

ÖNSÖZ

Bu projeyi hazırlamamda benimle ilgilenen, çalışmalarımnda deneyimlerini benimle paylaşan değerli danışmanım Prof. Dr. Fatoş Germirli Babuna'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca gülen yüzünü benden esirgemeyen ve her an ilgisini hissettiren sevgili Doç. Dr. Gülen İskender'e çok teşekkür ederim.

Deneyimlerini ve bilgi birikimlerini benimle paylaştıkları için Doç. Dr. Oya S. Okay'a, Doç. Dr. Emine Ubay Çokgör'e ve Doç. Dr. İdil Arslan Alaton'a teşekkürlerimi sunarım.

Jüri üyesi olarak savunmama katılan Prof. Dr. Işıl Balcıoğlu'na teşekkür ederim.

Bana ihtiyacım olduğu anda kollarını sevgiyle açan ve sınıksız saran Ar. Gör. Dr. Özlem Karahan'a teşekkür ederim.

Ar. Gör. Serdar Doğruel'e, Ar. Gör. Egemen Aydın'a, Ar. Gör. Burak Karacık'a ve laboratuvar çalışanlarına yardımları için teşekkür ederim.

Acı tatlı anılarla laboratuvar çalışmamızı beraber yaptığımız ve tezimi hazırlarken yanımda olan sevgili arkadaşım Nilgün Oruçtut'a çok teşekkür ederim.

Hayatıma anlam ve heyecan kattığı ve yüreğiyle hep yanımda olduğu için Ercan Ekşi'ye ne kadar teşekkür etsem azdır...

Ve benden desteklerini esirgemeyen, bana her an yanımda olduklarını hissettirip güç veren annem, babam ve kardeşim. Onlar benim her şeyim, onlara sonsuz teşekkürler...

Bu tezi sevgili anneme ve babama ithaf ediyorum...

Aralık, 2005

Safiye ÇAMUR

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	4
2.1. Tekstil Endüstrisi	4
2.1.1. Tekstil endüstrisi atıksu kaynakları ve karakterizasyonu	6
2.1.2. Tekstil endüstrisinde kullanılan yardımcı kimyasallar	10
2.1.2.1. Naftalen sülfonik asit	14
2.2. Ozon	15
2.2.1. Ozonun avantaj ve dezavantajları	16
2.2.2. Ozon fiziksel ve termodinamik özellikleri	17
2.2.3. Ozon kimyası	18
2.2.4. Sulu çözeltilerde ozon reaktivitesi	18
2.2.4.1. Ozonun direkt reaksiyonları	20
2.2.4.2. Ozonun indirekt reaksiyonları	21
2.2.5. Ozonla yapılan çalışmalar	24
2.3. İnert KOİ Bileşenleri	27
2.3.1. Saptama yöntemi	27
2.3.2. Tekstil endüstrisinde inert KOİ bileşenleri	30
2.4. Toksisite Testi	30
3. MATERYAL VE METOT	33
3.1. Analitik Metotlar	33
3.2. Sentetik Olarak Hazırlanan Naftalen Sülfonik Asit Örneği	33
3.2.1. Naftalen sülfonik asit örneğinin sentetik olarak hazırlanması	33
3.3. Deney Düzenegi	34
3.3.1. İnert KOİ deney düzenegi	34
3.3.2. Ozonlama deney düzenegi	35
3.3.3. Toksisite deney düzenegi	35
3.3.4. Moleküler ağırlık kesim boyut dağılımı deney düzenegi	37
3.4. Deney Planı	38

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME	40
4.1. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Konvansiyonel Karakterizasyonu	40
4.2. Sentetik Olarak Hazırlanan Örneğin İnert KOİ Bileşeni	40
4.3. Ozon ile Ön Arıtılabilirlik	42
4.4. <i>Phaeodactylum tricornutum</i> Mikroalgi ile Toksisite Testi	47
4.5. Ozonlanmış Örneğin İnert KOİ Bileşeni	49
4.6. Ozonlamanın Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri Üzerindeki Etkisi	51
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ₅	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NH₄-N	: Amonyum Azotu
PVDF	: Polividinil Florid
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TOP-P	: Toplam Fosfor
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Tekstil Endüstrisi Son İşlemlerinin Özellikleri.....	8
Tablo 2.2. Tekstil Endüstrisi Son İşlem Atıksularının Karakterizasyonu.....	11
Tablo 2.3. Saf Ozonun Özellikleri.....	19
Tablo 2.4. Ozonun Bozunması Sırasında Oluşan Radikaller ve Reaktiviteleri.....	21
Tablo 2.5. Radikal Reaksiyonlar için Başlatıcı, Destekleyici ve İnhibitörler.....	23
Tablo 2.6. Tekstil Endüstrisi Ham Atıksularının KOİ Bileşenleri.....	31
Tablo 3.1. Çözelti A ve B'nin Kimyasal Madde İçerikleri.....	34
Tablo 3.2. f/2 Besi Ortamı.....	37
Tablo 4.1. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Konvansiyonel Karakterizasyonu.....	40
Tablo 4.2. Sentetik Olarak Hazırlanan Örneğin İnert KOİ Deneyi Sonuçları.....	41
Tablo 4.3. Sentetik Olarak Hazırlanan Örneğin İnert KOİ'sinin Değerlendirilmesi.....	41
Tablo 4.4. pH 5'te 1200 mgO ₃ /saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler.....	42
Tablo 4.5. pH 5'te 2400 mgO ₃ /saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler.....	43
Tablo 4.6. pH 11'de 2400 mgO ₃ /saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler.....	44
Tablo 4.7. Orijinal pH'ta 5325 mgO ₃ /saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler.....	44
Tablo 4.8. pH 12'de 5325 mgO ₃ /saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler.....	45
Tablo 4.9. <i>Phaeodactylum tricornutum</i> ile Yapılan Toksisite Testlerinde Elde Edilen 4. Gün ve 7. Gün Sonundaki EC ₂₀ ve EC ₅₀ Değerleri.....	48
Tablo 4.10. Ozonlanmış Örneğin İnert KOİ Deneyi Sonuçları.....	50
Tablo 4.11. Ozonlanmış Örneğin İnert KOİ'nin Değerlendirilmesi.....	50
Tablo 4.12. Ozonlamanın Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri Üzerindeki Etkisi.....	52

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Sulu Çözeltilerde Ozonun Reaksiyon Mekanizması.....	23
Şekil 2.2	Biyolojik Arıtma Sisteminde KOİ Bileşenleri.....	28
Şekil 3.1	Ozonlama Deney Düzeneği.....	36
Şekil 3.2	Moleküler Ağırlık Kesim Boyut Dağılımı Deney Düzeneği	38
Şekil 4.1	Uygulanan Ozon Dozlarında Ozonlanmış Örneklerin Zamana Karşı % KOİ Giderimleri.....	46
Şekil 4.2	Orijinal pH'ta ve pH 12'de 5325 mgO ₃ /saat Ozon Dozunda Ozonlanmış Örnekler için Zamana Karşı % KOİ Giderimi/Uygulanan mgO ₃	46
Şekil 4.3	Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri.....	53

SEMBOL LİSTESİ

C	: Karbon
C_{S0}	: Biyolojik arıtma girişi toplam ayrışabilir KOİ, mg/l
C_T	: Biyolojik arıtma çıkışı toplam KOİ, mg/l
C_{T0}	: Biyolojik arıtma girişi toplam KOİ, mg/l
EC₅₀	: Organizmaların %50'sini etkileyen konsantrasyon
EC₂₀	: Organizmaların %20'sini etkileyen konsantrasyon
N	: Azot
P	: Fosfor
S_{G0}	: Glikoz reaktörü girişi çözünmüş KOİ, mg/l
S_H	: Biyolojik arıtma çıkışı çözünmüş ayrışabilir KOİ, mg/l
S_{H0}	: Biyolojik arıtma girişi kolay hidrolize olabilir KOİ, mg/l
S_I	: Çözünmüş inert KOİ, mg/l
S_P	: Biyolojik arıtmada metabolik yollarla üretilen çözünmüş ürün, mg/l
S_{PG}	: Glikoz reaktörü çıkışı metabolik yollarla üretilen çözünmüş ürün, mg/l
S_S	: Çıkıştaki çözünmüş parçalanabilir KOİ, mg/l
S_{S0}	: Biyolojik arıtma girişi kolay ayrışabilir KOİ, mg/l
S_T	: Biyolojik arıtma çıkışı süzölmüş toplam KOİ bileşeni, mg/l
S_{T0}	: Biyolojik arıtma girişi süzölmüş toplam KOİ bileşeni, mg/l
X_A	: Aktif çamur sisteminde aktif biyokütle, mg/l
X_I	: Partiküler inert KOİ bileşeni, mg/l
X_P	: Biyolojik arıtmada metabolik yollarla üretilen partiküler ürün, mg/l
X_{S0}	: Biyolojik arıtma girişi yavaş hidrolize olabilir KOİ, mg/l
X_S	: Biyolojik arıtma çıkışı partiküler ayrışabilir KOİ, mg/l
Y_{SP}	: Biyolojik arıtma girişi kolay ayrışabilir KOİ bileşeninin metabolik ürünlere dönüşüm oranı

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ YARDIMCI MADDELERİNDEN NAFTALEN SÜLFONİK ASİDİN ARITILABİLİRLİĞİ

ÖZET

Ekolojik dengenin korunması, doğal kaynaklar ve alıcı ortamlarda kirlenme tehlikesinin ortadan kaldırılması açısından endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıksuların arıtılması önemlidir. Endüstriyel faaliyetlerdeki çeşitlilik, kullanılan hammaddeler ve üretilen ürünlerdeki farklılıklar nedeniyle atıksuların karakterleri değişmekte ve arıtma için uygulanacak yöntemlerin seçimi önem kazanmaktadır. Tekstil endüstrisi önemli miktarda su tüketiminin olduğu bir endüstridir ve endüstrideki atıksuların büyük bir kısmı terbiye işlemlerinden oluşmaktadır. Terbiye işlemlerinde kullanılan maddelerin çoğu insanlar, diğer memeliler ve su ortamında yaşayan organizmalar üzerinde toksik etki yapabildikleri bilinmektedir. Öte yandan söz konusu maddelerden bazılarının biyolojik ayrışabilirlikleri düşük düzeydedir.

Bu çerçevede bu araştırma, tekstil endüstrisinde terbiye işlemleri sırasında kullanılan yardımcı maddelerden biri olan naftalen sülfonik asidin arıtılabilirlik açısından irdelenmesi amacı ile yürütülmüştür. Biyolojik ayrışamayan olarak ifade edilen ve aromatik sülfonik grubun zenobiyotik karakteri olarak bilinen naftalen sülfonik asit örneği proseste kullanıldığı konsantrasyonda hazırlanmış ve karakterizasyonu incelenmiştir. Naftalen sülfonik asidin arıtılabilirlik çalışması amaçlı bu çalışmada, sentetik olarak hazırlanmış örneğin inert KOİ deneyi yapılmış, inert KOİ değerinin yüksek çıkması nedeniyle biyolojik arıtma öncesi biyolojik ayrışabilirliğin artırılabilmesi amacıyla ön ozonlama işlemi uygulanmıştır. Ön ozonlama için farklı pH değerleri/sabit ozon dozu ve sabit pH değeri/farklı ozon dozlarında çalışmalar yapılarak optimum olabilecek dört nokta belirlenmiştir. Ozonlama ile belirlenen bu optimum olabilecek dört nokta ve sentetik olarak hazırlanmış örnek üzerinde *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) saf kültürü ile toksisite testleri yapılmıştır. Toksisite testleri sonucu bir noktaya karar verilmiş, bu noktadan elde edilen örnek için inert KOİ deneyi yapılmış ve sonuçlar biyolojik arıtılabilirlik açısından sentetik olarak hazırlanan örnek için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış örneğin çeşitli moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımlarındaki KOİ değerleri saptanmıştır. Optimum pH değeri ve ozon dozunda optimum sürede ozonlanmış örneğin çeşitli moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımlarındaki KOİ değerleri saptanmış ve elde edilen bulgularla sentetik olarak hazırlanmış örnek için ortaya koyulan veriler karşılaştırılmıştır.

