96
2.5	150	96	3.205	35	98



Şekil 5.3 Numune I'in Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

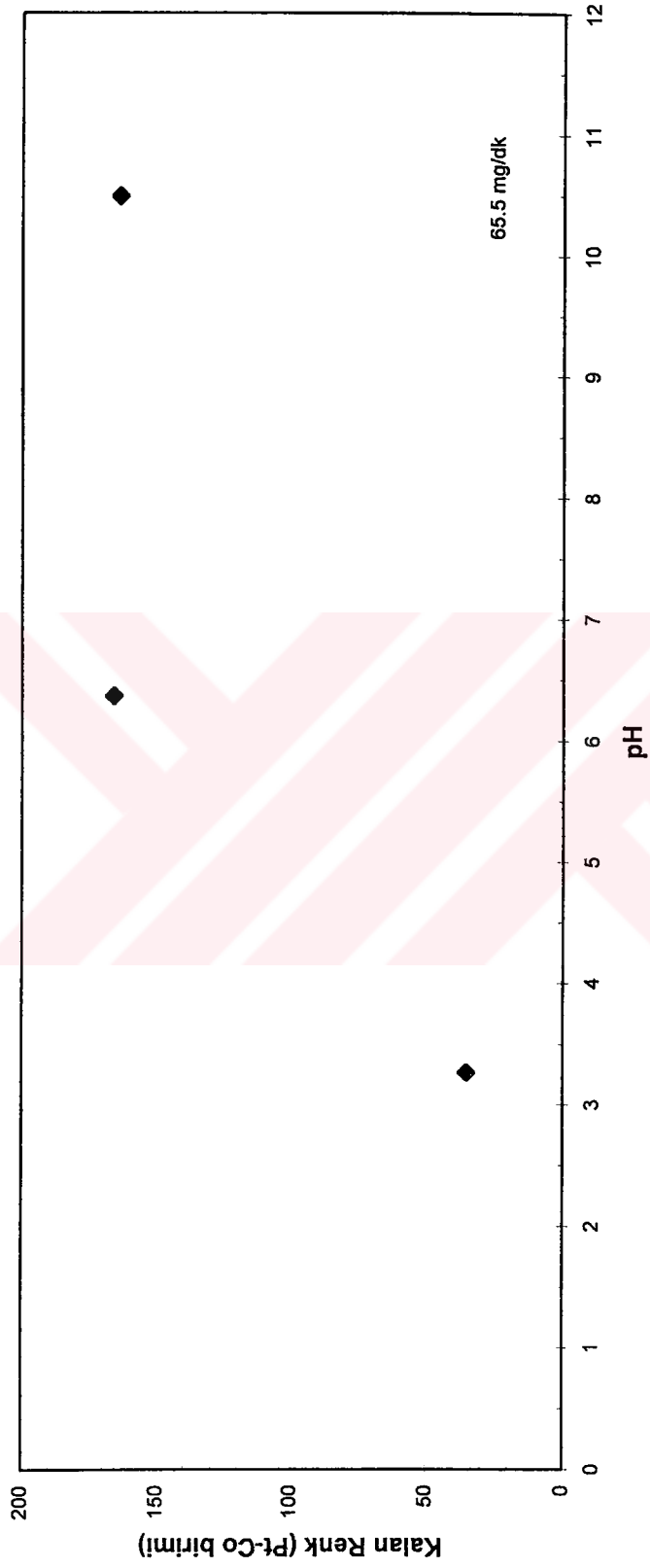


Şekil 5.4 Sentetik Numune I'in Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

Oksidasyon sonrasında Sentetik Numune I'de pH'ta belirgin bir düşüşe rastlanmıştır, bunun aksine orijinal numunede, tampon özelliği nedeniyle, pH'da bir değişim meydana gelmemiştir. Sentetik Numune I'de pH'taki bu düşüşün renk giderim verimi üzerine etkisinin belirlenmesi için pH'ı düşürülmüş ve havalandırılmış orijinal boya numunesi üzerinde, asidik pH'ta yürütülen deneyde, 10 dk'da %98'lik bir renk giderim veriminin sağlandığı görülmüştür (Şekil 5.5). Tablo 5.6'dan da görüleceği üzere bu verime ulaşmak için verilen ozon 655 mg değerindedir. Sentetik Numune I'de ise %98'lik verime 2.5 dk'da ve 150 mg'lık ozon beslemesi ile ulaşılmıştır. Bu noktadan hareketle daha önce bahsedildiği gibi boya banyosu boya oranlarına göre hazırlanmış ve boya numunesi rengine uygun olarak seyreltilmiş sentetik numunesinin boya numunesinden daha kısa süre ve daha düşük ozon beslemeleri ile oksitlenmeleri sonucunu pekiştirmiştir. Burada elde edilen sonuçlar ile ve havalandırılmış numunede (alkalitesi giderilmiş) deneysel çalışmanın yürütüldüğü diğer pH değerlerinde (pH = 6,37 ve pH = 10,49) renk giderim verimlerinde (Tablo 5.6) bir farklılığa rastlanılmamış ve renk giderim verimi üzerine pH'ın belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuç Namboodri ve diğ., (1994b) ve Perkins ve diğ., (1995) tarafından 0.135 g/l Reactive Red 195 içeren sentetik numune üzerinde yürütülmüş olan deneysel çalışma verileri ile uyumludur. Zira bu çalışmada da söz konusu numunede pH'ın ozon ile renk giderimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.6 Numune I'in Ozonla Renk Gideriminin pH Bağlı Değişimi
(Ozon Besleme Debisi = 65.5 mg dk⁻¹)

PH	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH _{son}	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
3.261	-	-	-	1600	-
3.261	655	379	2.831	35	98
6.367	655	384	5.554	166	90
10.490	655	323	7.000	164	90



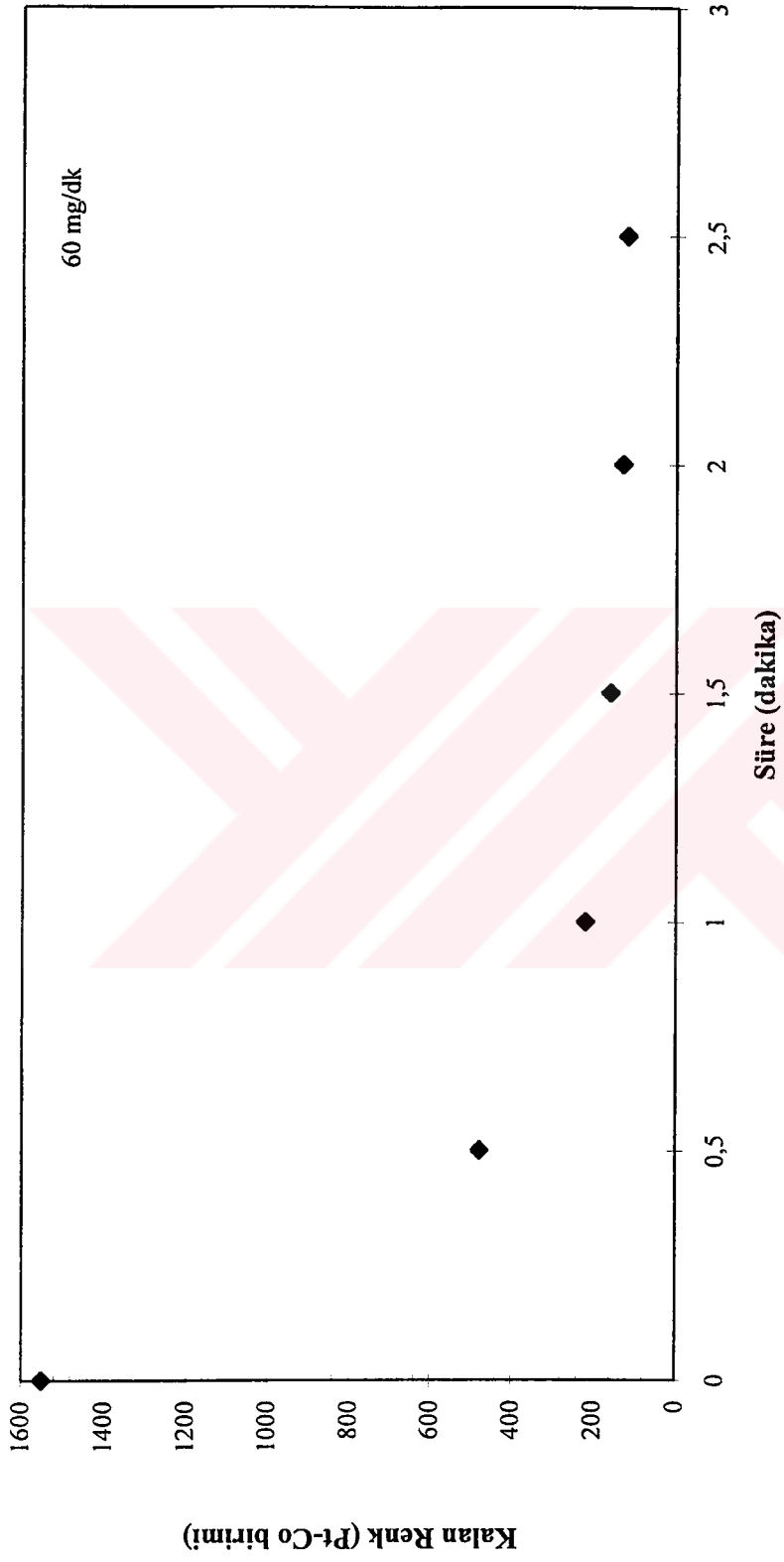
Şekil 5.5 Havalandırılmış Numune I'de Ozon ile Renk Gideriminin pH ile Değişimi