TREATABILITY OF NAPHTHALENE SULPHONIC ACID IN TEXTILE INDUSTRY

SUMMARY

It is necessary to treat the wastewaters generated by industrial activities to protect ecological balance, conserve natural resources and terminate the pollution danger of receiving media. Due to huge diversity in the industrial activities, used raw materials and produced goods, the characteristics of wastewater were changing and hence selection of suitable treatment methods is getting more important. The textile industry is a water intensive industry and finishing processes are a major water consuming part of textile industry. It is known that many of the materials used in the finishing processes have a toxic effect on human beings, other mammals and organisms in the receiving media. Furthermore many of these materials have very low biodegradability in nature.

In line with above this work was carried out to investigate the treatability of naphthalene sulphonic acid, one of the auxiliary chemical used in the finishing processes of textile industry. Naphthalene sulphonic acid known as non biodegradable and xenobiotic characterization of aromatic sulphonic group was prepared in concentration as used in the finishing processes and the wastewater characterization was carried out.

First of all inert COD test was carried out on the sample prepared synthetically. Because of high inert COD value pre-ozonation was carried out as pretreatment prior to biological treatment. For pre-ozonation four points could be optimum were determined at different pH/constant ozone dose and constant pH/different ozone doses. Toxicity tests were carried out using *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) with sample was prepared synthetically at the optimum conditions as determined by ozonation. According to the toxicity tests results, a point was selected to apply the inert COD test was carried for the sample and results were compared with results of the sample prepared synthetically. The COD distribution of sample was prepared synthetically was determined at different molecular weight cut-offs. The COD distribution for different molecular weight cut-offs was determined for a sample ozoned at the optimum pH, ozone dosage and duration. Then, the obtained results were compared with that of sample prepared synthetically.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günlük yaşamımızın her aşamasında tekstil vazgeçilmez bir hale gelmiştir. Türk tekstil sektörü teknoloji düzeyi, ekonomik etkinliği ve sosyal etkileşimi itibarıyla ülkenin önde gelen sosyoekonomik faaliyet alanlarından biridir. Tekstil endüstrisi, içinde çok çeşitli proseslerin bulunduğu ve bu proseslerde önemli miktarlarda su, enerji ve kimyasal madde tüketiminin olduğu bir sektördür. Su tüketiminin yüksek miktarlarda olması atıksu oluşumunun da yüksek olmasını kaçınılmaz kılmaktadır. Tekstil endüstrisinde, yapağı ve ipliklerin yıkanması, ağartma, boyama ve terbiye gibi proseslerde yüksek hacimlerde su kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi için en önemli çevresel olay, uygulanan yaş prosesler sonrasında atıksuların deşarjıdır.

Tekstil endüstrisinde çok farklı kimyasal maddelerin ve yardımcı kimyasalların kullanılması değişik karakterlerde atıksuların oluşumuna neden olmaktadır. Günümüzde artık atıksuların arıtımından ziyade proseslerde kullanılan maddelerin araştırılması ve kirleticilerin kaynağında giderimleri üzerinde yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Tekstil endüstrisi terbiye işlemlerinde yardımcı madde olarak kullanılan naftalen sülfonik asitler biyolojik arıtma sistemlerinde dirençli olmalarından dolayı zenobiyotik olarak sınıflandırılmaktadırlar. Biyolojik arıtma sistemlerinde gösterdikleri dirençli özellikleri nedeniyle bu maddenin arıtılabilirliğinin incelenmesine gerek duyulmuştur.

Biyolojik arıtmaya verilmeden önce biyolojik ayrışabilirliğinin artırılması gerekliliği, kimyasal ön arıtılabilirlik çalışmalarını önemli kılmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada ozonla kimyasal ön arıtılabilirlik çalışmaları, biyolojik ayrışabilirlik üzerindeki etkilerin saptanması açısından dikkate alınmaktadır.

Girişteki inert KOİ biyolojik arıtma tesislerinde hiçbir değişikliğe uğramadan sistemden çıkmakta ve deşarj standartlarının belirlenmesi açısından da önem taşımaktadır. Bu nedenle sentetik olarak hazırlanan örneğin inert KOİ bileşenlerinin

belirlenmesi yapılan çalışma açısından önemlidir. Tekstil endüstrisinde kullanılan yardımcı kimyasalların yapıları incelendiğinde bu maddelerin alıcı ortamlarda yaşayan çeşitli canlılar üzerinde toksik etki gösterebilecekleri görülmektedir. Ayıca ozonlama sonucu oluşabilecek yan ürünler de toksik yapıya sahip olabilirler. Bu yüzden yardımcı kimyasalların arıtılabilirliklerinin, toksisite üzerindeki etkileri irdelenerek araştırılması önem taşımaktadır.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu araştırma, tekstil endüstrisinde terbiye işlemleri sırasında kullanılan yardımcı maddelerden biri olan naftalen sülfonik asidin biyolojik arıtıma verilmeden önce ozonla kısmi ön arıtılabilirliğinin inert KOİ ve *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) saf kültürü üzerinde toksisite açısından irdelenmesi amacı ile yürütülmüştür. Bu amaç doğrultusunda, tekstil endüstrisinde kullanılan düzeyde sentetik olarak hazırlanmış naftalen sülfonik asit içeren örnekte inert KOİ deneyi yapılarak örneğin inert KOİ içeriği belirlenmiştir. İnert KOİ içeriğinin yüksek bulunması nedeniyle biyolojik arıtma öncesi ön arıtılabilirlik işlemi olarak ozonlama uygulanmış ve ön ozonlamanın inert KOİ üzerindeki etkileri saptanmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış örneğin ve ozonlanmış örneklerin *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) saf kültürü ile yapılan toksisite testlerinde ise ozonlamanın toksisite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bunun yanında ozonlamanın çeşitli moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ değerlerinin dağılımlarını ne şekilde etkilediği araştırılmıştır.

Çalışmanın 2. bölümünde tekstil endüstrisi, tekstil endüstrisi atıksu kaynakları ve karakterizasyonu ile tekstil endüstrisinde kullanılan yardımcı maddelere örnekler verilmekte, bu yardımcı maddelerden çalışmaya konu olan naftalen sülfonik asidin özelliklerinden, kullanıldıkları yerlerden ve bu maddeyle ilgili yapılan çalışmalardan bahsedilmektedir. Ayrıca ozon, inert KOİ bileşenleri ve toksisite testi hakkında literatür bilgileri sunulmaktadır.

Çalışmanın 3. bölümünde naftalen sülfonik asidin arıtılabilirlik çalışmalarında uygulanan analitik metotlar, ürün güvenlik bilgi formu, deneylerde kullanılan örneğin hazırlanması ve kullanılan deney düzenekleri açıklanmaktadır. Bunun yanında deney planı ortaya koyularak hangi adımların takip edileceği saptanmıştır.

Çalışmanın 4. bölümünde deneysel çalışma sonuçları ve değerlendirmeler sunulmaktadır.

Son bölümde ise deneysel sonuçlar değerlendirilmekte ve öneriler ortaya koyulmaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi Türk ekonomisinde çok büyük bir katkıya sahiptir. Bu katkı bazı istatistiksel oranlar göz önüne alındığında kolaylıkla görülebilmektedir. 2003 istatistiklerine göre tekstil endüstrisi, Gayri Safi Milli Hasıla'nın yaklaşık % 10'unu, endüstriyel üretimin % 17.5'ini, üretim iş gücünün yaklaşık %20'sini ve toplam Türk ihracat kazancının % 32.2'sini sağlamaktadır. Bu yüksek oranlar tekstil endüstrisini yıllardır Türk ekonomisinin lokomotif olarak göstermektedir (www.itkib.org.tr/en/about/sectors/textile).

2002 Dünya Ticaret Örgütü istatistiklerine göre, Türkiye dünyada en büyük 4. giyim eşyası tedarikçisi ve 10. tekstil hammadde tedarikçisidir. 2003 istatistiklerine göre ise Avrupa Birliği ülkelerine en büyük 2. giyim eşyası tedarikçisi ve 2. tekstil hammadde tedarikçisidir (www.itkib.org.tr/en/about/sectors/textile).

Tekstil sektörü ürün çeşidi bol olan bir sektördür. İplik yapmaya uygun liflerden yapılmış ipliklerle dokunarak veya örülerek ve terbiye işlemlerinden geçtikten sonra giysi ve diğer amaçlar için kullanıma hazır hale getirilen ürünlerin üretim işlemi tekstil endüstrisi kapsamı içindedir (Önder ve diğ., 2001).

Tekstil dokuma hammaddesi olarak kullanılan lifler doğal lifler ve yapay lifler olmak üzere 2 grupta toplanmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan doğal lifler; bitkisel lifler (pamuk, keten, kenevir, hindistancevizi, lif kabağı) ve hayvansal lifler (koyun yünü, keçi kılları, deve yünü, lama yünü, angora-tavşan yünü, at kılı) olarak verilebilmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan yapay lifler ise poliamidler, poliesterler, polikarbonat, polipropilenler, polipeptitler, poliüretanlar, polivinilalkoller, polivinilklorürler, poliakrilonitriller ve benzerleridir (Önder ve diğ., 2001).

Dokumadan ya da örmeden çıkan ham kumaşın, satışa hazır bir duruma gelmeden önce gördüğü işlemlerin tümüne “terbiye işlemleri” denilmektedir.

Tekstil terbiyesi;

- Ön terbiye
- Renklendirme
- Boyama
- Baskı
- Son terbiye

şeklinde sınıflandırılır.

Uygulama bakımından terbiye işlemleri;

- Yaş Terbiye İşlemleri
- Kuru Terbiye İşlemleri

olmak üzere ikiye ayrılır. Kuru terbiye işlemleri; kimyasal madde çözeltisi kullanılmadan, tekstil materyaline su uygulaması gerektirmeyen elyaftan iplik çekme, çekerek bükme, eğirme, iplikleri bobinlere aktarma ve bükme gibi fiziksel işlemleri kapsamaktadır (Önder ve diğ., 2001).

Tekstil endüstrisinde, yapağı ve ipliklerin yıkanması, ağartma, boyama ve son ürünlerin yıkanması gibi işlemlerin başından sonuna kadar yüksek hacimlerde su kullanılan yaş terbiye işlemleri aşağıda incelenmiştir:

Yıkama: Ham elyafların yıkanması; daha fazla işlenmenin ve boyama sırasında boyarmaddenin lifler tarafından floteden (flote: kullanılan birim su hacmi başına işlenen tekstil kütlesi) çekilip alınmasının geliştirilmesi için kumaşın ıslanma kabiliyetinin artırılması amacıyla uygulanmaktadır (www.bcm.org.tr/pdf/tekstil_sanayiinde_cevresel_konular.pdf).

Haşıl sökme: Haşıl, dokuma tezgahlarında dokuma esnasında aşınmaya karşı korunma ve iplikten kılların azaltılması için ipliğe eklenen nişasta, polivinil alkol gibi kimyasal maddelere verilen addır. Haşıl sökme dokumanın ardından kumaştaki haşılın giderilmesi işlemidir. Prosesinin özelliği kullanılan haşıla bağlıdır, ama genelde bu prosesin çıkış suları yüksek sıcaklıktadır ve organik madde konsantrasyonu yüksektir (www.bcm.org.tr/pdf/tekstil_sanayiinde_cevresel_konular.pdf).

Ağartma: Bu işlemin amacı pamuğa istenmeyen esmerliği veren renkli safsızlıkları (boyar maddeleri) gidermektir. Başlıca kullanılan ağartma maddeleri, güçlü oksitleyici maddeler olan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir (www.bcm.org.tr/pdf/tekstil_sanayiinde_cevresel_konular.pdf; <http://www.tekstilteknik.com/Referanslar/TERBIYE.asp>).

Merserizasyon: Malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için pamuklu iplik veya kumaşların işlenmesidir. Böylece pamuklu iplikler pürüzsüz görünüm kazanmakta ve boyama işleminde affinite artmaktadır (www.bcm.org.tr/pdf/tekstil_sanayiinde_cevresel_konular.pdf).

Boyama: Kumaş veya ipliğe gerekli rengin verilmesi amacıyla uygulanan prosestir. Boyama genellikle sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen proseslerde daima bazı boyar maddeler boya eriyiğinde kalmakta ve çıkış suyunda yer almaktadır (www.bcm.org.tr/pdf/tekstil_sanayiinde_cevresel_konular.pdf).