Alkalinitenin ve boyama banyosunda kullanılan asetik asitin ozon ile renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla orijinal boya numunesi ve alkalinitesi giderilmiş boya numunesi üzerinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Numune I için bu sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Alkalinitesi giderilmiş Numune I'in orijinal pH'sı olan 10.49'da 10 dk ve 655 mg ozon beslemesinde yürütülen deneyde %90 mertebesinde renk giderim verimi sağlanmıştır. Boya numunesinde ise aynı süre ve 630 mg ozon beslemesinde renk giderim verimi %89 olarak bulunmuştur. Yürütülen bu iki deneysel çalışma sonuçlarından görüldüğü üzere gerek ozon beslemeleri gerekse ulaşılan renk giderim verimlerinin aynı mertebede olması noktasından hareketle, asetik asit ve alkalinitenin çalışılan bu pH değerinde renk giderim verimi üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Reaktif boya banyolarında görülen yüksek klorür mevcudiyetinin renk giderim verimi üzerine etkisinin incelenmesi amacı ile Sentetik Numune I'e boya numunesindeki klorür miktarına eşdeğer konsantrasyonda NaCl ilavesi yapılmış ve Sentetik Numune I'in deneysel sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5.3 ve Şekil 5.6). Bu verilerin değerlendirilmesi sonucunda NaCl ilavesinin yüksek renklerde etkisinin daha az olduğu, fakat özellikle düşük renklerde giderim hızında belirgin bir azalmanın olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan deneyler ile renk giderim hızındaki bu azalmanın ozonlama süresini uzatmakla giderilebileceği görülmüştür. Tablo 5.7'de NaCl ilavesi yapılmış Sentetik Numune I üzerinde yürütülen deneysel çalışmanın sonuçları verilmiştir. Boya yapısında bulunan klorür iyonunun, ozon ile renk giderimi sırasında klor gazına oksitlenerek ozon tüketimine sebep olup olmadığının araştırılması için, Numune I'in ozonlanmış numunelerinde zamana bağlı olarak klorür ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda klorür konsantrasyonunda bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu verilerden hareketle boya yapısındaki klorür iyonunun ozon ile oksidasyon sırasında klor gazına dönüşerek ozon tüketimine sebep olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.6 NaCl İlaveli Sentetik Numune İ'n Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

Tablo 5.7 NaCl İlaveli Sentetik Numune I'in Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 60 mg dk⁻¹)

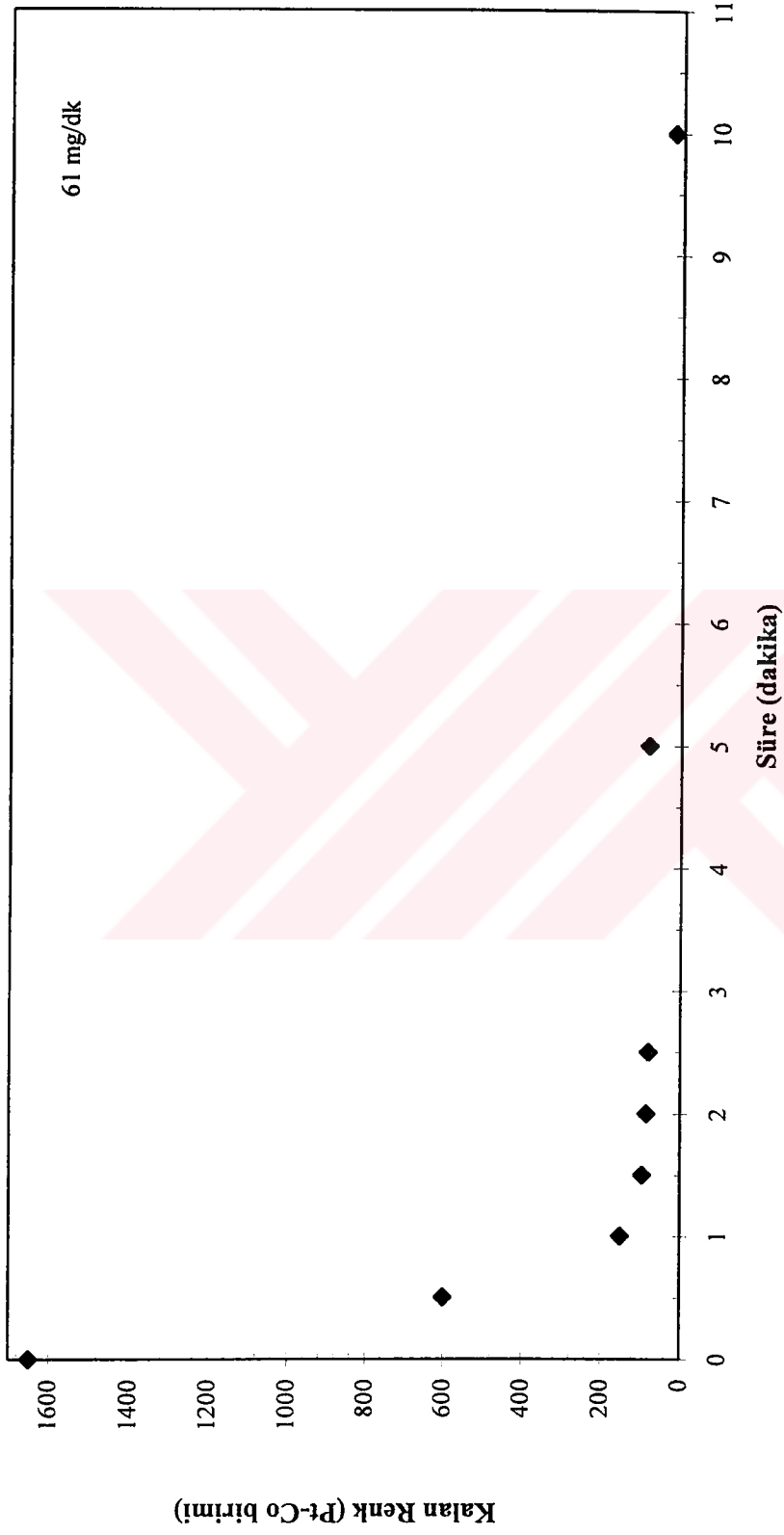
Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	6,22	1550	-
0.5	30	8.5	3.74	480	69
1	60	28	3.59	220	85
1.5	91	54	3.55	160	90
2	121	79.5	3.52	130	92
2.5	152	106	3.51	120	92

Renk giderim verimi üzerine alkalinitenin diğer bir ifade ile bikarbonat ve karbonat iyonlarının etkisini incelemek ve bu etki ile ilgili değerlendirmeleri kontrol etmek amacıyla boya numunesindeki alkalinite miktarına eşdeğer Na₂CO₃ ve NaCl ilavesi ile sentetik numuneler hazırlanmış, sentetik boya banyosu bileşiminin oluşturulması hedeflenmiştir.

Sentetik numune I üzerine NaCl ve Na₂CO₃ ilavesi ile hazırlanmış olan sentetik numunede 10 dk ve 650 mg/l⁻¹ ozon beslemesinde Şekil 5.7'den de görüldüğü gibi %99 luk bir renk giderim verimi ile 20 Pt-Co birimi renk elde edilmiştir. Boya numunesinde ise aynı giderim verimine ulaşılması için sürenin 45 dk'ya ozon beslemesinin ise 2835 mg/l⁻¹ ye çıkarılması gerekliliği görülmektedir (Tablo 5.8 ve Tablo 5.4).

Tablo 5.8 NaCl ve Na₂CO₃ İlaveli Sentetik Numune I'in Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 61 mg dk⁻¹)

Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	10.96	1650	-
0.5	30	13.5	10.82	600	64
1	61	22.5	10.77	150	91
1.5	92	33.5	10.79	95	94
2	123	57	10.79	85	95
2.5	153	74	10.77	80	95
5	325	176	10.59	80	95
10	650	279	10.56	20	99



Şekil 5.7 NaCl ve Na₂CO₃ ilaveli Sentetik Numune l'in Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

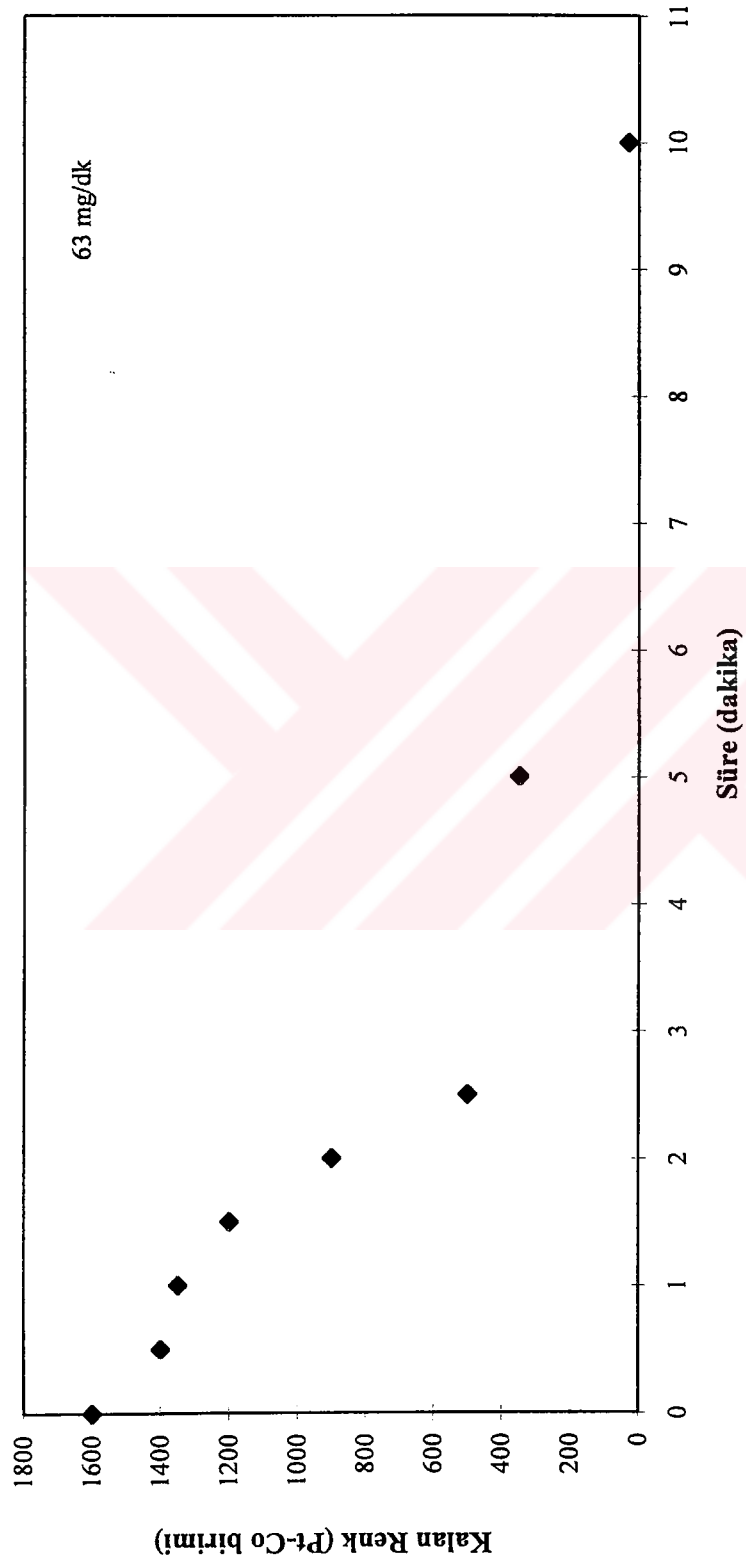
Yukarıdaki değerlendirmeler neticesinde boya banyosu ve sentetik boya banyosu arasındaki renk giderim, süre ve verilen ozon konsantrasyonları arasındaki farklılığın incelenen bileşenler dışında diğer bir ifade ile NaCl, Na₂CO₃ bileşenleri dışındaki diğer faktörlere bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu noktadan hareketle boya banyosunda yer alan EDTA tipi iyon tutucunun mevcudiyetinin ozon ile renk giderimine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaç ile Sentetik Numune I üzerine NaCl, Na₂CO₃ ve boya numunesindeki iyon tutucu miktarına eşdeğer konsantrasyonda iyon tutucu ilavesi yapılarak boya banyosu bileşiminin oluşturulması hedeflenmiştir. Tablo 5.9'da NaCl, Na₂CO₃ ve iyon tutucu ilavesi yapılmış Sentetik Numune I üzerinde yürütülen deneysel çalışmanın sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.9 NaCl ve Na₂CO₃ ve iyon tutucu İlaveli Sentetik Numune I'in Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 63 mg dk⁻¹)

Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	10.88	1600	-
0.5	32	14.3	10.87	1400	12.5
1	63	40	10.85	1350	16
1.5	95	60	10.80	1200	25
2	126	63.5	10.77	900	44
2.5	158	66	10.74	500	69
5	315	169	10.71	350	78
10	630	307	10.61	30	98

Sonuçlar Numune I'in ozon ile renk giderimi deneysel çalışması sonuçları (Tablo 5.4) ile karşılaştırıldığında, 5 dakika sonunda Numune I için elde edilen 330 Pt-Co birimi renk şiddetiyle, NaCl ve Na₂CO₃ ve iyon tutucu ilavesi yapılmış Sentetik Numune I için elde edilen 350 Pt-Co birimi renk şiddetinin tam bir uyum gösterdiği görülmektedir (Şekil 5.8).

Bu verilerden hareketle, boya banyosu bileşiminde mevcut olan iyon tutucunun ozon ile renk giderimi üzerinde önemli bir etkisinin olduğu söylenebilmektedir. Diğer sentetik numuneler üzerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçları ışığında EDTA tipi iyon tutucunun, boyarmaddenin kromofor grubunun oksidasyonundan önce, ozon ile reaksiyona girerek oksitlendiği sonucuna varılabilmektedir.



Şekil 5.8 NaCl, Na₂CO₃ ve İyon Tutucu İlaveli Sentetik Numune İ'n Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

5.5.2 Remazol Boya Numuneleri Deneysel Çalışma Sonuçları

Deneysel çalışmaların yürütüldüğü diğer bir grup olan, Remazol boya banyosundan kaynak bazında alınan numuneler için değerlendirmeler aşağıda verilmiştir.

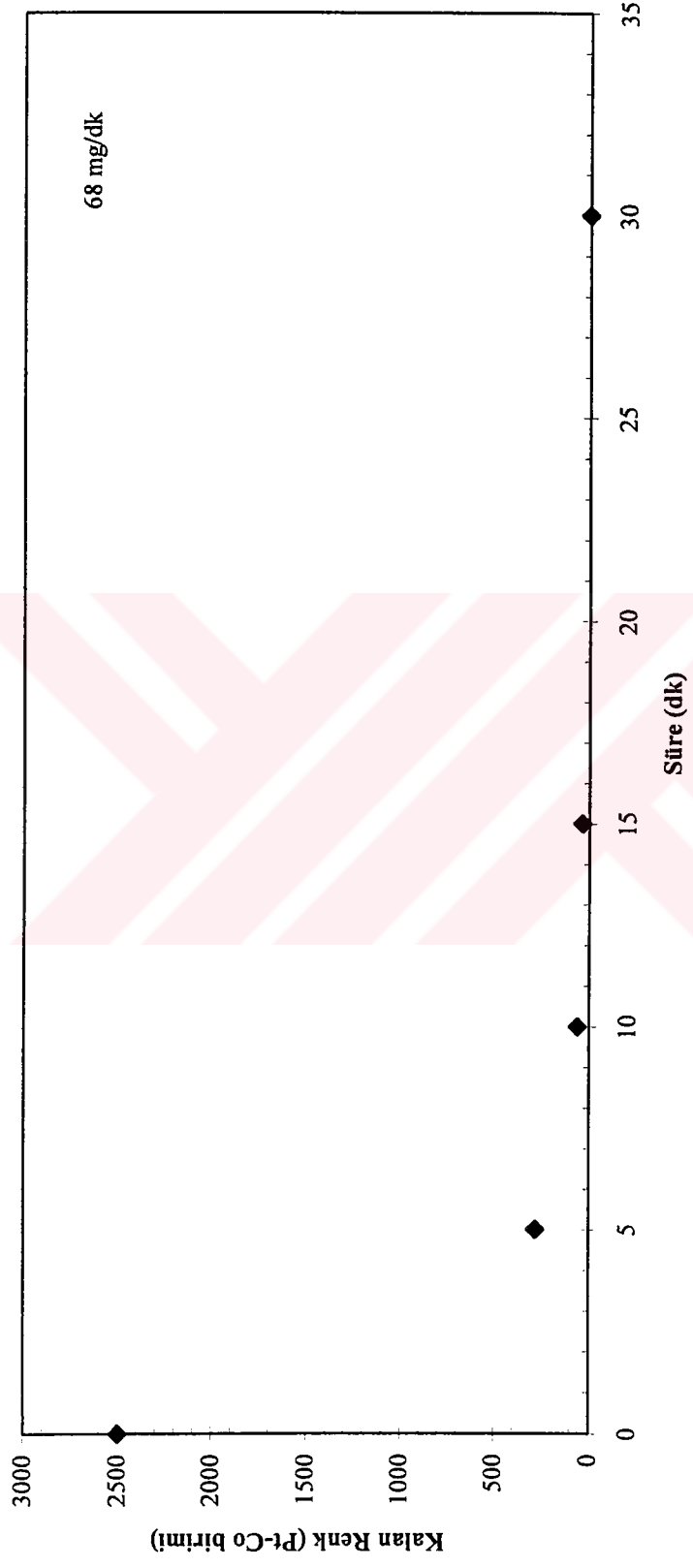
Numune II üzerinde yürütülen deneysel çalışmalarda kullanılan ozon besleme debisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları Tablo 5.10'da verilmiş olup; bu değer $69.6 \text{ mg O}_3 \text{ dk}^{-1}$ olarak seçilmiştir.

Tablo 5.10 Numune II nin Ozonla Renk Gideriminin Doza Bağlı Değişimi

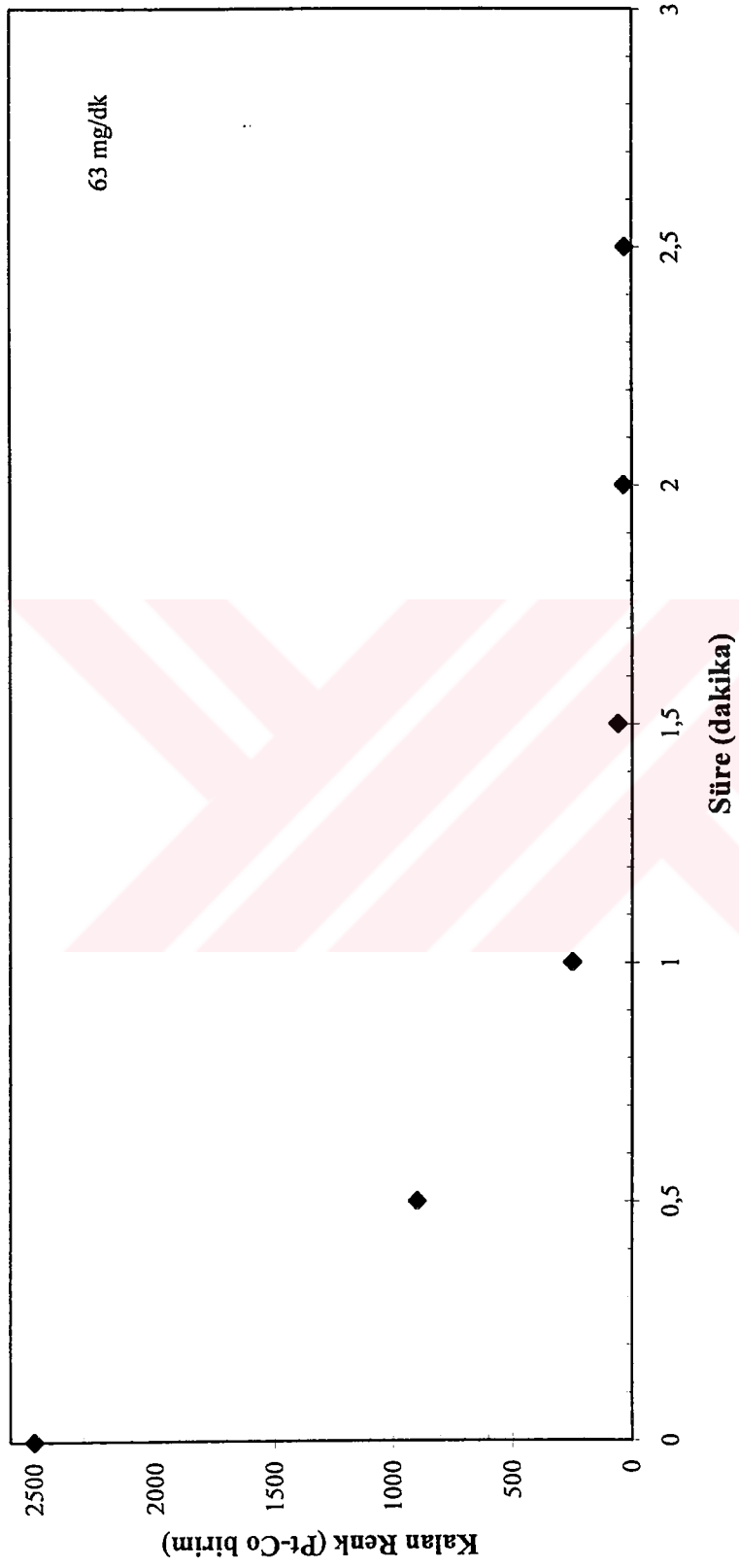
Ozon Besleme Debisi [mg dk^{-1}]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
33	155	61	11.515	520	79
46	215	95	11.495	370	85
55	258	126	11.488	300	88
70	328	167	11.465	240	90
74	349	177	11.434	220	91
76	358	184	11.409	200	92

2500 Pt-Co birimi renge sahip (Numune II) boya numunesinde 681 mg ozon beslemesi ile Şekil 5.9'dan da görüleceği gibi 60 Pt-Co birimi renge ulaşmak için 10 dk'lık bir oksidasyon süresine ihtiyaç duyulmuştur. Aynı numunenin boya oranlarına göre hazırlanmış ve atıksu rengine uygun olarak seyreltilmiş sentetik numunesinde (Sentetik Numune II) aynı renk seviyesine ulaşmak için verilen ozon miktarı 92 mg ve oksidasyon süresi ise 1.5 dk'dır (Şekil 5.10). Boya numunesinin, sentetik numune ile aynı giderim verimlerine ulaşabilmesi için daha fazla ozon beslemesine ve oksidasyon süresine ihtiyacı olduğu görülmüştür.

Oksidasyon sonrasında Sentetik Numune II'de ölçülen pH değerlerinde orijinal pH'a göre belirgin bir düşüş gözlenmiş, boya numunesi ozonlanmış numunelerinde ise numunenin tampon özelliği nedeniyle pH'ta belirgin bir değişim meydana gelmemiştir (Tablo 5.11 ve Tablo 5.12).



Şekil 5.9 Numune II'nin Ozon ile Renk Gideriminin Süre Bağı Değişimi



Şekil 5.10 Sentetik Numune II'nin Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

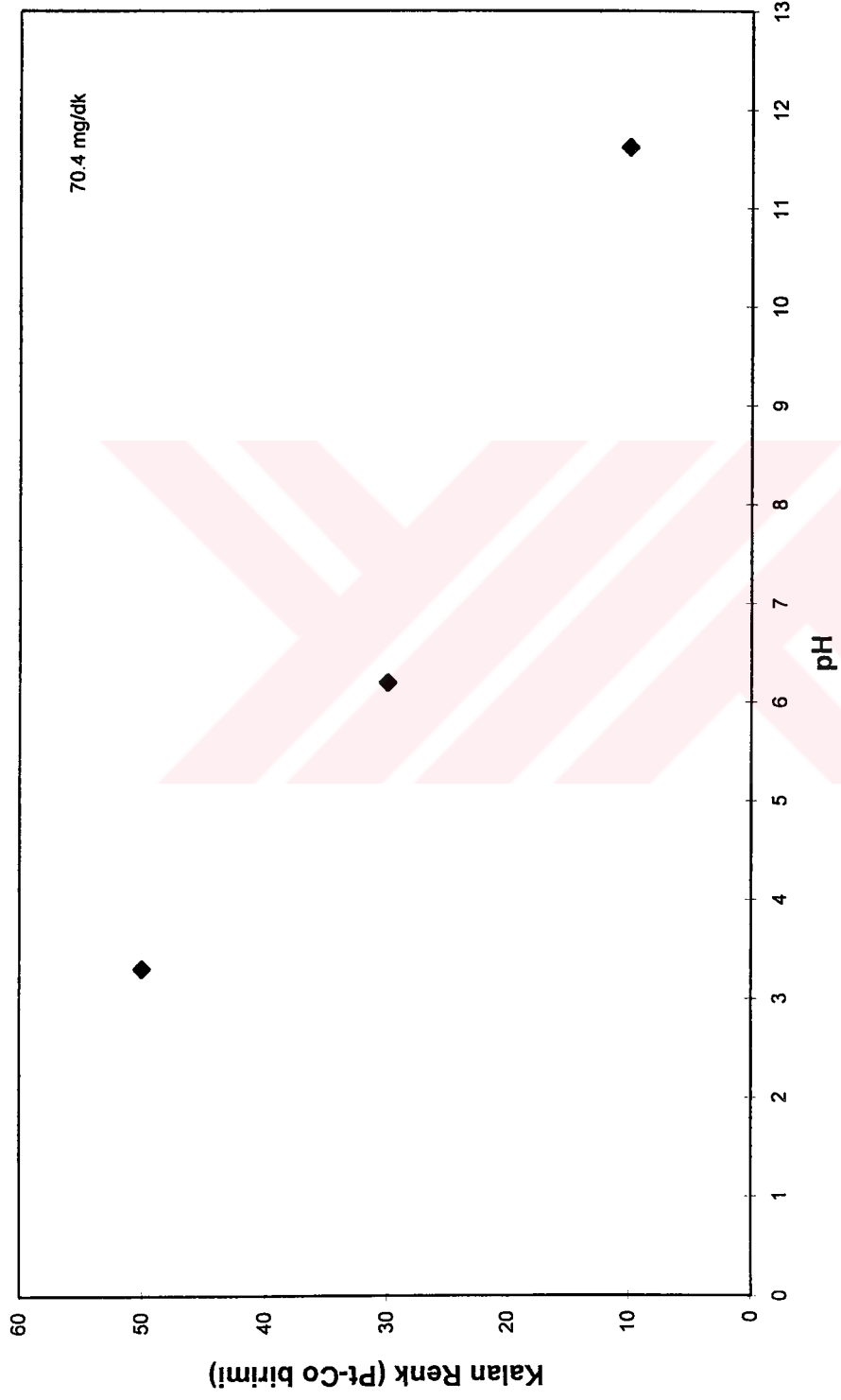
Tablo 5.11 Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi
(Ozon Besleme Debisi = 68 mg dk⁻¹)

Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	11.657	2500	-
5	340	119	11.326	280	88
10	681	352	11.208	60	98
15	1021	597	11.079	35	99
30	2044	1094	11.903	0	100

Tablo 5.12 Sentetik Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi
(Ozon Besleme Debisi = 63 mg dk⁻¹)

Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	6.027	2500	-
0.5	31	19	3.139	900	64
1	63	35	2.888	250	90
1.5	92	60	2.939	60	98
2	127	89	2.923	35	99
2.5	158	119	2.904	30	99

Sentetik Numune II'de ölçülen bu pH değerlerinin renk giderim verimi üzerine etkisinin araştırılması için oksidasyon deneyleri pH'ı düşürülüp havalandırılmış boya numunesi üzerinde de gerçekleştirilmiştir. Alkalinitesi giderilmiş boya numunesi üzerinde pH = 3.29'da yürütülen deneyde 10 dk'da %98'lik bir renk giderim verimine ulaşılmış (Şekil 5.11) ve bu giderimin sağlanması için 704 mg ozon beslemesi yapılmıştır. Sentetik Numune II'de ise 1.5 dk'da 92 mg'lık ozon beslemesi ile %98'lik renk giderim verimi sağlanmıştır. pH'ı düşürülmüş ve alkalinitesi giderilmiş orijinal boya numunesi üzerinde çalışılan diğer pH değerlerinde (pH = 6.2 ve pH = 11.6) 10 dk'lık oksidasyon süresinde Tablo 5.13'de verildiği gibi aynı mertebelerde renk gideriminin sağlandığı belirlenmiştir. Bu üç deney sonuçları karşılaştırıldığında ozon ile renk giderimi üzerine pH'ın belirgin bir etkisinin olmadığı saptanmıştır. Elde edilen bu sonucun Numune I için yapılan değerlendirmeyi desteklediği söylenebilmektedir.



Şekil 5.11 Havalandırılmış Numune II'de Ozon ile Renk Gideriminin pH ile Değişimi

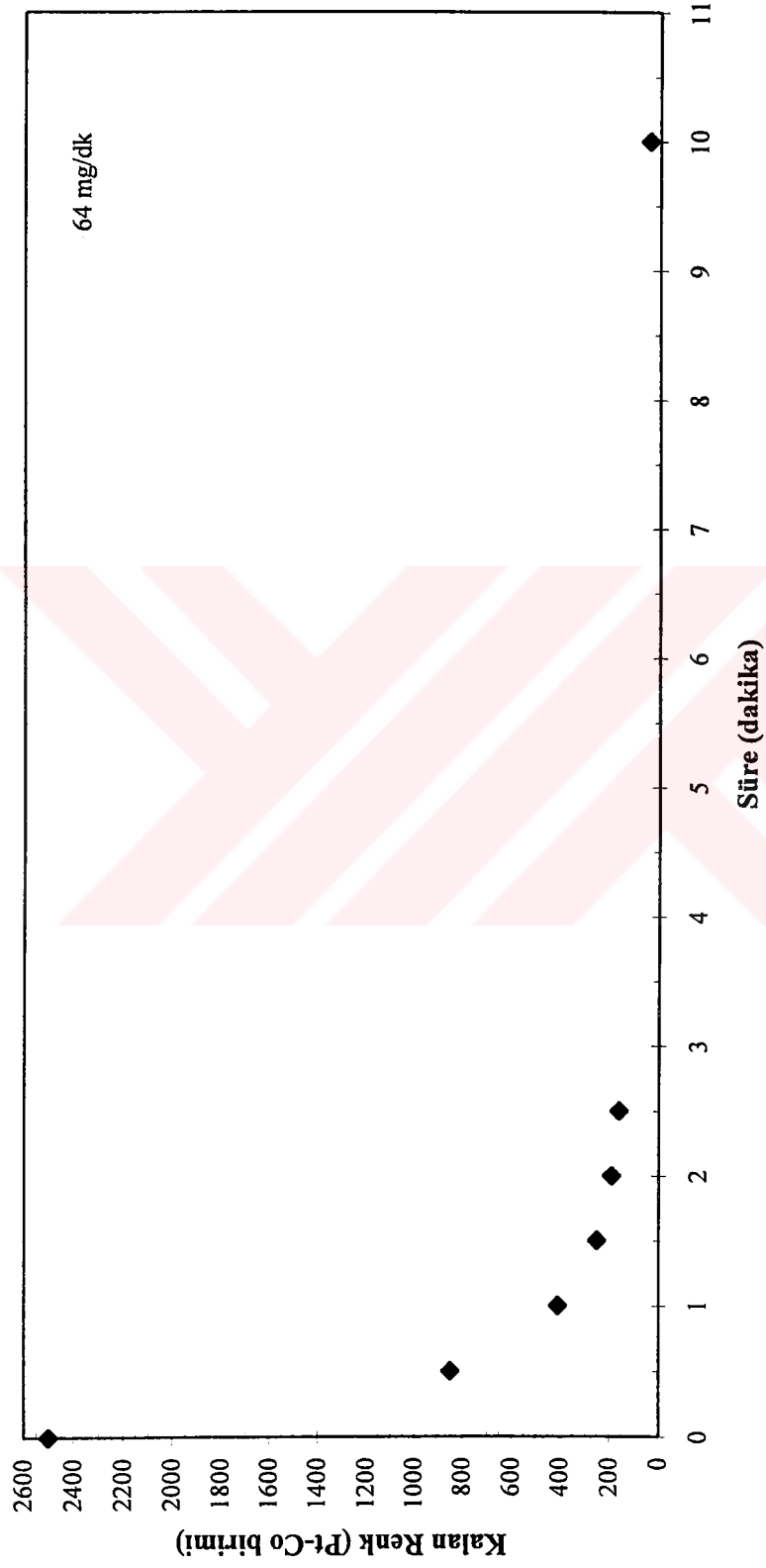
Tablo 5.13 Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin pH Bağılı Değişimi
(Ozon Besleme Debisi = 70.4 mg dk⁻¹)