Apreleme: Elyaf, iplik ve kumaşa renk verimini yükseltmek amacıyla yapılmaktadır. Apreleme işlemi ile görünüş, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzsüzlük ve parlaklık gibi özelliklerin daha iyi olması sağlanır. Ayrıca aşınma kalitesi düzelir, su geçirmeme, yanmama, buruşmama, metal kaplama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır. Yünlü kumaşa ise keçeleştirme özelliğinin engellenmesi için apreleme işlemi uygulanmaktadır.

Dinkleme: Yün liflerinin keçeleşme özelliğinden faydalanarak, kumaşa istenilen görünümün ve formun verilmesidir. Kumaşlar yalnız az veya çok keçeleşmiş bir yüzey yapısı kazanmakla kalmazlar, aynı zamanda dokuma tekniği ile eldesi imkansız derecede sıkılaşır. Bunun sonucu olarak da, kumaşların bütün dayanımlarında bir artma olduğu gibi, rüzgar ve diğer dış etkenlere karşı koruma ve dolayısıyla sıcak tutma özelliği de artar (www20.uludag.edu.tr/~aksel/8.doc).

Karbonizasyon: Kirli yün liflerinde bulunan bitkisel artıkların, yıkama ve diğer işlemler sırasında giderilemeyen kısmının uzaklaştırılması için asidik çözeltilerle yüksek sıcaklıkta yapılan kömürleştirme de denilen işlemdir.

2.1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisi, çok sayıda ve birbirinden oldukça farklı ürünlerin üretimini içermektedir. Yün, pamuk, yapay ve sentetik elyaf gibi hammaddelerin üretim farklılıkları dokuma, örme, keçeleştirme ve benzeri işlemlerle yarı ürünlerin

oluşturulması ile terbiye işlemleri olarak nitelendirilen merserizasyon, ağartma, boyama ve apre gibi işlemlerin eklenmesiyle çok fazla çeşitlilik göstermektedir. Bu eşitlilik, atıksu yapısında da farklılık yaratmakta, aynı tesiste mevsimlik, günlük değişiklikler olabilmektedir (Tünay, 1988).

Tekstil endüstrisi atıksuları karakterizasyonu için kesin değerler vermek mümkün değildir. Ancak atıksu karakteri, bazı yaklaşımlar ve karşılaştırmalarla sınırlandırılmaktadır. Bazı parametreler açısından tekstil endüstrisinde kirletici potansiyel, evsel atıksuya oranla daha düşük olabilmektedir; örneğin organik azot ve amonyum azotu, baskı işlemi gerçekleştirmeyen tekstil endüstrisi atıksularında oldukça az miktarda bulunmaktadır. pH değeri, daha çok bazik ortamda yer alıp bazen 7'nin altına düşebilmektedir. Organik madde açısından kirlilik yükü, yaklaşık olarak evsel atıksu seviyesinde olup bazen çok daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir. İletkenlik, sodyum tuzları (sülfat, klorür, anyonik yüzey aktif maddeler) nedeniyle oldukça yüksektir. Polifosfatların kullanımı halinde, fosfat konsantrasyonları yüksek olabilmektedir, aksi taktirde evsel atıksulardan daha düşük değerlere rastlanmaktadır. Klorlu organik maddelerin miktarı; büyük ölçüde ürüne ve ilave katkı maddelerine bağlıdır; klorla ağartma yapılması durumunda ise, atıksudaki klorlu organik madde miktarı artmaktadır (Sözen, 1991).

Tekstil endüstrisi terbiye işlemleri boyama, baskı, haşıl sökme, yıkama, ağartma, pamuk dokumada uygulanan taş ağartma için optik parlatma, ipek dokuma kumaş, yn dokuma kumaş, pamuk örgü kumaş, polyester örgü kumaş, pamuk/polyester karışımı örgü kumaş, viskoz rayon örgü kumaş, akrilik iplik, haşıl sökme enzimlerinin kullanımıyla pamuk ve yn ipliği üretimleri, ponza taşı, optik parlatici, üre ve reaktif, asit, pigment, metal kompleks, dispers, krom, bazik boyaların kullanımı gibi çok geniş prosesleri içermektedir. Ülkemizde tekstil terbiye işlemleri alanında faaliyet gösteren bazı tesislere ait üretim zellikleri Tablo 2.1'de özetlenmektedir (Orhon ve diğ., 2003).

Tablo 2.1: Türkiye’de Tekstil Endüstrisi Terbiye İşlemleri Dalında Faaliyet Gösteren Bazı Tesislere Ait Üretim Özellikleri (Orhon ve diğ., 2003)

Proses	Materyal cinsi	Proses özelliği	Uygulanan boya veya özel kimyasal	Kaynak
A1	Pamuklu kot kumaş dokuması ^a	Desizing; taş ağartma	Desizing emzimleri; ponza taşı	Orhon ve diğ., 2001a
A2	Pamuklu kot kumaş dokuması ^a	Desizing; taş ağartma	Desizing emzimleri; ponza taşı	Orhon ve diğ., 2001a
A3	Pamuklu kot kumaş dokuması ^a	Desizing; taş ağartma	Desizing emzimleri; ponza taşı	Germirli-Babuna ve diğ., 1998a
B1	Pamuk örgü kumaş	Optik parlatma; peroksit ağartma; boyama	Optik parlaticı; H ₂ O ₂ ; reaktif boya	Germirli-Babuna ve diğ., 1999
B2	Pamuk örgü kumaş	Optik parlatma; kierung; peroksit ağartma; boyama	Optik parlaticı; H ₂ O ₂ ; reaktif boya	Dogruek ve diğ., 2000
B3	Pamuk örgü kumaş	Optik parlatma; kierung; peroksit ağartma; boyama	Optik parlaticı; H ₂ O ₂ ; reaktif boya	Orhon ve diğ., 2001b
B4	Pamuk örgü kumaş	Optik parlatma; kierung; peroksit ağartma; boyama	Optik parlaticı; H ₂ O ₂ ; reaktif boya	Orhon ve diğ., 2000
B5	Pamuk örgü kumaş	Optik parlatma; peroksit ağartma	Optik parlaticı; H ₂ O ₂	Orhon ve diğ., 2000
B6	Pamuk örgü kumaş	Peroksit ağartma; boyama	H ₂ O ₂ ; reaktif boya	Germirli-Babuna ve diğ., 1998b
B7	Pamuk örgü kumaş	Peroksit ağartma; boyama	H ₂ O ₂ ; reaktif boya	Orhon ve diğ., 2000
B8	Pamuk örgü kumaş	Peroksit ağartma; boyama	H ₂ O ₂ ; reaktif boya	Orhon ve diğ., 2001a
B9	Pamuk örgü kumaş	Kierung; boyama	Soda; reaktif boya	Orhon ve diğ., 2000

Tablo 2.1 Devam: Türkiye’de Tekstil Endüstrisi Terbiye İşlemleri Dalında Faaliyet Gösteren Bazı Tesislere Ait Üretim Özellikleri (Orhon ve diğ., 2003)

Proses	Materyal cinsi	Proses özelliği	Uygulanan boya veya özel kimyasal	Kaynak
C1	Pamuk/polyester örgü kumaş	Peroksit ağartma; boyama	H ₂ O ₂ ; reaktif boya	Orhon ve diğ., 2001a
C2	Pamuk/polyester örgü kumaş	Ağartma; boyama	H ₂ O ₂ ; reaktif boya	Orhon ve diğ., 2000
D	Polyester örgü kumaş	Boyama	Dispers boya	Orhon ve diğ., 2001a
E	Yün/polyester örgü kumaş	Boyama	Metal kompleks; dispers boyalar	Orhon ve diğ., 2000b
F	Viskoz rayon örgü kumaş	Boyama	Reaktif boya	Orhon ve diğ., 2000a
G1	İpek ^b + pamuk ^c dokuma kumaş	Ağartma; desizing; kierung; boyama; baskı	H ₂ O ₂ ; reaktif, asit, pigment, dispers boyalar; üre	Orhon ve diğ., 1996
G2	Pamuk örgü kumaş	Rotasyon baskı	Kopolimer; pigment boya	Kabdaşlı ve diğ., 2000
G3	Pamuk örgü kumaş	Tüp ve tekil baskı	Etilen üre; beyaz sprite; pigment boya	Kabdaşlı ve diğ., 2000
H	Yün dokuma kumaş	Boyama	Metal kompleks; dispers boyalar	Orhon ve diğ., 2000b
J1	Yün ipliği	Boyama	Krom boya	Orhon ve diğ., 2000b
J2	Yün ipliği	Boyama	Metal kompleks; dispers boyalar	Orhon ve diğ., 2000b
K	Akrilik iplik ve pamuk/yün ipliği	Boyama	Bazik boya	Germirli-Babuna ve diğ., 1999

^a Tekstil tesislerinde baskın

^b Üretimin % 80’i

^c Üretimin % 20’si

Tablo 2.1’de sunulan tesislerin atıksu karakterizasyonu Tablo 2.2’de değerlendirilmiştir. Tekstil endüstrisi terbiye işlemleri atıksu karakterizasyonu toplam KOİ, çözünmüş KOİ, AKM, UAKM, TKN, NH₄-N, Top-P, pH, birim su tüketimi ve organik yük parametreleri kullanılarak ifade edilmiştir. Tablo 2.2’de görüldüğü gibi aynı kimyasallar ve işlemler kullanılarak aynı materyallerin işlendiği durumlarda bile konvansiyonel atıksu karakterizasyonu ve kirlilik yükleri genel olarak gruplandırılmaz.

KOİ değerleri baskı işlemi yapan pamuk örgü kumaş tesisine ait ekstrem değeri hesaba katılmadığında 365 mg/l ve 4738 mg/l arasında geniş bir aralıkta değişmektedir. İpek-pamuk dokuma kumaş ve pamuk örgü kumaş dışındaki proseslerin atıksuları %70’in üzerinde çözünmüş organik madde içermektedir. Tablo 2.2’de AKM değerlerinin 10 ile 3500 mg/l arasında değiştiği görülmektedir. Pamuklu kot kumaş dokuması proseslerinden kaynaklanan atıksular özel bir son uygulama olarak adlandırılan taşlamada ponza taşı kullanımı nedeniyle çok yüksek AKM içeriklerine sahiptir. Uygulanan proseslerin nitelikleri ve kullanılan boyalara bağlı olarak, çıkış pH değerleri asidik karakterden alkali karaktere değişmektedir. Genel olarak, ipek-pamuk dokuma kumaş dışındaki proseslerin atıksularının azot ve fosfor eksikliği dikkate alınabilir. İpek-pamuk dokuma kumaş proseslerinin baskı işlemlerinde üre kullanıldığında, evsel atıksuya benzer bir TKN/KOİ oranı görülmektedir. Bir diğer önemli özellik ise birim su tüketimi ve organik yükün sırasıyla 20-231 m³/ton kumaş ve 14-236 kg KOİ/ton kumaş aralıklarında olabilen değişken değerleridir (Orhon ve diğ., 2003).

Tekstil endüstrisinde, boyalar ve kimyasal maddeler dışında proseslere yardımcı kimyasal maddeler de kullanılmaktadır.

2.1.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Yardımcı Kimyasallar

Tekstil liflerinden üretilmiş kumaşlara, mamul hale gelinceye kadar uygulanan işlemler sırasında istenilen özelliği kazandırabilmek, tekstil işlemlerini kolaylaştırmak, istenilen etkiyi sağlayabilmek için tek başına veya birden fazla kimyasalla birlikte kullanılan kimyasallar yardımcı kimyasal olarak tanımlanmaktadır (www.butal.tubitak.gov.tr/sunum.ppt).