pH	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH _{son}	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
3.296	-	-	-	2450	-
3.296	704	543	2.806	50	98
6.190	704	333	4.958	30	99
11.615	704	317	11.128	10	99.5

Alkalinitenin ve boyama banyosunda kullanılan asetik asitin ozon ile renk giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla Numune I'de yürütülen deneylere paralel olarak Numune II'nin de pH'ı düşürülmüş ve havalandırma ile alkalinitesi giderilmiştir. Alkalinitesi giderilmiş Numune II üzerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçları Tablo 5.13'de verilmiştir.

Alkalinitesi giderilmiş Numune II'nin pH'ı NaOH kullanılarak orijinal pH olan 11.6'ya ayarlanmıştır. Bu pH değerinde 10 dk'lık oksidasyon süresi sonunda %99.5'lik bir renk giderim verimine 704 mg ozon beslemesi ile ulaşılmıştır. Orijinal boya numunesinde aynı oksidasyon süresi sonunda, 681 mg ozon beslemesi ile %98 oranında bir renk giderimi sağlanmıştır. Her iki deneysel çalışmada da gerek ozon beslemeleri gerekse ulaşılan renk giderim verimlerinin aynı mertebede olması, asetik asit ve alkalinitenin renk giderim verimi üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Boya numunesindeki yüksek klorür mevcudiyetinin renk giderim verimi üzerine etkisinin incelenebilmesi için Sentetik Numune II üzerine, orijinal numunenin klorür konsantrasyonuna eşdeğer miktarda NaCl ilavesi yapılmıştır. Bu numune üzerinde yürütülen deneyde 10 dk'da 651 mg verilen ozon ile inilebilen 40 Pt-Co birim renge, (Tablo 5.14) sadece boya oranlarına göre hazırlanmış ve orijinal boya numunesi rengine uygun olarak seyreltilmiş sentetik numunede (Sentetik Numune II) 127 mg ozon beslemesinde 2 dk'da ulaşılmıştır. Şekil 5.12'den de görüleceği gibi klorür mevcudiyetinin yüksek renk şiddetlerinde belirgin bir etkisinin olmadığı bunun yanında düşük renk şiddetlerinde renk giderim hızını yavaşlatma eğiliminin olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.12 NaCl İlaveli Sentetik Numune II'nin Ozon ile Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

Tablo 5.14 NaCl İlaveli Sentetik Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 64 mg dk⁻¹)

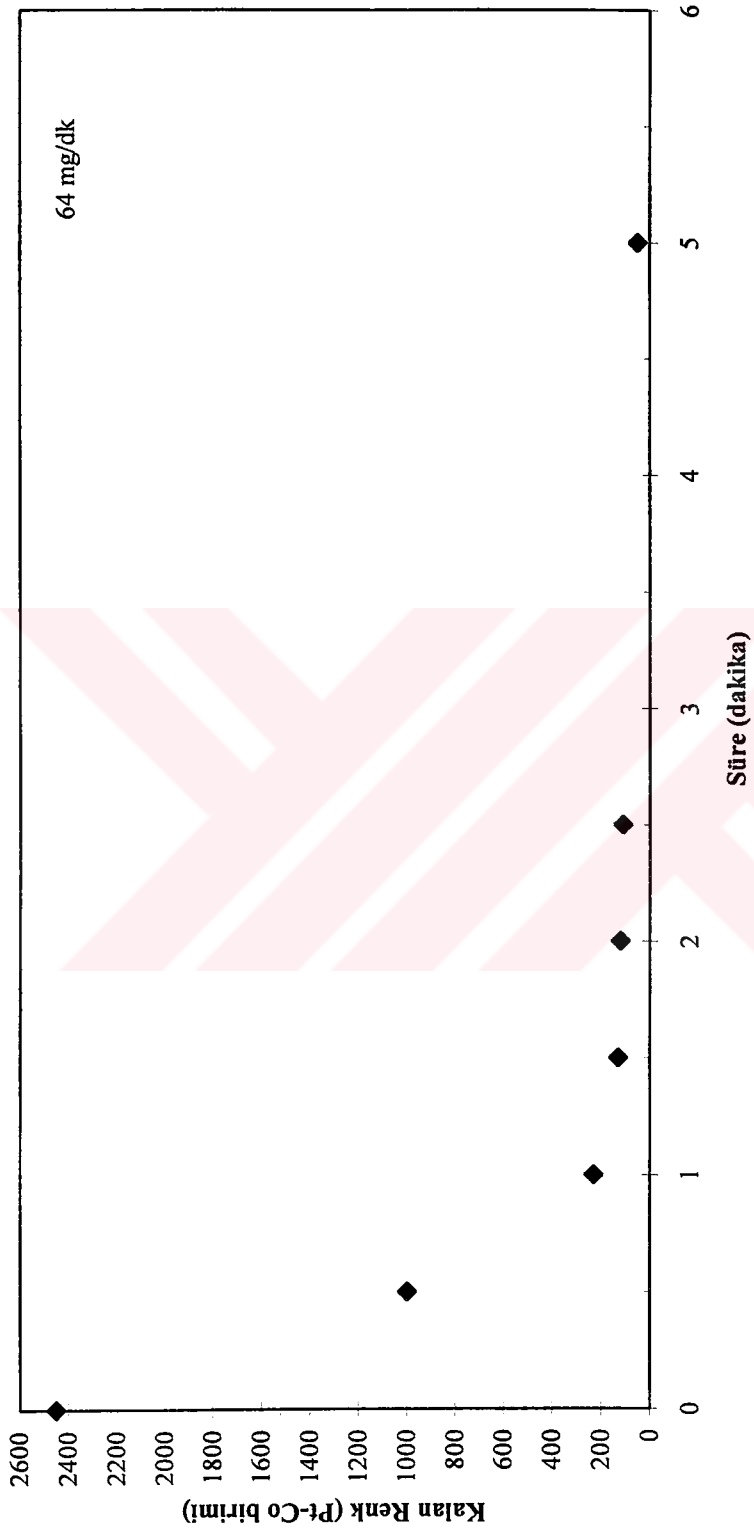
Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	6.208	2500	-
0.5	32	20	4.480	850	66
1	64	31	3.981	410	84
1.5	97	53	4.118	250	90
2	130	80	4.042	190	92
2.5	162	111	3.973	160	94
10	651	350	4.034	40	98

Renk giderim verimi üzerine alkalinitenin diğer bir ifade ile HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonlarının etkisinin incelenmesi amacıyla Sentetik Numune II üzerine boya banyosundaki alkalinite ve klorür miktarına eşdeğer NaCl ile Na_2CO_3 ilavesi sentetik numuneler hazırlanmıştır. Bu numune üzerinde yürütülen deneysel çalışmanın sonuçları Tablo 5.15'de verilmektedir.

Tablo 5.15 NaCl ve Na_2CO_3 İlaveli Sentetik Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi (Ozon Besleme Debisi = 64 mg dk⁻¹)

Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	10.96	2450	-
0.5	32	22	11.023	1000	60
1	64	36	11.014	230	90
1.5	97	56	11.014	130	95
2	130	81	11.023	120	95
2.5	161	101	11.010	110	96
5	324	200	10.975	50	98
10	650	384	10.948	30	99

Şekil 5.13'den de görüldüğü gibi 50 Pt-Co birim renge, 5dk ve 324 mg ozon beslemesi ile ulaşılmıştır. Orjinal boya numunesinde ise 340 mg ozon beslemesi ile aynı sürede 280 Pt-Co birimi renge ulaşıldığı görülmüştür. Na_2CO_3 ve NaCl ilaveli Sentetik Numune II'de orjinal boya numunesine nazaran %10 daha fazla bir renk giderimi görülmüştür.



Şekil 5.13 NaCl ve Na_2CO_3 ilaveli Sentetik Numune II'nin Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

Bu sonuçların değerlendirilmesi ile, alkalinitenin yani HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonlarının çalışılan boya numunesi üzerinde ozon ile renk gideriminde belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Tablo 5.14 ve Tablo 5.15’de sonuçları verilen sadece NaCl ilaveli sentetik numune ile alkalinite ve NaCl ilaveli sentetik numunede 10 dk oksidasyon süresi sonunda ulaşılan renk giderim verimleri ve beslenen ozon miktarları aynı mertebelerdedir. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, remazol boya banyolarında ozon ile renk giderimi üzerine alkalinitenin belirgin bir etkisi olmadığı sonucunu pekiştirmiştir.

Diğer iki numuneden farklı olarak boya banyolarında rastlanabilecek yüksek renk değerlerini karakterize etmesi açısından 40000 Pt-Co birim renge sahip boya (Numune III) numunesi üzerinde ozon besleme debisinin seçimi amacıyla, yürütülen deney sonuçları Tablo 5.16’te verilmiş olup; bu değer $704 \text{ mg O}_3 \text{ dk}^{-1}$ olarak seçilmiştir. Yüksek renk şiddetine sahip bu boya numunesinde, ilk 15 dk içinde başlangıç rengi olan 40000 Pt-Co birimi %99 gibi yüksek bir giderme verimi ile 600 Pt-Co birimine düşürülmüştür (Şekil 5.14 ve Tablo 5.17).

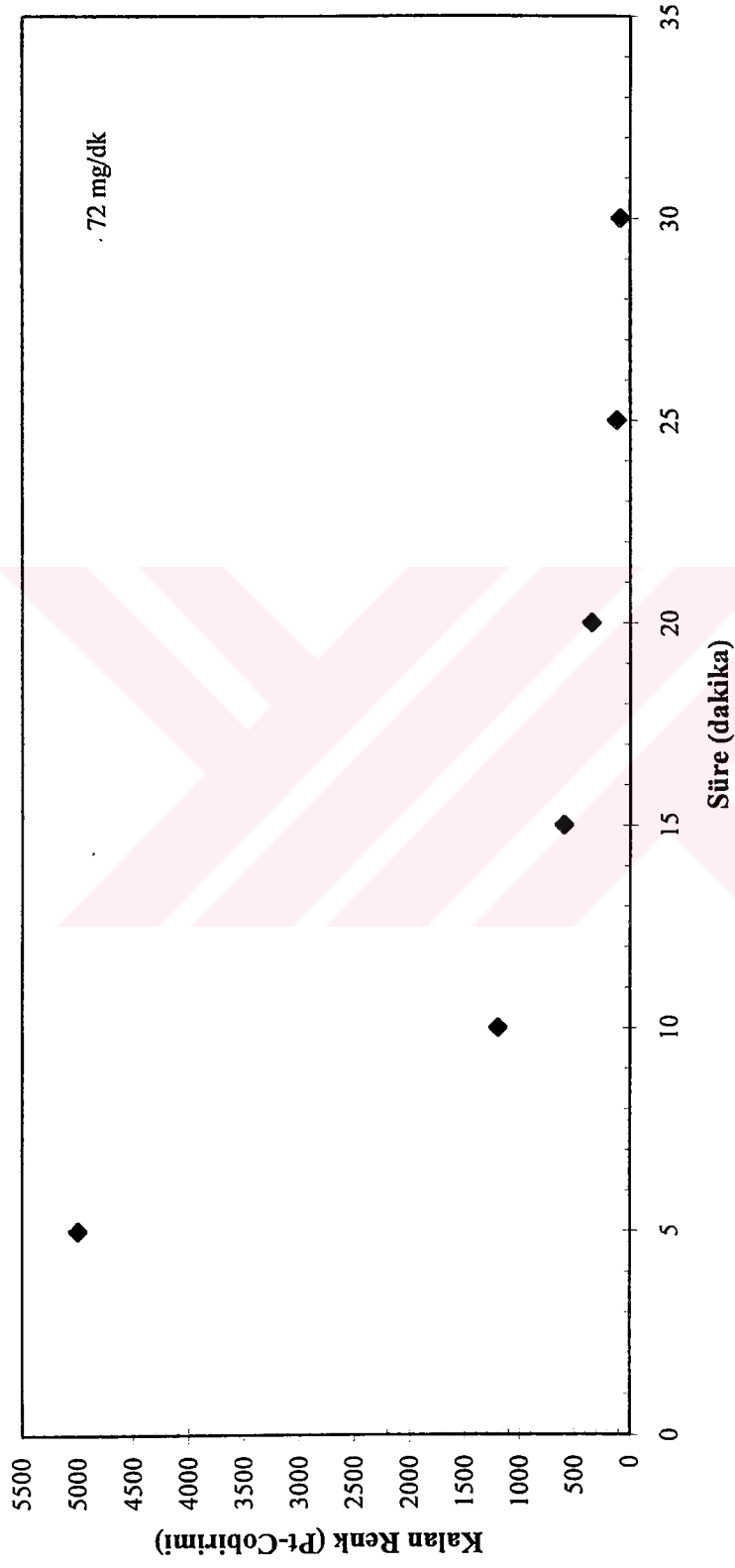
Tablo 5.16 Numune III’ün Ozonla Renk Gideriminin Doza Bağlı Değişimi

Ozon Besleme Debisi [mg dk ⁻¹]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
63	615	14	1500	96
70	678	18	1200	97
77	773	66	1050	97.3

Tablo 5.17 Numune III’ün Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

(Ozon Besleme Debisi = 72 mg dk^{-1})

Süre [dk]	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
Başlangıç	-	-	11.642	40000	-
5	359	0.7	11.768	5000	88
10	720	59	11.371	1200	97
15	1078	185	10.751	600	98.5
20	1438	282	10.256	350	99
25	1798	437	10.043	120	99.7
30	2158	549	9.885	90	99.77

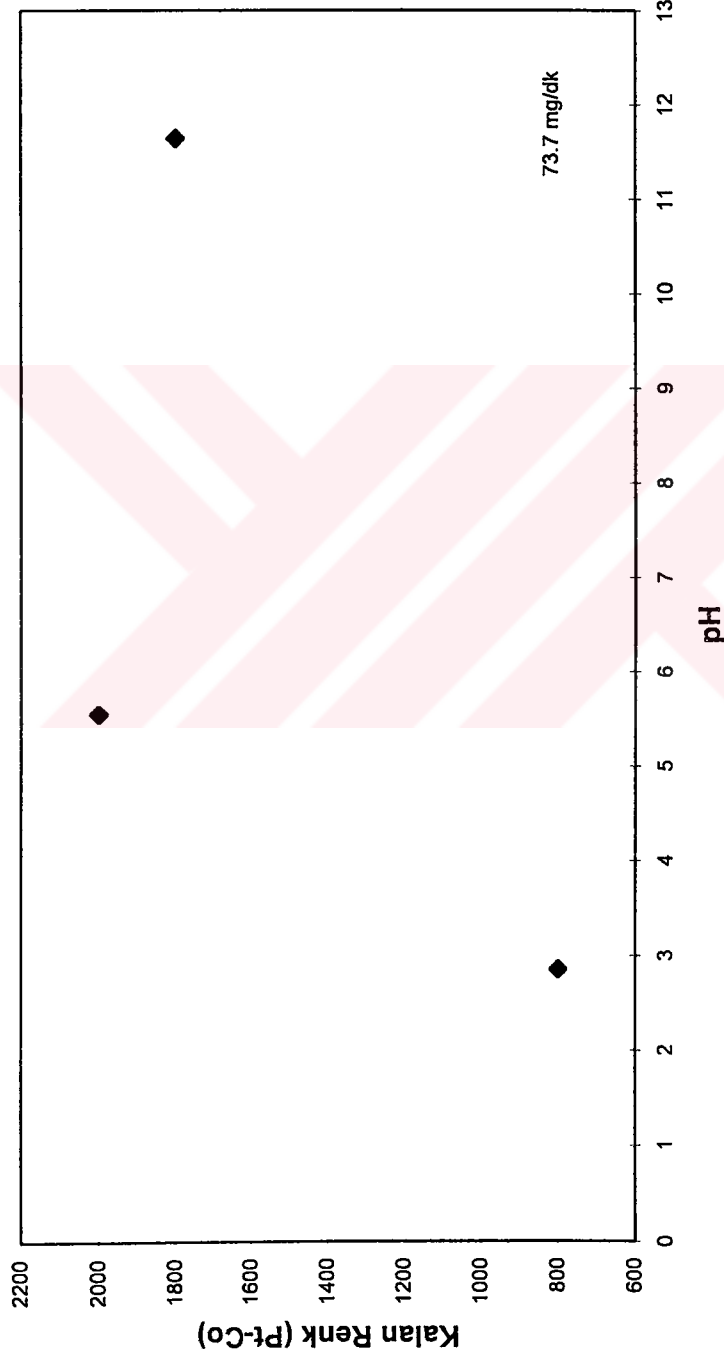


Şekil 5.14 Numune III'ün Ozonla Renk Gideriminin Süreye Bağlı Değişimi

Bu deneyde verilen ozonun çok düşük bir miktarı kalan olarak ölçülmüştür. 20 dk sonunda ise kalan ozonun belirli mertebelere ulaştığı, buna karşın bu dakikadan sonra verilen ozon ile kalıntı rengin gideriminin sağlanabildiği görülmüştür. Bu numunede alkalinitenin etkisini incelemek amacıyla diğer numunelerde olduğu gibi pH düşürülmüş ve havalandırma ile CO₂ giderimi sağlanmıştır. Burada belirtilmesi gereken önemli bir nokta ise boya karışımının özelliği nedeni ile pH düşürülmesi sırasında renkte 3000 Pt-Co birimi bir artışın gözlenmiş olmasıdır. Havalandırılmış numunede düşük pH'ta 737 mg ozon beslemesi ile Şekil 5.15'te görüleceği gibi 10 dk'da %98'lik bir renk giderme verimi sağlanmıştır. Orjinal boya numunesinde de 10 dk'da ve 719 mg ozon beslemesinde aynı mertebede renk giderme verimi gözlenmiştir. Bu numune için elde edilen sonuçlar diğer numuneler içinde belirtildiği üzere alkalinite ve pH'ın renk giderimi üzerine belirgin bir etkisi olmadığı sonucunu pekiştirmektedir. Havalandırılmış numunede pH 11.6 ve 5.5'te yürütülen deneylerden elde edilen 2000-1800 Pt-Co birimi renkler nötr ve alkali pH'larda renk giderimi açısından belirgin farkların olmadığını göstermiştir (Tablo 5.18).