Tablo 2.2: Tekstil Endüstrisi Terbiye İşlemleri Atıksularının Karakterizasyonu (Orhon ve diğ., 2003)

Atıksu cinsi	Toplam KOİ mg/l	Çözünmüş KOİ mg/l	AKM mg/l	UAKM mg/l	TKN mg/l	NH ₄ -N mg/l	Toplam P mg/l	pH	Q (m ³ /ton kumaş)	KOİ yükü (kg KOİ/ton kumaş)	Kaynak
A1	1,910	1,570	10,400	124	31	9,4	18,5	8,0	70	130	Orhon ve diğ., 2001a
A2	1,940	1,650	11,200	100	32	1,0	35	8,9	70	136	Orhon ve diğ., 2001a
A3	2,400	1,700	9,700	70	35	5,6	34	9,3	68,4	155	Germirli- Babuna ve diğ., 1998a
B1	2,300	1,900	135	80	14	-	4,5	10,1	-	-	Germirli- Babuna ve diğ., 1999
B2	955	675	105	85	-	-	-	9,6	75	72	Dogruek ve diğ., 2000
B3	1,980	1,210	170	130	25	21	27	10,2	75	148	Orhon ve diğ., 2001b
B4	1,180	890	100	90	14	-	13	10,3	75	84,5	Orhon ve diğ., 2000
B5	4,738	-	70	60	45	-	-	-	40	190	Orhon ve diğ., 2000
B6	2,100	1,558	700	-	62	-	13,6	10,5	-	-	Germirli- Babuna ve diğ., 1998b
B7	672	-	48	34	-	-	-	-	99	67	Orhon ve diğ., 2000
B8	1,470	1,165	490	160	110	0,5	4	10,9	80	118	Orhon ve diğ., 2001a
B9	828	-	65	32	22	-	10	-	91	75	Orhon ve diğ., 2000
C1	2,400	1,690	370	180	20	0,2	7	10,2	80	192	Orhon ve diğ., 2001a
C2	2,070	-	85	54	34	-	29	-	95	197	Orhon ve diğ., 2000
D	1,985	1,485	213	22	27	1,7	9	5,8	20	40	Orhon ve diğ., 2001a

Tablo 2.2 Devam: Tekstil Endüstrisi Terbiye İşlemleri Atıksularının Karakterizasyonu (Orhon ve diğ., 2003)

Atıksu cinsi	Toplam KOİ mg/l	Çözünmüş KOİ mg/l	AKM mg/l	UAKM mg/l	TKN mg/l	NH ₄ -N mg/l	Toplam P mg/l	pH	Q (m ³ /ton kumaş)	KOİ yükü (kg KOİ/ton kumaş)	Kaynak
E	1,445	1,320	<10	-	73	50	-	7	151	236	Orhon ve diğ., 2000b
F	728	-	29	28	16	-	32	-	113	82	Orhon ve diğ., 2000a
G1	1,070	620	105	90	110	62	2	8,2	-	-	Orhon ve diğ., 1996
G2	785	-	125	-	30	20	-	7,4	-	-	Kabdaşlı ve diğ., 2000
G3	49,170	-	9,500	-	1,765	368	-	8,5	-	-	Kabdaşlı ve diğ., 2000
H	650	-	30	-	-	-	-	5,7	231	150	Orhon ve diğ., 2000b
J1	1,080	-	3500	-	-	-	-	4,1	24	26	Orhon ve diğ., 2000b
J2	365	-	1450	-	-	-	-	6,2	38	14	Orhon ve diğ., 2000b
K	1,900	1,590	90	43	72	-	4,2	4,5	-	-	Germirli- Babuna ve diğ., 1999
Organize Sanayi Bölgesi	932	580	225	130	54	-	7,9	8,2	-	-	Orhon ve diğ. 1999
Evsel Atıksu	410	140	210	145	43	32	7,2	7,4	-	-	Orhon ve diğ. 1997

Biyositler: Kumaştaki bakteri ve kokuları engellemek için kullanılan kimyasallardır.

Islatıcılar: Boyama esnasında en iyi sonucu alabilmek için elyafın hidrofilitesini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır.

Leke ve yağ sökücüler: Tekstil sanayinde ham kumaştan son ürüne ulaşıncaya kadar kat edilen yolda kumaş çeşitli kaynaklardan gelen kirliliklerle karşılaşmaktadır. Leke ve yağ sökücüler pişirme ve kasar işlemlerinde madensel, hayvansal ve bitkisel yağların elyaftan uzaklaştırılmasında; kumaşlarda örme ve dokuma işlemi esnasında meydana gelen el kiri, makine yağları ve mum cinsinden kir ve lekelerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır.

Peroksit stabilizatörleri: Hidrojen peroksit kasarında stabilizatör olarak kullanılmakta ve yüksek beyazlık derecesi sağlamaktadırlar.

İyon tutucular: Yıkama, pişirme, kasar ve boya banyolarında metal iyonlarına karşı kompleks yapıcı olarak kullanılmaktadırlar.

Yıkama maddeleri: Yün, pamuk, viskon ve sentetik elyafın ön temizleme ve son sabunlanmasında kullanılmaktadır.

Dispergatör ve egalizatörler: Özellikle dispers boyamada mikro elyafın düzgün boyanmasında etkili bir yardımcı olarak kullanılmaktadırlar.

Kırık önleyiciler: Tekstil mamulünde ağartma, boyama gibi ıslak işlemlerde oluşabilecek kırık izlerini ve aşınmayı önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Fiksatorler: Direkt ve reaktif boyarmaddeler ile boyanmış tekstil elyafının yıkama haslığını artırmada kullanılmaktadır.

Yumuşatıcılar: Elyafa yumuşak ve kaygan bir tutum kazandırmak için kullanılmaktadır.

Apresant kimyasalları: Su itici ve yağ itici apresant maddeleri ile güç tutuşurluk, güve yemezlik, küflenmezlik, keçeleşmezlik maddeleri kumaşa bu özelliklerin kazandırılması için kullanılmaktadır (www.butal.tubitak.gov.tr/sunum.ppt).

Enzimler: Kumaşın üzerindeki haşlılı sökmek amacıyla kullanılmaktadır (www.biyotek.com.tr/makaleler/sayi09/enzimler.doc).

Boya yardımcıları: İpliklerin boyanmaları için sıcaklık, pH, zaman gibi ayarlanabilen parametreler ile kimyasalların sistematik bir kombinasyonunu sağlamak için boya

banyolarına ilave edilen yardımcı kimyasal maddelerdir. Naftalen Sülfonik Asit, Lignin Sülfonik Asit gibi (www.cognis.com/textile technology/processing solutions/dyeing).

2.1.2.1. Naftalen Sülfonik Asit

Yunanca “yabancı” ve “yaşam” kelimelerinden türemiş olan zenobiyotik, yaşayan organizmalara yabancı anlamına gelir ve bu terim ayrışması dirençli pek çok organik kimyasal için kullanılır. Bunlar, sentetik kimyasallardır ve doğada bulunmazlar. Doğada bilinmeyen veya çok az bilinen yapısal elementler içerirler ve/veya doğal olmayan bir yapıda bir araya gelirler. Bu tür yapısal elementlere aromatik sülfonik asitler ve diazo bileşikleri örnek verilebilir (www.bmb.leeds.ac.uk/mbiology/ug/ugteach/micr3260/recalcit.doc). Naftalen sülfonik asitler ve yerine kullanılan benzerleri biyolojik ayrışamayan olarak ifade edilmişlerdir ve aromatik sülfonik grubun zenobiyotik karakteri olarak bilinmektedirler (Ercole ve diğ., 2005). Genellikle deterjanlar ve tekstil boyaları için ön ürün olarak kullanılan naftalen sülfonik asitler aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma sistemleri için dirençli olmalarından dolayı zenobiyotik olarak sınıflandırılırlar (Carliell, 1993). Zenobiyotikler yapıları nedeniyle mikrobiyal parçalanmalara karşı dirençlidirler ve gösterilen bu direnç moleküler yapının kompleksliği ile orantılıdır (Rieger ve diğ., 2002).

Tekstil yardımcıları arasında dispersiyon kimyasalları, suda çözünemeyen boyaların kararlı dispersiyonlarını sağlamak için kullanılırlar (www.textileauxiliaries.bayer.com/tpc/en/products/dyeing; Rieger ve diğ., 2002). Bu kimyasallar, hidrofilik ve lipofilik özellikleri aynı bileşende barındırırlar. Lipofilik bölüm çoğunlukla hidrofilik bölümler gibi sülfonik asit gruplarına yönelen aromatik hidrokarbonlardan oluşur. Yüksek moleküler ağırlık ve hidroliz olabilme bağları eksikliği nedeniyle naftalen sülfonik asit formaldehit-kondansatları biyolojik olarak ayrışamaz kabul edilerek kullanılırlar (Rieger ve diğ., 2002).

Naftalen sülfonik asit bileşikleri çok geniş alanda, en çok tekstil endüstrisinde azoik boyaların sentezinde, kullanılmaktadır. Bileşikler tekstil endüstrisinde optik parlatici, ıslatma ve seyreltme kimyasalları ile deri endüstrisinde ıslatma ve sepileme kimyasallarının üretiminde, eczacılıkta ilaç, kozmetikte parfüm yapımı ve inşaat sektöründe beton için akışkanlaştırıcı (plastisizer) gibi ürünlerin üretiminde geniş

ölçüde kullanılmaktadır. Ayrıca bu madde çeşitli organik sentezlerde ara ürün olarak da ortaya çıkmaktadır. Naftalen sülfonik asitlerin lineer alkilbenzen sülfonat (LAS) yüzey aktif maddeler ve boyarmaddelerde yüksek miktarlarda; deterjan, yağ ve mürekkepte katkı maddesi olarak düşük miktarlarda kullanıldığı bilinmektedir. Naftalen sülfonik asitler pestisitlerin, polimerlerin imali gibi endüstriyel işlemlerde de yaygınca kullanılmaktadır (Calderara ve diğ., 2001; Shiyun ve diğ., 2002; Rivera-Utrilla ve Sánchez-Polo, 2002; Ercole ve diğ., 2005).

Sülfonik gruplar naftalen sülfonik asit bileşiklerine, suda yüksek çözünürlük ve düşük biyolojik ayrışabilirlik özellikleri verir. Aromatik zincirdeki sülfonik asit grubunun sayısının artması sudaki çözünürlüğün artmasına neden olur. Naftalen sülfonik asit türevlerinin aromatik zincirindeki sülfonik grup ne kadar çoksa toksik etkinlik o kadar düşüktür (Rivera-Utrilla ve Sánchez-Polo, 2002).

Naftalen sülfonik asitler genellikle iyi çözünürler ve bu kirleticilerin atıksudaki konsantrasyonları çok yüksek olabilir. Çoğu naftalen sülfonik asit türevi biyolojik aktivitelere karşı toksik veya inhibitördür ve bu nedenle konvansiyonel atıksu arıtma sistemlerinde ciddi problemlere neden olurlar (Shiyun ve diğ., 2002).

Reemtsma ve diğ.(1993), naftalen sülfonik asitlerin aşırı derecede karışık moleküler yapıları yüzünden biyolojik arıtma sistemlerinde arıtmalarının yetersiz düzeyde kaldığını kanıtlamıştır (Rivera-Utrilla ve Sánchez-Polo, 2002).

2.2. Ozon

Ozon ilk defa 1785 tarihinde içinden elektrik kıvılcımları geçirilen havada oluşan koku nedeniyle Van Marum tarafından fark edilmiştir. Daha sonra Alman bilim adamı Christian F. Schonbein 1840 yılında bunun yeni bir madde olduğunu keşfetmiş, yıllar sonra da 3 atomlu oksijen (O₃) olduğunu göstermiştir. Maricnag, Becquerel ve Fremy tarafından incelenerek ozonun yapısı açıklanmıştır.

1886 yılında ozonun dezenfeksiyon özelliğine sahip olduğu Meritens tarafından belirtilmiştir. 1898 yılında suda ozonlama ile ilgili ilk endüstriyel çalışmayı Pasteur Enstitüsü'nde Dr. Loir ve Dr. Fernbach gerçekleştirmiştir. Dezenfeksiyon amaçlı işletmeye alınan ilk büyük ölçekli tesis 1906 tarihinde Fransa'nın Nice kentindedir.

Michigan Gölü'nden alınan ham suya klor uygulandığında meydana gelen tat ve kokuyu giderme amacıyla 1940 ve 1949 yıllarında Philadelphia'da ozonlama tesisleri

kurulmuştur. 1960'lı yıllarda ozon, arıtma proseslerinin ilk kademelerinde ön ozonlama olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ozon, 1970'li yıllarda ilk olarak ABD'de atıksu arıtımında kullanılmıştır. Atıksuların dezenfeksiyonunda ozon kullanılması ise 1975 yılında ABD'de Florida-Indiantown'da olmuştur.

Ozonla yapılan çeşitli çalışmalar ve deneyler sonucunda, ozonun güçlü bir oksitleyici olması sayesinde suda ve havada koku giderici, mikrop kırıcı, ortamı kirleten pek çok organik molekölü yok edici olarak kullanılabileceği anlaşılmış ve kabul görmüştür. Ozonlu havanın dezenfeksiyon amacıyla kullanılması, ozonun yüksek oksitleyici etkisi ile ilgilidir.