Tablo 5.18 Numune III'ün Ozonla Renk Gideriminin pH Bağlı Değişimi
(Ozon Besleme Debisi = 73.7 mg dk⁻¹)

pH	Uygulanan Ozon [mg]	Çıkan Ozon [mg]	pH _{son}	Renk [Pt-Co birimi]	Renk Giderimi [%]
2.851	-	-	-	43000	-
2.851	737	256	2.619	800	98
5.555	737	196	4.319	2000	95
11.642	737	113	6.519	1800	96



Şekil 5.15 Havalandırılmış Numune III'de Ozon ile Renk Gideriminin pH ile Değişimi

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Tekstil endüstrisi Türkiye’de en hızlı gelişen sanayi dallarından biridir. Bu endüstri dalında çok çeşitli üretim prosesleri olması sebebi ile birim atıksu miktarı, atıksuda bulunan kirletici tür ve konsantrasyonları farklılık göstermektedir. Tekstil endüstrisinde boyama yapılan proses atıksularının en karakteristik parametresi renktir. Estetik kirlilik açıdan istenmediği halde renk parametresi için henüz ülkemiz yönetmeliklerinde bir deşarj standardı mevcut değildir. Kullanılan boyarmaddelerin toksik etkileri de göz önüne alındığında yakın gelecekte ülkemizde de koyulması planlanan standartlar nedeni ile bu parametrenin artımı zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Renk giderim yöntemleri arasında kimyasal çöktürme, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon prosesleri sayılabilir. Reaktif boyarmaddeler gibi suda çözünen yapıdaki boyaların kimyasal çöktürme ve çoğu halde adsorpsiyon ile renk giderim verimleri düşüktür. Bu tür boyarmaddelerin renk giderimi için kimyasal oksidasyon prosesinin kullanımı alternatif bir uygulama olarak karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal oksidasyon uygulamaları arasında ozon ile renk giderimi son yıllarda geçerlilik kazanmıştır. Literatürde ozon ile renk giderimi çalışmaları genel olarak tek boya kullanılarak hazırlanmış sentetik numuneler üzerinde yürütülmüştür. Aynı zamanda bu endüstri dalında boya banyosu kaynağı bazında yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanamamıştır.

Bu çalışma çerçevesinde reaktif boyarmaddelerin kaynak bazında boya banyosu bileşenlerinin etkileri de dikkate alınarak, ozon ile renk giderim verimleri incelenmiştir. Bu noktadan hareketle, Türkiye’de kullanımına sık rastlanan reaktif boyarmaddelerden Remazol ve Procion boya türleri incelenmiş ve bunların ozon ile oksitlenebilirliği hem genel renk giderimi açısından hem de birbirleri ile mukayeseli olarak deneysel çalışmalar ile incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Bu amaç ile yürütülen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Bu çalışmada ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesi amacı ile boya banyoları uygulama şekilleri incelenmiş ve bunların karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada kaynak bazında alınan gerçek boya numuneleri ve bu numunelere paralel olarak hazırlanan sentetik numuneler üzerinde, banyo bileşenleri esas alınarak, ozon ile renk giderimine etki eden faktörler araştırılmıştır. Bu doğrultudan hareketle yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

Procion boyama uygulamasında kullanılan Procion Yellow HE4R, Procion Crimson HEXL ve Procion Navy HEXL boyarmadde türlerinin gerçek boya banyosu ve banyo oranlarında hazırlanmış sentetik numuneleri üzerinde, deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, renk gideriminin, sentetik numunelerde gerçek boya banyosu numunelerine nazaran daha kısa sürede ve daha az ozon kullanımı ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Diğer bir ifade ile sentetik numunede ozon ile renk giderimi sonrası 60 Pt-Co birimine 2 dakika süre ve 120 mg ozon beslemesi ile ulaşılmış, buna karşın gerçek numuneler üzerinde yürütülen deneylerde 55 Pt-Co birimine 80 dakika ve 1890 mg ozon uygulanması ile inilebilmiştir.

Yapılan literatür araştırması çerçevesinde gerçek boya banyosu numuneleri ile yapılmış çalışmalara rastlanamamıştır. Sentetik numunelerde elde edilen sonuçlar ile bu çalışma çerçevesinde sentetik numuneler üzerinde yürütülmüş olan deneylerden elde edilen sonuçlar arasında bir paralellik olduğu gözlenmiştir. Namboodri ve Perkins tarafından (1994b) Reactive Blue 221, Reactive Red 195 ve Reactive Yellow 145 boyarmaddelerinin ozon ile renk giderimi çalışmalarında, 0.135 g l^{-1} boya konsantrasyonlarında, renk gideriminin sağlanması için gerekli sürelerin 6-7 dakika olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada, Procion Yellow HE4R, Procion Crimson HEXL ve Procion Navy HEXL boyarmaddelerinin Bölüm 5.4 de belirtilen oranlarda hazırlanan sentetik numunelerinde, renk gideriminin sağlanabilmesi için 2.5 dakikanın yeterli olduğu belirlenmiştir.

Gerçek boya numuneleri ve eşdeğeri boya oranlarını içeren sentetik numuneler üzerinde gerek süre gerekse verilen ozon miktarı arasındaki farkların belirlenmesi amacıyla boya banyosu bileşenlerinin dikkate alınması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu noktadan hareketle hazırlanan sentetik numunelerde kademeli olarak boya banyosu bileşimine ulaşılmaya hedeflenmiştir.

İlk olarak banyo bileşiminde yüksek konsantrasyonda bulunan sodyum klorür mevcudiyetinin ozon ile renk giderim verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla farklı süre ve ozon miktarlarında deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, çalışılan boyarmadde türleri için sodyum klorürün ortamda bulunmasının renk giderim verimi üzerine belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Boya banyosu bileşenlerinin etkisini belirlemek amacıyla yürütülen literatürdeki deneysel çalışmalarda da, ozon ile renk gideriminde benzer sonuçlar elde edilmiş olup; sodyum klorürün etkisinin ihmal edilebilecek mertebelerde olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda yürütülen deneysel çalışmalarda renk giderimi sonrası klorür konsantrasyonlarının başlangıç klorür konsantrasyonları ile aynı değerler olarak elde edilmesi ozon ile renk gideriminde klorürün oksitlenmediğini göstermektedir.

Sentetik numunelerde boyarmaddelerin oluşturduğu pH değeri olan 6-7 civarında deneysel çalışmalar yürütülmüş, ozon ile oksidasyon sonrasında bu numunelerin pH'ında belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Bu noktadan hareket ile sentetik numunelerde yüksek pH da deneysel çalışmaların yürütülmesi ancak kuvvetli baz veya tampon da sağlamak üzere sodyum karbonat ilavesi yapıldığı takdirde mümkün görülmektedir.

Gerçek boya banyosu numunelerinde, pH'ın ozon ile renk giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amacı ile pH asit ilavesi ile düşürülmüş ve havalandırma ile alkalinite giderimi sağlanmıştır. Bu deneyler, alkalinitesi giderilmiş numunenin orijinal pH'sı diğer bir ifade ile asidik pH koşullarını da, boya karışımının orijinal pH'sı ve ham numunenin pH değerleri üzerinde yürütülmüştür. Bu deneylerden elde edilen sonuçlardan pH'ın ozon ile renk giderimi üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Renk giderim verimi üzerine alkalinitenin diğer bir ifade ile bikarbonat ve karbonat iyonlarının etkisini incelemek ve bu etki ile ilgili değerlendirmeleri kontrol etmek amacıyla boyaya ilaveten gerçek numunedeki alkalinite miktarına eşdeğer Na_2CO_3 ve NaCl ilavesi ile sentetik numuneler hazırlanmıştır. Bu numuneler ile süreye bağlı olarak farklı ozon beslemelerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçları, sadece sodyum klorür ilavesi yapılmış olan numunenin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlardan hareketle aynı renk düzeyine ulaşmak için gerek süre gerekse verilen ozon miktarı açısından fark gözlenmediği diğer bir ifade ile çalışılan bu koşullarda

sodyum karbonatın mevcudiyetinin diğ er bir ifade ile HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonlarının ozon ile renk giderimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı sonucuna varılmıştır.

Gerçek boya numunesi ve Sentetik Numune I üzerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçlarından renk gideriminin Sentetik Numune I'de gerçek boya numunesine göre daha kısa sürede ve daha az ozon kullanımı ile gerçekleştiğı görülmüştür. Boya banyosu bileşiminde bulunan klorür ve alkalinite mevcudiyetinin ozon ile renk giderimi üzerine etkisinin incelendiğı deneysel çalışmalarda, boya numunesi ve Sentetik Numune I'de ozon ile renk giderim verimleri arasındaki belirgin fark üzerine bu iki bileşenin belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda ozon ile renk giderimi üzerine pH'ın etkisinin incelendiğı deneysel çalışmalarda da renk giderimi üzerine pH'ın belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Bu noktadan hareketle boya banyosu bileşiminde bulunan EDTA tipi iyon tutucunun ozon ile renk giderimi üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda boya numunesindeki klorür, alkalinite ve iyon tutucu konsantrasyonlarına eşdeğer NaCl , Na_2CO_3 ve iyon tutucu ilavesi ile sentetik numune hazırlanmıştır. Bu numunede süreye bağlı olarak 63 mg dk^{-1} ozon besleme debisinde yürütülen deneysel çalışma sonuçları, gerçek boya numunesi sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre aynı renk giderim verimine 5 dakika ve 315 mg ozon uygulaması ile ulaşıldığı görülmüştür. Bu noktadan hareketle boya banyosunda kullanılan iyon tutucunun ozon ile renk giderimi üzerine belirgin ve önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

Yukarıda yapılan değerlendirmeler reaktif boyama uygulamasında yaygın olarak kullanılan diğ er bir boya türü olan Remazol boyarmaddeler için de aşağıda verilmiştir.

Remazol boya banyosundaki, orta renk şiddetini temsil etmek üzere seçilen numune, (Numune II) Supra Yellow3R, Remazol Red RB ve Remazol Black B boyarmadde cinslerinin karışımlarını; yüksek renk şiddetini temsil etmek üzere seçilen numune (Numune III) ise Chikazol Orange 3R ve Black HFGR boyarmadde cinslerinin karışımlarını ihtiva etmektedir. Bu boya banyosu numuneleri üzerinde yürütülen deneysel çalışma sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir.

Numune II ve buna paralel olarak hazırlanmış sentetik numuneler üzerinde yürütülen ozonla renk giderimi deneysel çalışma sonuçları, Procion boya banyosu kullanılarak

yürütülen deneylerde elde edilen sonuçlar ile uyum göstermektedir. Diğer bir ifade ile bu deneysel çalışmada da renk giderimi için sentetik numuneye nazaran 6.7 kat daha uzun süre ve 7.4 kat daha fazla ozon kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. Bununla birlikte, Remazol boya ve Procion boya numunelerinin ozon ile renk giderimi deneysel çalışma sonuçları birbiri ile mukayese edildiğinde, 30 dakika süre ve 1890 mg ozon beslemesi ile Procion boya numunesi renginin 55 Pt-Co birimine düşürüldüğü, Remazol boya numunesinin renginin 60 Pt-Co birimine indirilebilmesi için ise sadece 10 dakika süre ve 681 mg ozon beslemesine ihtiyaç duyulduğu söylenebilmektedir (Tablo 5.4 ve Tablo 5.10). Procion boya numunesinin başlangıç renginin 1600 Pt-Co birimi olduğu, Remazol boya numunesinin başlangıç renginin de 2500 Pt-Co birimi olduğu dikkate alındığında, daha düşük renge sahip Procion boya numunesinde Remazol boya numunesiyle aynı renk birimine ulaşmak için 3 kat daha fazla süre ve 2.8 kat daha fazla ozon beslemesine gereksinim duyulduğu söylenebilmektedir. Bu noktadan hareket ile bu çalışmada kullanılan Procion boya numunesindeki boyarmadde kromofor grubunun Remazol boya numunesindeki boyarmadde kromofor grubuna nazaran daha güç oksitlendiği sonucuna varılmıştır. Numune II üzerinde yürütülen deneysel çalışmalardan Procion boya numunelerine benzer şekilde pH ve Na_2CO_3 'ün mevcudiyetinin ozon ile renk giderimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı, NaCl'un mevcudiyetinin ise başlangıç giderim hızında belirgin bir artışa neden olduğu ancak bu etkinin artan süre ile azaldığı sonuçlarına varılmıştır.

Yüksek renk şiddetini (40000 Pt-Co birimi) temsil etmek üzere seçilen Numune III ile yürütülen çalışmalarda da Numune II'den elde edilen sonuçlara benzer şekilde pH'nın ve NaCO_3 'ün mevcudiyetinin renk giderimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

İncelenen Remazol Black 5 ve Procion Red 198 Color Index numaralı boyarmaddelerin kromofor grupları birbirine benzer yapı göstermektedir. Bu noktadan hareketle reaktif boyarmadde yapısını oluşturan diğer grupların oksidasyon üzerinde etkileri olduğu söylenebilmektedir. Remazol Black 5 boyarmaddesinde elektrofilik grubun vinilsülfon yapıda olduğu görülmektedir. Procion Red 198 hidrofilik grubu ise monoklortriazindir. Vinilsülfon yapıdaki boyarmaddelerin suda daha çok çözündüğü ve kolay okside olabilecek yapıda oldukları literatürde de belirtilmektedir. Bu noktadan hareketle Remazol boyarmadde cinslerinin Procion

boyarmadde cinslerine göre oksidasyona daha iyi cevap vereceği düşünülmektedir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar da bu düşüncayı desteklemektedir.

Boyama işlemi ve boya banyosu içerdığı bileşenler itibarı ile karmaşık bir yapı sergilemektedir. Kimyasal oksidasyon izlenmesi güç bir proses olup; boya banyosuna uygulanması halinde bu prosese etki eden çok sayıda faktör bulunmaktadır. Bu çalışmada bu faktörlerin en önemlileri ele alınmış, ve bunlarda pH'nın ozon ile renk giderimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı, NaCl'un mevcudiyetinin ise renk şiddetine bağlı olarak başlangıç giderim hızı üzerinde belirgin bir etkisinin olduğu, Na₂CO₃'ün diğer bir ifade ile HCO₃⁻ ve CO₃²⁻ iyonlarının ise çalışılan 6.36-10.49 pH değerlerinde giderim üzerinde önemli bir rol oynamadığı sonuçlarına varılmıştır. Gerçek ve sentetik numuneler arasındaki renk gideriminde gerek süre, gerekse ozon miktarları arasındaki fark bu çalışmada ele alınan faktörlerin dışında diğer değişkenlerin etkisinin olması şeklinde izah edilebilmektedir. Bu noktadan hareket ile sentetik numunelerde yürütülen çalışma sonuçlarının gerçek durumu yeterince temsil etmediği ve bunların doğrudan kullanımının hatalı uygulamalara yol açabileceği dikkat ile değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

- APHA (1989). Standart Methods for Examination of Water and Wastewater, 17th ed., American Public Health Association, Washington D.C.
- Adams, G.E., Boag, J.W. and Michael, B.D. (1965) Reactions of Hydroxyl Radical, Trans. Faraday Soc., Vol.61, pp.1417-1424
- Andreozzi, R., Caprio, V. and Insola, A. (1996). Kinetics and Mechanisms of Polyethyleneglycol Fragmentation by Ozone in Aqueous Solution, Water Research, Vol.30, pp.2955-2960.
- Benitez, F.J., Heredia, J.B., Acero, J.L. and Gonzalez, T. (1996). Degradation of Protocatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H₂O₂/UV Radiation, Water Research, Vol.30, pp.1597-1604.
- Berger, P., Leitner, K.N., Dore, MABA and Legube, B. (1999). Ozone and Hydroxyl Radicals Induced Oxidation of Glycine, Water Research, Vol.33, pp.443-441.
- Buckly, C.A. (1992). Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents, Water Science and Technology, Vol.25, pp.203-209.
- Carriere, J., Jones, P.J. and Broadbent, D. (1993). Decolorization Of Textile Dye Solutions, Ozone Science and Technology, Vol.15, pp.189-200.
- Davis, G.M., Koon, J.H. and Adams, C.E. (1982). Traetment of Two Textile Dye House Wastewaters, Proc. 37th Industrial Waste Conference, pp.981-997, Purdue University, West Lafayette, Ind.
- Demircanlı, Ü. (1995). Renkli Tekstil Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.
- Eckenfelder, W.W., Bowers, A.R. and Roth, J.A. (1991). Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties, Technomic Publishing Co. Inc.
- EPA, (1978). Textile Prosesing Industry, US Environmental Protection Agency, Technology Transfer.

- Gahr, F., Hermanutz, F. and Oppermann, W. (1994). Ozonation- An Important Technique to Comply with New German Laws for Textile Wastewater Treatment, *Water Research*, Vol.30, pp.255-263.
- Ganjidoust, H., Samadian; M. and Deyhool, F. (1995). Removal of Dyes by Sorption on Soil from Textile Industries, *Prep. 3rd Ind. Conference Appropriate Waste Management Technologies for Developing Countries*, pp.523-530, Nagpur, India.
- Grau, P., (1991). Textile Industry Wastewaters Treatment, *Water Science and Technologies*, Vol.24, pp.97-103
- Hoigne, J., Bader, H. (1976). The Role of Hydroxyl Radical Reactions In Ozonation Processes In Aqueous Solutions, *Water Research*, Vol.30, pp.377-386.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O., Artan, R. and Orhon, D. (1995). Acrylic Dyeing Wastewaters Characterization and Treatability, *Prep. 3rd Ind. Conference Appropriate Waste Management Technologies for Developing Countries*, pp.339-348, Nagpur, India.
- Kilpatrick, M.L., Herrick, C.D. (1965). The Decomposition of Ozone in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.78, pp.1784-1889.
- Ku, Y., Chang, J.L., Shen, Y.S. and Lin, S.Y. (1998). Decomposition of Diazinon Aqueous Solution by Ozonation, *Water Research*, Vol.32, pp.1957-1963.
- Mehrotra, R., Prasad, S. and Seivastav, B.K: (1995). Removal of Color from Dye-House Effluents by Physico-Chemical Processes, *Prep. 3rd Ind. Conference Appropriate Waste Management Technologies for Developing Countries*, pp.617-629, Nagpur, India.
- Meyer, V., Carlsson, F.H.H. and Oellelmann, R.A. (1992). Decolorization of Textile Effluents Using a Low Cost Naturel Adsorbent Material, *Water Science and Technology*, Vol.26, pp.1205-1211.
- Namboodri, C.G., Perkins, W.S. and Walsh, W.K. (1994a). Decolorizing Dyes with Chlorine And Ozone: Part I, *American Dyestuff Reporter*, pp.18-22.
- Namboodri, C.G., Perkins, W.S. and Walsh, W.K. (1994b). Decolorizing Dyes with Chlorine And Ozone: Part II, *American Dyestuff Reporter*, pp.14-26
- Pagga, U. and Brown, D. (1986). The degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Test, *Chemosphere*, Vol.15, pp.479-491

- Pala, A. (1998). Tekstil Atıksularının İstatiksel Karakterizasyonu ve Kaynakta Renk Giderim Çalışmaları, İ.T.Ü. 6.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu'98, s.17-27.
- Perkins, W.S., Judkins, J.F. and Perry, W.D. (1980). Renovation of Dyebath Water by Chlorination or Ozonation, Textile Chemist and Colorist, Vol.12, pp.182-187.
- Porter, J.J. and Snider, E.I. (1976). Long-Term Biodegradability of Textile Chemicals, J. Wat. Pollut. Control Fed., Vol.48, pp.2198-2210
- Shore, J. (1995). Dyeing with Reactive Dyes, Cellulosics Dyeing, Society of Dyers and Colourists Printed by Alden Press Oxford, 408p.
- Sotelo, J.L., Beltran, F.J., Benitez, F.J. and Beltren-Heredia, J. (1989). Henry's Law Constant for the Ozone-Water System, Water Research, Vol.23, No 10, pp.1239-1246
- Sotelo, J.L., Beltran, F.J., Benitez, F.J. and Beltren-Heredia, J. (1987). Ozone Decomposition in Water, Industrial Engineering Chemical Research, Vol.26, pp.39-43
- Staehelin, J., Hoigné, J. (1985). Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, Environmental Science Technology, Vol.19, pp.1206-1213
- Stahr, R.W., Boepple, C.P. and Knocke, W.R. (1980). Textile Waste Treatment: Color Removal and Solids Handling Characteristics, Proc. 35th Industrial Waste Conference, pp.186-199, Purdue University, West Lafayette, Ind.
- T.A.K.M. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi (1993), Tekstil Ansiklopedisi, 1. Baskı, Cilt 6 (İ-R).
- Tzitzis, M., Vayenas, D.V. and Lyberatos, G. (1994). Pretreatment of Textile Industry Wastewaters with Ozone, Water Science and Technology, Vol.29, pp.151-160
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G. and Orhon, D. (1996). Color Removal From Textile Wastewaters, Water Science and Technology, Vol.34, pp.9-16.
- Tünay, O. (1996). Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, 1. Baskı, İ.T.Ü..
- Weiss, J. (1935). Investigation on the Radical HO₂ in Solution, Trans. Faraday Soc., Vol.31, pp.668-681.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba ÖLMEZ, 1975 yılında Gümüşhane’de doğmuştur. 1993 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Lisans öğrenimine başlamış ve 1997 yılında tamamlamıştır. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