2.2.1. Ozonun Avantajları ve Dezavantajları

Ozonlama, içindeki kirletici konsantrasyonları az olan ve okside olabilen maddeleri içeren atıksular için uygundur; çünkü bu tür seyreltik suların solvent ekstraksiyonu veya çökelme gibi proseslerle arıtılması güçtür. Ozonlama sisteminin ilk yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme masrafları yüksek değildir, yalnızca ozon üretimi için gerekli enerji maliyetini içerir. Ozon üretimi için gerekli enerji fazladır; fakat bu diğer arıtma yöntemlerinden fazla değildir. Ozon, su arıtımında kullanılan diğer kimyasal maddelere göre yüksek reaktiviteye ve oksitleme gücüne sahiptir. Ozonlama ile suda daha zararsız madde ve bileşiklere ayrıştırılan çoğu organik ve inorganik kirleticiler, ozonlama sonrası çöktürme, filtrasyon ve biyolojik prosesler gibi konvansiyonel metotlara kolayca uygulanabilir hale gelir. Ozonla oksidasyonla çamur üretilmez. Dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre daha iyi ve hızlıdır. Tek kademe ozonlama ile iki kademe klorlamada daha iyi dezenfeksiyon etkisi elde etmek mümkündür. Ayrıca dezenfeksiyon sırasında suyun pH'ı ve amonyak varlığı ozonlamayı klorlama gibi etkilenmez. Ozona dayanaklı bir mikroorganizma olmadığı için suda bakiye ozon tam bir dezenfeksiyonun ispatıdır. Kısa reaksiyon süresinden dolayı, temas tankı hacmi (yer ihtiyacı) küçüktür. Ozon suya renk, tat, koku veren maddeler ile demir, mangan, siyanür, fenol, pestisitler ve endüstriden kaynaklanan ve ayrışması zor olan maddelerle kolayca reaksiyona girebilir. Ozonla oksidasyon, klorlama sonucu ortaya çıkan klorlu hidrokarbonlar, kloraminler ve klorofenoller gibi suya toksik veya zararlı ara ürünler vermez. Ozon kolloidal bulanıklığın giderilmesinde de kullanılır ve flokülant ihtiyacını azaltır. Arıtma tesislerinde havuz ve filtrelerdeki alg büyümesi ön ozonlama ile kontrol

edilebilir. Arıtma sırasında ozonlama ile su veya atıksuya herhangi bir hacim ilavesi yoktur. Ozon gerektiğinde yerinde üretildiğinden herhangi bir kimyasal depolaması söz konusu değildir. Ozon çok çabuk olarak oksijene indirgenir ve arıtılmış su veya atıksuyun oksijen konsantrasyonu artar, bundan dolayı bakiye ozonu uzaklaştırmak gerekmez.

Bütün bu avantajlarının yanında ozonun dezavantajları da bulunmaktadır. Ozonlama prosesinin verimi su kalitesine bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda organik maddelerin olduğu bir ortamda verim önemli ölçüde azalır ozon tüketimi artabilir; çünkü ozon oksidasyonunda seçici değildir ve ozonun büyük bir kısmı hedef dışı bileşiklere gider. Ozon kararsız bir gaz olduğundan, taşınamaz ve depolanamaz; bu nedenle yerinde üretilmesi gerekir. Çok iyi bir dezenfektan olan ozon kararlı olmadığı için hızlı bir şekilde oksijene bozunma eğilimindedir. Ozon direkt reaksiyonlarında seçici olduğu için bazı organiklerin giderilmesinde çok uzun süreler ve konsantrasyonlar gerekebilir. Ozonun tek başına bir arıtma prosesi olarak kullanılması ekonomik değildir. Arıtma proseslerinde ancak bir adım olarak kullanılabilir. Ozon, ozonatör ve temas tanklarının ilk yatırım maliyetleri nedeniyle diğer bazı oksidasyon proseslerine göre pahalı bir prosestir.

Ozon bazlı teknolojiler kendilerinin endüstriyel atıksu kalitesinin iyileştirilmesinde çok yararlı olduklarını kanıtlamışlardır. Ozon endüstriyel atıksularda; KOİ ve BOİ giderimi, biyolojik arıtılabilirliğin artırılması (ön arıtma), uçucu organik maddelerin oksitlenmesi, organik ve inorganik maddelerin ayrışması veya giderilmesi, çözünmüş oksijenin artırılması, bulanıklığın azaltılması, arıtma tesisi çıkış sularının dezenfeksiyonu, biyolojik çamur organiklerinin kısmi veya tamamen oksitlenmesi, biyolojik çamurun kısmi oksidasyonu ile substrat olarak geri devredilmesi, çökelmeyi önleyici mikroorganizmaların (filamentous) giderilmesi gibi amaçlarla kullanılmaktadır.

2.2.2. Ozonun Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri

Ozon mavi renkli, solunumu tehlikeli, keskin kokulu, üç oksijen atomundan oluşmuş (O_3) bir gazdır. Ozon, son derece karakteristik bir kokuya sahiptir ve bu çok belirgin olan kokusundan dolayı Yunanca “Ozein” kelimesinden türetilmiştir. Koku alma duyusu ozona karşı son derece hassastır ve $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ g/m³ (0.01-0.05 ppm, hacimsel) konsantrasyonundaki ozonu hissedebilir. -146 °C’de sıvılaştırılarak indigo

mavisi renginde son derece kararsız bir sıvıdır ve suda oksijenden daha çok çözünür. -220°C’de ise koyu mavi renkte kristalleşir (www.ozontek.com).

Ozon yüksek sıcaklıkta kararlıdır, buna karşılık soğukta dengesizdir ve bozunarak oksijen verme eğilimi gösterir. Ozon ne kadar derişikse bozunma o kadar kolay olur. Bütün bu tepkimelerde ozonun üç oksijen atomundan yalnızca biri atom durumunda tepkimeye girer, diğer ikisi normal oksijen olarak açığa çıkar.

Ozonun bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri Tablo 2.3’te verilmiştir.

2.2.3. Ozon Kimyası

Ozon, oksijenin bir allotropudur, kararsız bir yapıya sahiptir ve normal basınç ve sıcaklıkta gaz halindedir.

Ozonun teorik olarak 20 °C’de sudaki çözünürlüğü 570 mg/l dir. Ozon oksijenin 1.5 katı yoğunluğa ve on kat daha fazla suda çözünürlüğe sahiptir. Çözünürlük diğer gazlarda olduğu gibi artan sıcaklıkla düşer.

Ozonun kimyasal reaksiyonları moleküler yapısıyla yakından ilgilidir. Ozonun oksijen atomlarından biri kolayca ayrılmakta ve ayrılan oksijen atomu kararlı olmadığından başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimi göstermektedir.

Hemen hemen bütün organik maddelerle reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidan olan ozon bu güçlü oksitleme kabiliyetini sıvı çözeltilerde de korur. Ozonun sıvılarda oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır.

2.2.4. Sulu Çözeltilerde Ozon Reaktivitesi

Ozon su içindeki çeşitli organik kirleticileri okside etme yeteneğine sahiptir ve naftalen, antrasit gibi poliaromatik hidrokarbonların ve fenol gibi hidroksitlenmiş aromatiklerin oksidasyonunda çok etkilidir (Ward ve diğ., 2005).

Ozonun sudaki çözünmüş organik veya inorganik maddelerle olan reaksiyonları genel olarak iki yolla olur; ozon molekülünün direkt reaksiyonu, ozonun bozunması sonucu ortaya çıkan ve oksidasyon potansiyeli ozondan daha büyük olan OH[•] gibi serbest radikal reaksiyonu. Bu radikaller ve reaksiyon ürünleri ozonun bozunmasını artırır. Ozonun çözünmüş maddelerle olan direkt reaksiyonu ile beraber, ozon tüketen bir mekanizmaya sahip olan radikal tip reaksiyonlar da meydana gelebilir (Hoigné ve Bader, 1983b).

Tablo 2.3: Saf Ozonun Özellikleri (EPA, 1986)

Moleküler Ağırlık, g		48.0
Erime Noktası, °C		-192.5±0.4
Kaynama Noktası, °C		-111.9±0.3
Kritik Sıcaklık, °C		-12.1
Kritik Basınç, atm		54.6
Kritik Hacim, cm ³ /M		111.0
Sıvı Ozonun Yoğunluğu ve Buhar Basıncı		
Sıcaklık, °C	Yoğunluk, g/ cm ³	Buhar Basıncı, Torr
-183	1.574	0.11
-180	1.566	0.21
-170	1.535	1.41
-160	1.504	6.73
-150	1.473	24.8
-140	1.442	74.2
-130	1.410	190.0
-120	1.378	427.0
-110	1.347	865.0
-100	1.316	1065.0
Katı Ozonun Yoğunluğu, g/cm ³ (77.4 °K)		1.73
Sıvı Ozonun Viskozitesi, cP ³ (77.6 °K)		4.17
Sıvı Ozonun Viskozitesi, cP ³ (90.2 °K)		1.56
Yüzey Gerilimi, dn.cm (77.2 °K)		43.80
Yüzey Gerilimi, dn.cm (90.2 °K)		38.40
Paraklor, (90.2 °K)		75.7
Dielektrik Sabiti, sıvı, (90.2 °K)		4.7
Çift Kutup Momenti, debye		0.55
Manyetik duyarlılık, cgs birimi, gaz		0.002x10 ⁻⁶
Buharlaşma Isısı, kcal/M, (-111.9 °C’de)		3410
Buharlaşma Isısı, kcal/M, (-183 °C’de)		3450
Oluşum Isı ve Serbest Enerjisi		
	ΔH _f , kcal/M	ΔG _f , kcal/M
Gaz, (298.15 °K)	34.15	38.89
Sıvı, (90.15 °K)	30.00	
Hipotetik Gaz, (0 °K)	34.74	

Moleküler ozon ile gerçekleşen ozonun direkt reaksiyonu oldukça seçici ve serbest hidroksil radikalının reaksiyonuna göre oldukça yavaştır (hız sabiti, $1-10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Ozonun bozunması ile ortaya çıkan serbest radikallerin özellikle reaksiyonlarında seçici olmayan bir ara ürün olan hidroksil radikallerinin ($\text{OH}^\bullet$) organik maddelerle gerçekleştirdiği indirekt reaksiyonları çok hızlıdır (hız sabiti, $10^8-10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Aieta ve diğ., 1988).

Ozonun ayrışması OH^- iyonları tarafından katalizlenir ve artan pH ile daha hızlı ilerler. İndirekt reaksiyonlar bazik pH'ta ozonlamanın önemli kısmını oluştururken, direkt reaksiyonlar asidik çözeltilerde baskındır (Hoigné, 1982; Gürol ve Vatistas, 1987; Langlais ve diğ., 1990).

2.2.4.1. Ozonun Direkt Reaksiyonları

Ozon direkt reaksiyonlarında üç tip davranış gösterir: dipol, elektrofilik ve nükleofilik davranışlar (Dore, 1985).

Ozon molekülü dipolar yapısı sonucu doymamış bağlar üzerinde 1,3-dipolar siklo ilavesine yol açmakta ve ozonidi oluşturmaktadır. Su gibi protonik bir çözücünde oluşan ozonid karbonil bileşiklerine (aldehit veya keton) ve zwitter iyonuna bozunmaktadır. Zwitter iyonu çok çabuk hidroksi-hidroperoksite dönüşmekte, hidroksi-hidroperoksit de çok çabuk bozunarak karbonil bileşiklerine ve hidrojen peroksite dönüşmektedir.

Ozonun elektrofilik davranışı yüksek elektron yoğunluğuna sahip özellikle aromatik bileşiklerin bulunduğu ortamda meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlarda, elektron verici gruplarla (OH , NH_2 vb. bileşikler) yer değiştiren aromatik bileşikler, orto ve para pozisyonunda yerleşmiş karbonlar üzerinde yüksek elektron yoğunlukları göstermekte ve ozonun bu pozisyonlardaki karbonlara atak yapma eğilimi doğmaktadır.

Moleküler ozonun nükleofilik reaksiyonu, elektron eksikliği gösteren moleküler bölgelerde, genellikle yapısında karbon taşıyan ve elektron alıcısı olan gruplarda görülmektedir. Elektron alıcı grupların ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$) ozonla reaktiviteleri zayıf olduğu için çok az reaksiyona girmektedirler.

2.2.4.2. Ozonun İndirekt Reaksiyonları

Ozonun indirekt reaksiyonu ozonun bozunması ile ortaya çıkan serbest radikallerin sudaki çözünmüş maddelerle olan reaksiyonudur. Ozonun suda bozunması; artan pH ile ortamdaki hidroksil iyonlarının artışı, ortamda hidrojen peroksitin bulunması, UV radyasyonu ile fotolizi yoluyla olur.

Ozonun bozunma ürünü serbest radikallerden biri olan, ozondan daha az seçiciliğe ve yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikalleri hemen bütün organikleri ve bazı inorganikleri zincir reaksiyonlar vererek okside eder. Ozonun bozunması sırasında hidroksil radikalının yanında aktiviteleri birbirinden oldukça farklı birer ara ürün olan hidroperoksit, ozonid iyon, süperoksit iyon ve oksit iyon radikalleri de meydana gelir. Ozonun bozunması sırasında oluşan radikaller ve reaktiviteleri Tablo 2.4'te verilmiştir (Dore, 1985).

Tablo 2.4: Ozonun bozunması sırasında oluşan radikaller ve reaktiviteleri (Dore, 1985)

Hidroksil radikali	$\text{OH}^\bullet$ oldukça reaktif
Hidroperoksit radikali	$\text{HO}_2^\bullet$ inert veya çok düşük reaktivite
Ozonid iyon radikali	$\text{O}_3^{\bullet-}$ düşük reaktivite
Süperoksit iyon radikali	$\text{O}_2^{\bullet-}$ aktif
Oksit iyon radikali	$\text{O}^{\bullet-}$ düşük reaktivite

Oluşan bütün bu radikaller, ozonun direkt reaksiyonundan çok daha az seçicidir.

İndirekt reaksiyon mekanizması başlangıç basamağı, radikal zinciri basamağı ve son basamak olarak üç farklı şekilde meydana gelmektedir.

İlk basamak olan başlangıç basamağı; hidroksil radikallerinin oluşturulması için ozonun parçalanmasını içerir (Hoigné ve Bader, 1983 a,b). Başlangıç basamağında; süperoksit anyon radikali ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ve hidroperoksit radikaline ($\text{HO}_2^\bullet$) dönüşmesi için hidroksil iyonu ve ozon arasında reaksiyon meydana gelmektedir.



Radikal zinciri basamağında; ozon ile hemen OH radikaline ayrılmak isteyen süperoksit anyon radikali arasındaki reaksiyon tarafından ozonid anyon radikalinin meydana getirilmesi söz konusudur.



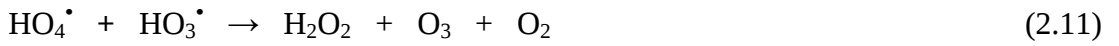
Oluşan OH radikali, ozon ile aşağıdaki gibi reaksiyona girebilmektedir (Hoigné, 1982):



Zincir reaksiyonu, HO_4 radikalının, O_2 ve hidroperoksit radikaline parçalanması ile başlayabilmektedir. Organik moleküller (R), sürdürücü olarak yer almaktadırlar. Bunların bazıları OH radikali ve organik radikallerin ($R^{\cdot}$) formları ile reaksiyona giren fonksiyonel grupları içermektedir.



Son basamak reaksiyonları ise aşağıdaki verilmektedir:



Son basamakta OH radikali ile ikincil radikalleri oluşturmak için bazı organik ve inorganik maddeler reaksiyona girmektedirler. İnhibitörler genellikle zincir reaksiyonunu sonlandırmakta ve ozonun parçalanmasını engellemektedirler.



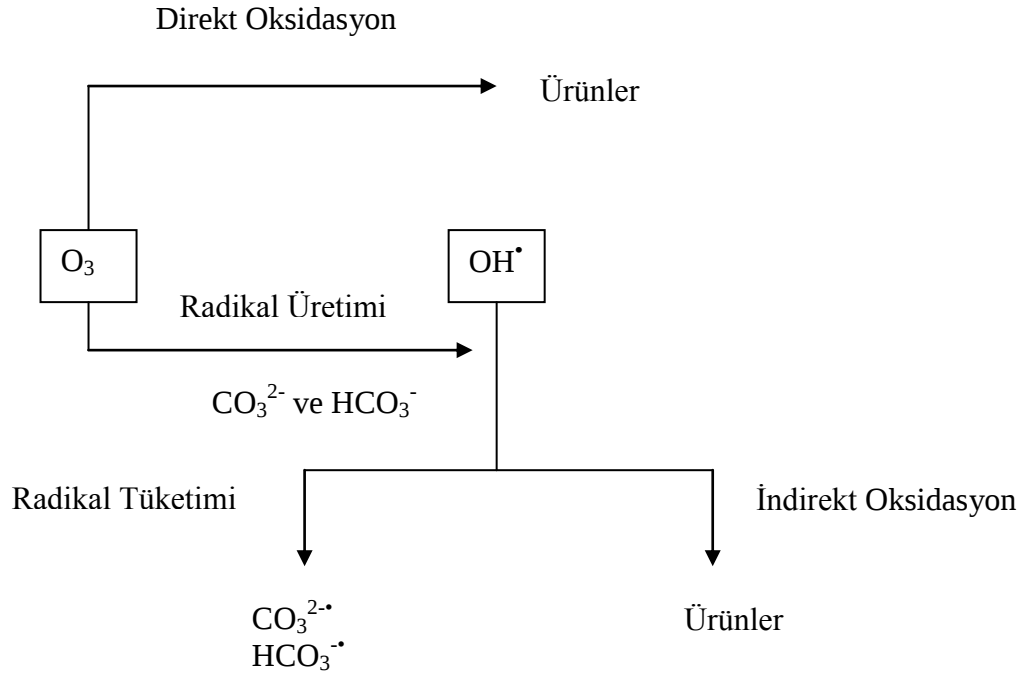
Ozonun indirekt reaksiyonu üzerinde; başlatıcı, destekleyici ve inhibitör olarak etki eden değişik molekül, madde ve bileşikler Tablo 2.5’te verilmektedir (Staehelin ve Hoigné, 1985).

Tablo 2.5: Radikal Reaksiyonlar için Başlatıcı, Destekleyici ve İnhibitörler (Staehelin ve Hoigné, 1985).

Başlatıcı	Destekleyici	İnhibitörler
OH^- Fe^{2+} $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ Formik asit Hümik asit	Aril grupları Formik asit Hümik asit O_3	Alkil grupları $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ Hümik asit PO_4^{3-}

Hümik asidin davranışı farklı olabilmekte; bu madde inhibitör ya da yükseltgeyici olarak davranabilmektedir (Staehelin ve Hoigné, 1985). Ozonlama prosesi için hümik maddeler tarafından ozon tüketimi üzerine yapılan çalışmalar, hümik maddeleri radikal destekleyici olarak göstermektedir. Diğer yandan, hümik maddeler ile ozon reaksiyonları, ozonun OH radikallerine dönüşümünü destekleyici türleri meydana getirebilmektedir (Latifoğlu ve Gürol, 2003).

Şekil 2.1’de ozonun direkt ve indirekt reaksiyon mekanizması şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Sulu Çözeltilerde Ozonun Reaksiyon Mekanizması (Hoigné ve Bader, 1976)

Ozon ile reaksiyona girmeyen karbonat (CO_3^{2-}) ve bikarbonat (HCO_3^-) radikalleri ozonun serbest radikallere ayrışmasının gecikmesine veya tamamen engellenmesine neden olmaktadır.

2.2.5. Ozonla Yapılan Çalışmalar

Sudaki dirençli organik kirleticilerin ozonlanması ile çeşitli bileşikler oluşmaktadır. Oluşan bu bileşikler hem ilk bileşiğe göre daha fazla oksitlenmiş hem de ilk bileşikten daha çok biyolojik ayrışabilir özelliktedirler. Ön ozonlama ile solventler, yüzey kirleticileri, boyalar, pestisitler, ilaçlar gibi dirençli yapıdaki kirleticilerin biyolojik uyumluluğu geliştirilmektedir.

Ozonlama, daha fazla biyolojik ayrışabilir moleküllerin oluşmasıyla sonuçlanan; çok sayıdaki aromatik bileşiklerin ortadan kaldırılması veya parçalanması için yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Naftalen sülfonik asit türevlerinde sülfonik grupların farklı sayılarda olması bulundukları aromatik zincirlerin farklı elektronik yoğunluklara sahip olmasına neden olur. Aromatik halkadaki sülfonik grup sayısının artmasıyla bu bileşiklerin ozonlamaya olan direnci artar (Rivera-Utrilla ve diğ., 2002).

Naftalen sülfonik asitler ile yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmektedir:

Hoigné ve Bader (1983a) tarafından yapılan araştırmaların çoğunda dirençli naftalen sülfonik asit türevlerinin ozonlama ile biyolojik ayrışabilirliğinde bir iyileşme gözlenmiştir (Shiyun ve diğ., 2002).

Shiyun ve diğ. (2002) naftalen sülfonik asidin ilk konsantrasyonuna bağlı olarak KOI 'de % 20-84 azalma ile biyolojik ayrışabilir ürünlerin oluştuğunu bulmuşlardır ($\text{BOI}_5/\text{KOI} = 0.27-0.48$). Naftalen sülfonik asit ve diğer naftalen türevleri için benzer sonuçlar farklı ozon dozlarında sağlanmıştır. Ozonlama sırasında pH'ın etkisi KOI giderimi üzerinde yüksek olmasına rağmen biyolojik ayrışabilirlik üzerinde düşüktür. Ozonlamada ozon dozu her zaman baskın faktör olarak görülmüştür.

Naftalen sülfonik asidin 2-amino-1,5,7-trisülfonat naftalen, 1,5-naftalen disülfonik asit, 2-amino-1-naftalen sülfonik asit, 1-hidroksi-7-amino-5-naftalen sülfonik asit, 6-amino-1,4-naftalen disülfonik asit, 1-hidroksi-6-amino-3-naftalen sülfonik asit, 2-amino-6-naftalen sülfonik asit, 2,3-dihidroksi-6-naftalen sülfonik asit, 2-hidroksi-1-naftalen sülfonik asit, 6-hidroksi-1-naftalen sülfonik asit, 7-amino-1,3,6 naftalen

trisülfonik asit, 6-amino-1,3,5-naftalen trisülfonik asit türevlerine dakikada 5.56 mg/l ozon dozunda ozon uygulanmasıyla yapılan çalışma sonucu en az KOİ giderimi olan bileşiğin 1,5-naftalen disülfonik asit, KOİ giderimi olmayan bileşiğin 2-amino-1,5,7-trisülfonat naftalen olduğu anlaşılmıştır. 2-amino-1-naftalen sülfonik asit, 1-hidroksi-7-amino-5-naftalen sülfonik asit, 6-amino-1,4-naftalen disülfonik asit ve 1-hidroksi-6-amino-3-naftalen sülfonik asit bileşiklerinin 120 dakika ozonlandıktan sonraki KOİ giderimleri sırasıyla 151, 141, 161 ve 134 mg/l'dir ve bu şartlarda giderim verimi % 40'ın üzerindedir. 2-amino-6-naftalen sülfonik asidin ozonlanması ile KOİ giderimi 60 dakikada 78 mg/l'dir. 1,5-naftalen disülfonik asit, 120 dakika ozonlanmasından sonra KOİ değerinde 56 mg/l azalma olmuştur, ilk KOİ'nin sadece % 21'i, bütün bu bileşikler arasında en az azalmanın olduğu bileşik budur ve KOİ-zaman profili hemen hemen düz bir çizgidir (Shiyun ve diğ., 2002).

Arıtmadan sonra kalan, ozona karşı dirençli bileşenler nedeniyle KOİ'nin atıksudan tamamen giderilememesine rağmen, ozonun çözünmeyen bileşiklerin moleküler yapılarında değişiklik meydana getirme yeteneği suda biyolojik ayrışabilirlikte artışa neden olabilmektedir. Biyolojik ayrışabilirlik naftalen sülfonik asitlerin BOİ₅/KOİ oranıyla gösterilmektedir (Shiyun ve diğ., 2002).

Naftalen sülfonik asit türevlerinin çoğunda artan ozonlama süresi ile BOİ₅/KOİ oranları artmaktadır. Bu, ozonlamanın daha çok biyolojik ayrışabilir özellikte düşük moleküler ağırlıklı bileşikler meydana getirdiğini ortaya koymaktadır (Shiyun ve diğ., 2002).

Yüksek KOİ giderimi atıksuyun biyolojik ayrışabilirliğinin artmasının bir göstergesi değildir. Örneğin; 2,3-dihidroksi-6-naftalen sülfonik asitte yüksek KOİ giderimi görülmesine rağmen, biyolojik ayrışabilirlikte hiçbir değişiklik gözlenmemiştir (Shiyun ve diğ., 2002).

Aerobik koşullar altında naftalen sülfonik asitlerin biyolojik ayrışabilirliği çalışılmış ve bazı bileşikler için (6-amino-1,3,5-naftalen trisülfonik asit ve 1,5-naftalen disülfonik asit) dakikada 5.56 mg/l ozon dozunda 120 dakika ozonlamadan sonra bu bileşiklerin hala dirençli olduğu görülmüştür (Shiyun ve diğ., 2002).

Naftalen sülfonik asitler ozon tüketimiyle ilgili olarak benzer davranış gösterirler (Shiyun ve diğ., 2002).

Calderara ve diğ. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada 1-naftalen sülfonik asit, 1,5-naftalen disülfonik asit ve 3-nitrobenzen sülfonik asidin ozon ile oksidasyonunda 1-naftalen sülfonik asidin pH 7’de 4 dakika 1000 mgO₃/saat dozda ozonlanması ile tamamen okside olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 3-nitrobenzen sülfonik asidin aynı pH’ta 15 dakika ozonlandıktan sonra % 80’den az KOİ giderimiyle bu üç bileşik arasında en dirençli olduğu ispatlanmıştır.

Naftalen sülfonik asitlere benzer yapı gösterdiği bilinen bazı bileşiklerin ozonlanmaları ile ilgili örnekler aşağıda verilmektedir:

Sarasa ve diğ. (1998) tarafından azoik boyaların üretiminden kaynaklanan ve klorlama uygulanan atıksudaki bileşiklerin ozonla parçalanması çalışılmıştır. Bu amaçla ozon ve Ca(OH)₂ birleştirilmiş arıtım uygulanmıştır. Klorlama prosesi sonucu açığa çıkan organoklorlu bileşiklerin (kloroanilinler, kloronitrobenzenler ve klorofenoller) 70 dakika temas süresi boyunca tüketilen ozon dozu olarak ölçülen 1156 mg/l ozon dozuyla ozonlanması ile iyi seviyelerde azalmış olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ca(OH)₂ ile ozonlama sonrası yapılan arıtma ise ozonlamadan kalan bileşiklerin hemen hemen tamamını gidermiştir. Ozonlamadan sonra % 25 azalan KOİ, arıtma tamamlandıktan sonra % 50 azalmıştır. Ozonlama ve Ca(OH)₂ ile kimyasal koagülasyonun genel olarak bu tür atıksuların arıtımında çok etkili olduğu görülmüştür.

Diğer bir çalışmada ise klorlanmış alifatik bileşikler arasında kloroform, tetrakloroetilen ve trikloroetilenin suda ozon ile çok yavaş reaksiyona girerken, O₃/UV prosesi ile kolayca okside olduğu görülmüştür (Latifoğlu ve Gürol, 2003).

Craig ve diğ. (1997) ozonlamanın kolay ayrışabilir aminofenollerin biyolojik ayrışabilirliğini azaltırken klorofenollerin ve nitrofenollerin biyolojik ayrışabilirliğini önemli şekilde artırdığını bulmuşlardır (Shiyun ve diğ., 2002).

Hidrolize edilmiş reaktif sarı 84 ile yapılan deneysel çalışmada, 18.5 mg/l ve 9.1 mg/l ozon konsantrasyonu ile 60 ve 90 dakikalık temas süreleri ile ozonlama yapılmıştır. Ozonlama sırasında organik ve inorganik anyonların oluşması nedeniyle iletkenlik artarken pH 6.1’den 3.2’ye düşmüştür. Ozonlama ile arıtmadan sonra boyanın biyolojik ayrışabilirliğinde bir artış gözlenmiştir. KOİ değeri % 50 azalmış, BOİ₅/KOİ oranı 0.01’den yaklaşık 0.8’e yükselmiştir (Koch ve diğ., 2002).

Trapido ve diğ. (1997), Yu ve Hu (1994) ile Stockinger ve diğ. (1995) tarafından ozon veya diğ. oksidanlar tarafından klorofenollerin kısmi oksidasyonu ve bundan sonra uygulanan biyolojik arıtma için biyolojik ayrışabilirliğin sağlanması ve çıkış toksisitesinin azaltması için yapılan çalışmalarda genel olarak, bu oksidasyon proseslerinde oluşan ara ürünlerin düşük moleküler ağırlıklı (organik asitler) veya hidroksillenmiş bileşikler olduğu görülmüştür. Miller ve diğ. (1988) bunların ana bileşikten daha çok biyolojik ayrışabilir ve daha az toksik olduğunu düşünmüşlerdir. Adams ve diğ. (1997) 4-klorofenol ve 2,4-diklorofenolün ozonlanması ile biyolojik ayrışabilirliğinin önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Trapido ve diğ. (1997), ayrıca, *Daphnia magna* ile 24 saatlik toksisite testi sonucunda klorofenollerin toksisitelerinin azaldığını ve ozonla arıtma ile % 90-95 oranında giderildiğini bulmuşlardır (Shang ve diğ., 2005).

Yapılan bir diğ. çalışma ise nitrofenollerin biyolojik ayrışabilirliği üzerine ozonlamanın etkisini, oksidasyon yan ürünlerinin ve oksidasyon yan ürünlerinin toksisitesinin belirlenmesini amaçlamaktadır. Nitrofenollerin toksisitesi ve biyolojik ayrışabilirliği üzerine ozonlamanın etkisi değerlendirilmiştir. Adams ve diğ. (1997), pH 7'de 4-nitrofenol ve 2,4-dinitrofenolün ozonlanması ile bunların biyolojik ayrışabilirliklerinin arttığını ve KOİ değerlerinin ozonlama boyunca sırasıyla % 78 ve % 93 olarak azaldığını bulmuşlardır (Goi ve diğ., 2004).

Çevresel kirleticilerden biri olan fenol pek çok endüstriyel prosesin atıksularında bulunabilmektedir. Fenolik bileşikleri içeren atıksuların arıtımında ozon çok etkili bir prostestir. Bazı araştırmacılar fenolün ozon ile reaksiyonunda indirekt radikal mekanizmalarının, bazıları ise indirekt reaksiyon mekanizmasında ozon ayrışma hızının yavaş olduğunu düşünerek direkt reaksiyon mekanizmasının etkili olacağına inanmaktadırlar. pH 12'den daha büyük pH'larda ozonun reaksiyon mekanizması bilinmemektedir (Wu ve diğ., 2000).

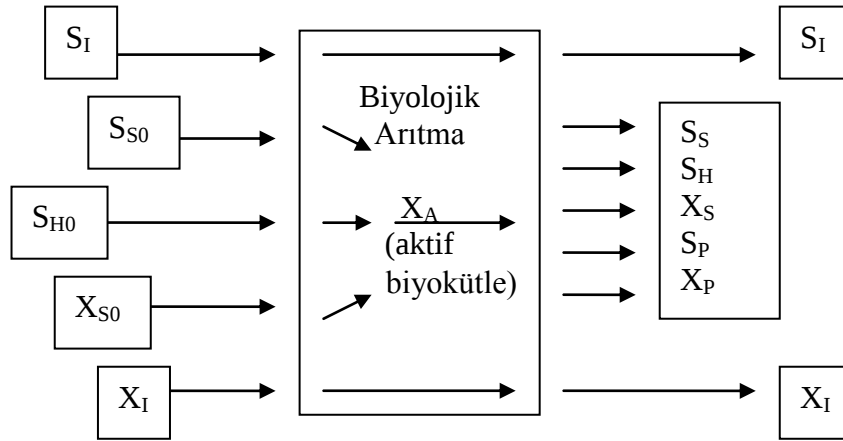
2.3. İnert KOİ Bileşenleri

2.3.1. Saptama Yöntemi

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), atıksulardaki organik madde içeriğinin belirlenmesinde yaygın biçimde kullanılan bir parametredir. Ancak bu parametre biyolojik olarak kolay ayrışan organik madde ile kalıcı organik madde arasındaki

farkı ayırt edememektedir. Girişteki kalıcı organik madde (inert KOİ) biyolojik arıtma tesislerinde hiç bir değişikliğe uğramadan sistemden çıkmaktadır.

Bir biyolojik arıtma tesisi girişindeki atıksu KOİ'si kolay ayrışabilir KOİ bileşeni (S_{S0}), kolay hidrolize olabilir KOİ bileşeni (S_{H0}), yavaş hidrolize olabilir partiküler KOİ bileşeni (X_{S0}), partiküler ve çözünmüş inert KOİ bileşenlerinden (X_I ve S_I) oluşmaktadır. Aktif çamur sisteminde aktif biyokütle (X_A) ile iyi işletilen bir arıtma tesisi çıkışındaki atıksu KOİ'si ise çözünmüş ve partiküler ayrışabilir KOİ bileşenlerinden (S_S , S_H ve X_S), biyolojik arıtma sırasında metabolik yollarla üretilen partiküler ve çözünmüş inert ürünlerden (S_P ve X_P), giriş partiküler ve çözünmüş inert KOİ bileşenlerinden (X_I ve S_I) oluşmaktadır. Bu bileşenler Şekil 2.2'de gösterilmektedir (Orhon ve Artan, 1994).



Şekil 2.2: Biyolojik Arıtma Sisteminde KOİ Bileşenleri (Orhon ve Artan, 1994)

Şekil 2.2'deki bileşenler dikkate alındığında biyolojik arıtma giriş ve çıkışlarındaki KOİ'ler aşağıdaki gibidir:

$$(\text{Toplam KOİ})_{\text{GİRİŞ}} = S_{S0} + S_{H0} + X_{S0} + S_I + X_I \quad (2.14)$$

$$= C_{S0} + S_I + X_I \quad (2.15)$$

C_{S0} : girişteki toplam ayrışabilir bileşen

$$(\text{Toplam KOİ})_{\text{ÇIKIŞ}} = S_S + S_H + X_S + S_I + X_I + S_P + X_P + X_A \quad (2.16)$$

$$= C_S + S_I + X_I + S_P + X_P + X_A \quad (2.17)$$

C_S : çıkıştaki toplam ayrışabilir bileşen

S_S , S_H , X_S sistemde tükendiği için çıkış konsantrasyonları sıfırdır. X_I , X_P ve X_A ise partiküler oldukları için çamurla uzaklaştırılmaktadır.

Toplam KOİ'si çözünmüş KOİ'sine eşit olan atıksuların inert KOİ içeriğini belirlemek için aşağıda verilen yöntem uygulanabilir (Germirli ve diğ., 1993a):

Deney başlangıcında ham atıksu ile beslenen reaktördeki toplam KOİ (C_{T0}), ham atıksuyun süzölmüş KOİ'si (S_{T0}) ile aynı değere sahip olduğu için $C_{T0} = S_{T0}$ olarak alınmıştır. Bu nedenle,

$$C_{T0} = S_{T0} = S_{S0} + S_I \quad (2.18)$$

denklemleri verilmektedir. Denklemlerde; S_{S0} başlangıçtaki kolay ayrışabilir KOİ, S_I girişteki çözünmüş inert KOİ'yi göstermektedir. Her iki reaktöre atıksuya daha önceden aklime edilmiş ve kalıcı KOİ içermeyen, çok düşük miktarda (10-50 mg UAKM/l) biyokütle ilave edilmektedir. Her iki reaktörde biyolojik olarak ayrışabilir tüm substratın tükendiği ve tüm biyokütlenin mineralize olduğu, yalnız başlangıçtaki inert KOİ'nin ve kalıcı ürünlerin kaldığı eşik değerine ulaşıncaya kadar yeterince uzun bir sürede çözünmüş KOİ değerleri ölçümü yapılmaktadır. Glikoz reaktöründeki çözünmüş KOİ, glikozun çözünmüş bir bileşik olması ve başlangıçta inert bileşen içermemesi nedeniyle yalnızca S_{PG} düzeyindedir.

Y_{SP} atıksu $\approx Y_{SP}$ glikoz kabulünden yola çıkarak glikoz reaktöründeki dönüşüm oranı atıksu için de kabul edilmekte ve 2.19 denklemi yazılmaktadır:

$$Y_{SP} = S_{PG} / S_{G0} \quad (2.19)$$

$$S_T = S_P + S_I \quad (2.20)$$

$$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I \quad (2.21)$$

Denklemler 2.21'de ($Y_{SP} S_{S0}$) ifadesi başlangıçtaki kolay ayrışabilir KOİ'nin Y_{SP} kadarının çözünmüş inert metabolik ürünlere (S_P) dönüşümünü göstermektedir.

S_{G0} glikozun başlangıçtaki KOİ değerini, S_T çözünmüş KOİ'yi, S_I ise biyolojik arıtmadan hiçbir değişikliğe uğramadan çıkan çözünmüş inert KOİ'yi ifade etmektedir (Germirli ve diğ., 1993a).

2.3.2. Tekstil Endüstrisinde İnert KOİ Bileşenleri

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular yüksek organik madde içeriği ve boyaların yapılarına bağlı renk problemleri dahil, proseste kullanılan yüzey aktif maddeleri ve tekstil yardımcılara kadar çok farklı kirleticiler içermektedir (Grau, 1991). Tekstil endüstrisi atıksularına genel olarak biyolojik arıtma uygulanmaktadır; ancak kullanılan kimyasalların ve yardımcı kimyasalların yapıları nedeniyle biyolojik arıtmadan girdiği gibi çıkan inert KOİ bileşenlerine biyolojik arıtmada dikkat edilmektedir. Tekstil endüstrisi ham atıksularının KOİ bileşenleri Tablo 2.6’da verilmektedir.

Tablo 2.6 değerlendirilecek olursa; tekstil endüstrisi atıksularının toplam KOİ (C_{TI}) değerleri 955-2400 mg/l arasında ve toplam çözünmüş KOİ (S_{TI}) değerleri ise 675-1900 mg/l arasındadır. Çözünmüş yapıda inert KOİ (S_{II}) değerleri 100 mg/l’den 415 mg/l’ye kadar değişkenlik göstermektedir. Zorunlu deşarj sınırlandırmaları gerekli olduğunda bu özellik önemli olmaktadır (Orhon ve diğ., 2003).

2.4. Toksisite Testi

Doğal su ortamlarına deşarj edilen atıksular genellikle pek çok organik ve inorganik maddenin karışımından oluşurlar. Bu maddelerin birbirleriyle etkileşimleri ve ortak etkileri söz konusu olduğunda, organizmalar üzerine etkilerinin yalnız kimyasal analizler ile ortaya konmasının olanaksız olduğu açıktır. Etki söz konusu olduğunda mutlaka bir organizmadan bahsetmek gereklidir. Binlerce organizmanın varlığı da göz önüne alındığında toksisite test metodlarının uygulamalarındaki standart metod arayışların en zorlu kısmı biyoindikatör organizmaların belirlenmesi olmuştur. Bu nedenledir ki toksisite testlerinde kullanılan organizmalar oldukça çeşitlidir. Bu amaç için fitoplankton, zooplankton, midye ve balıklar yoğun olarak kullanılmaktadır. Fitoplanktonlar doğal su ortamlarında birincil üretimin ilk basamağı olmaları, kolaylıkla bulunabilmeleri ve laboratuvar şartlarında kısa sürede üretilibilmeleri bakımından diğer organizmalara göre bir avantaj sağlar (Okay, 2005).

Tablo 2.6: Tekstil Endüstrisi Ham Atıksularının KOİ Bileşenleri (Orhon ve diğ., 2003).

KOİ Bileşenleri							Kaynak
Atıksuyun cinsi	C _{T1} mg/l	S _{T1} mg/l	S _{I1} mg/l	S _{II} / C _{T1} %	X _{I1} mg/l	X _{II} / C _{T1} %	
A1 ^b	1,910	1,570	240	13	*		Orhon ve diğ., 2001a
A2 ^b	1,940	1,650	100	5	*		Orhon ve diğ., 2001a
A3 ^b	2,400	1,700	100	4	*		Germirli-Babuna ve diğ., 1998a
B1	2,300	1,900	170	7	35	2	Germirli-Babuna ve diğ., 1999
B2	955	675	320	34	-		Dogruek ve diğ., 2000
B3	1,980	1,210	289	15	62	3	Orhon ve diğ., 2001b
B4	1,180	890	247	21	63	5	Orhon ve diğ., 2000a
B6	2,100	1,558	317	15	25	1	Germirli-Babuna ve diğ., 1998a
B8	1,470	1,165	260	18	17	1	Germirli-Babuna ve diğ., 1998a
C1	2,400	1,690	250	10	112	5	Germirli-Babuna ve diğ., 1998a
D	1,985	1,485	415	21	110	6	Orhon ve diğ., 2000b
E	1,445	1,320	147	10	-		Orhon ve diğ., 2000b
Organize Sanayi Bölgesi ^a	932	580	20	2	*		Orhon ve diğ. 1999
Evsel Atıksu	450	155	18	4	45	10	Orhon ve diğ. 1997

- : Ölçülemedi

* : İhmal edilebilir

^aTekstil tesislerinde baskın

^b6 saatlik çökelmeden sonra

Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde fitoplanktonlar ile yapılan toksisite testlerinin saf kimyasallara (Readman ve diğ., 2004; Weiner ve diğ., 2004; Okay ve Gaines, 1996), kimyasal karışımlarına (Smith, 1998; Jak ve diğ., 1996) ve çeşitli karakterdeki endüstriyel atıksulara (Hernando ve diğ., 2005; Okay ve diğ., 1996) uygulandığı bilinmektedir.

Bir kirleticinin bir organizma üzerinde bırakacağı etkinin seviyesi ortamın özelliklerine, kirleticiye (cinsine/miktarına) ve özellikle organizmaya bağlı olarak değişir. Toksisite testinde kullanılan organizmalar biyoindikatör organizmalar olarak adlandırılır. Biyoindikatör organizmaların besin zincirinde önemli bir yeri olmalı, kirleticiye verdiği tepkiler ölçülebilmelidir ve bu organizmalar sıkça bulunabilmeli, ortamdaki değişikliklere duyarlı olmalıdır.

Özetlemek gerekirse “biyoindikatör organizmalar”:

1. Ekolojik olarak önemli bir grubun temsilcisi olmalı
2. İnsana kadar uzanan besin zincirinde bir yere sahip olmalı
3. Kolay elde edilmeli, laboratuvar testlerine uygun olmalı, genetik olarak sağlam olmalı ve
4. Organizmanın fizyolojisi, genetik yapısı ve doğal ortamlardaki rolleri hakkında yeterince bilgiye sahip olunmalıdır.

Toksisite testleri, biyoindikatör organizmalar kullanılarak laboratuvar, kontrollü ortamda gerçekleştirilir (Okay, 2005).

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Analitik Metotlar

Deneysel çalışmada incelenen KOİ dışındaki tüm konvansiyonel parametre analizleri Standart Metotlar (1998)'a göre yapılmıştır. KOİ parametresi ise ISO 6060 (1996)'da tanımlanan titrimetrik metot kullanılarak ölçülmüştür. pH parametresinin ölçümünde Thermo Orion Model 520 A+ kullanılmıştır.

3.2. Sentetik Olarak Hazırlanan Naftalen Sülfonik Asit Örneği

Kullanılan örneğin Ürün Güvenlik Bilgi Formunda belirtilen özellikleri aşağıdaki gibidir:

Sudaki çözünürlüğü : 100g/l (20°C'de)

Akut oral toksisite : 4000 mg/kg

Balık toksisitesi : 10 mg/l'nin üstünde

Atıksu bakterilerinin aktivitesinde inhibisyon : 1000 mg/l'de inhibisyon etkisi yok.

Atıksu içindeki konsantrasyonlarında ağır metal içermez.

Ötrofikasyona neden olabilecek azot içermez.

Fosfat ve organofosfor bileşikleri içermez.

3.2.1. Naftalen Sülfonik Asit Örneğinin Sentetik Olarak Hazırlanması

Naftalen sülfonik asit proseste; yün, pamuk, ipek gibi doğal kumaşların boyamasında kullanılan reaktif boyamalarda 9.5-11 pH değerlerinde 1 g/l konsantrasyonunda; poliester elyafın boyanmasında kullanılan dispers boyamalarda 4.5-5.5 pH değerlerinde ve 1-2 g/l konsantrasyonlarında uygulanmaktadır. Bu çalışmada ise; naftalen sülfonik asidin ilave edildiği tekstil banyosunu simüle etmek amacıyla 1.5 g/l konsantrasyonda hazırlanan örnekler kullanılmıştır.

3.3. Deney Düzenegi

3.3.1. İnert KOİ Deney Düzenegi

Giriş akımındaki biyolojik arıtmadan hiçbir değişikliğe uğramadan çıkan çözünmüş inert KOİ'yi hesaplamak için başlangıç toplam KOİ değeri 1180 mg/l olacak şekilde sentetik olarak hazırlanan örnek ile ($C_{T0} = S_{T0}$) yine aynı KOİ değerine sahip glikoz için iki adet kesikli aerobik reaktör kurulmuştur. Mikroorganizmaların yaşamlarını sürdürebilmeleri için ortam pH'sı 6.5-7.5 arasında ayarlanmıştır. Tam karışımları sağlanan her iki reaktöre doldur-boşalt bir sistemde F/M oranı 0.8, mikroorganizma konsantrasyonu 1000 mg/l olarak kurulmuş ve % 50 sentetik olarak hazırlanmış örneğe - % 50 glikoza akline edilmiş aktif çamurdan alınan çamur, başlangıç biyokütle konsantrasyonu 10-50 mg/l olacak şekilde ilave edilmiştir. Mikroorganizmaların nütriyent ihtiyacı A ve B olarak belirtilen çözeltilerden C/N/P oranı dikkate alınarak eklenmiştir. Olası nitrifikasyonu engellemek için niftirikasyon inhibitörü ilave edilmiş ve gerekli oksijen ihtiyaçları sisteme hava verilerek sağlanmıştır. Reaktörlerde zamana karşı izlenen KOİ değişimleri sabit noktaya ulaşıncaya kadar gözlenmiş ve sabit KOİ değerleri sağlanınca deney sona erdirilmiştir.

Kullanılan çözelti A ve B'nin kimyasal madde içerikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Çözelti A ve B'nin Kimyasal Madde İçerikleri

Çözelti A		Çözelti B	
Kimyasal	g/l	Kimyasal	g/l
K ₂ HPO ₄	320	MgSO ₄ .7H ₂ O	15.0
KH ₂ PO ₄	160	FeSO ₄ .7H ₂ O	0.5
NH ₄ Cl	120	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.5
		MnSO ₄ .3H ₂ O	0.5
		CaCl ₂	2.0

Sentetik olarak hazırlanmış örnek çeşitli ozon dozları ve pH değerlerinde zamana karşı yapılan ozonlama deneyleri sonucu optimum olabilecek dört noktadan *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) saf kültürü ile yapılan toksisite testi de göz önüne alınarak seçilen -orijinal pH değerinde, 5325 mg O₃/saat ozon dozunda, 30 dakika ozon ile ön ozonlama yapılan- ve başlangıç toplam KOİ değeri 500 mg/l olarak bulunan ozonlanmış örnek ile yine aynı KOİ değerine sahip glikoz için iki adet kesikli aerobik reaktör daha kurulmuştur. Tam karışımları sağlanan reaktörlere doldur-boşalt bir sistemde F/M oranı 0.6, mikroorganizma konsantrasyonu 700 mg/l

olarak kurulmuş ve % 50 ozonlanmış örneğe - % 50 glikoza aklime edilmiş aktif çamur, başlangıç biyokütle konsantrasyonları 10-50 mg/l olacak şekilde ilave edilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış örnek için yapılan inert KOİ deneyinde olduğu gibi mikroorganizmaların nütriyent ihtiyaçları çözelti A ve B olarak belirtilen çözeltilerden C/N/P oranı dikkate alınarak eklenmiştir. Olası nitrifikasyonu engellemek için nitrifikasyon inhibitörü ilave edilmiş ve gerekli oksijen ihtiyaçları sisteme hava verilerek sağlanmıştır. Reaktörlerde zamana karşı izlenen KOİ değişimleri sabit noktaya ulaşıncaya kadar gözlenmiş ve deney sona erdirilmiştir.

3.3.2. Ozonlama Deney Düzenegi

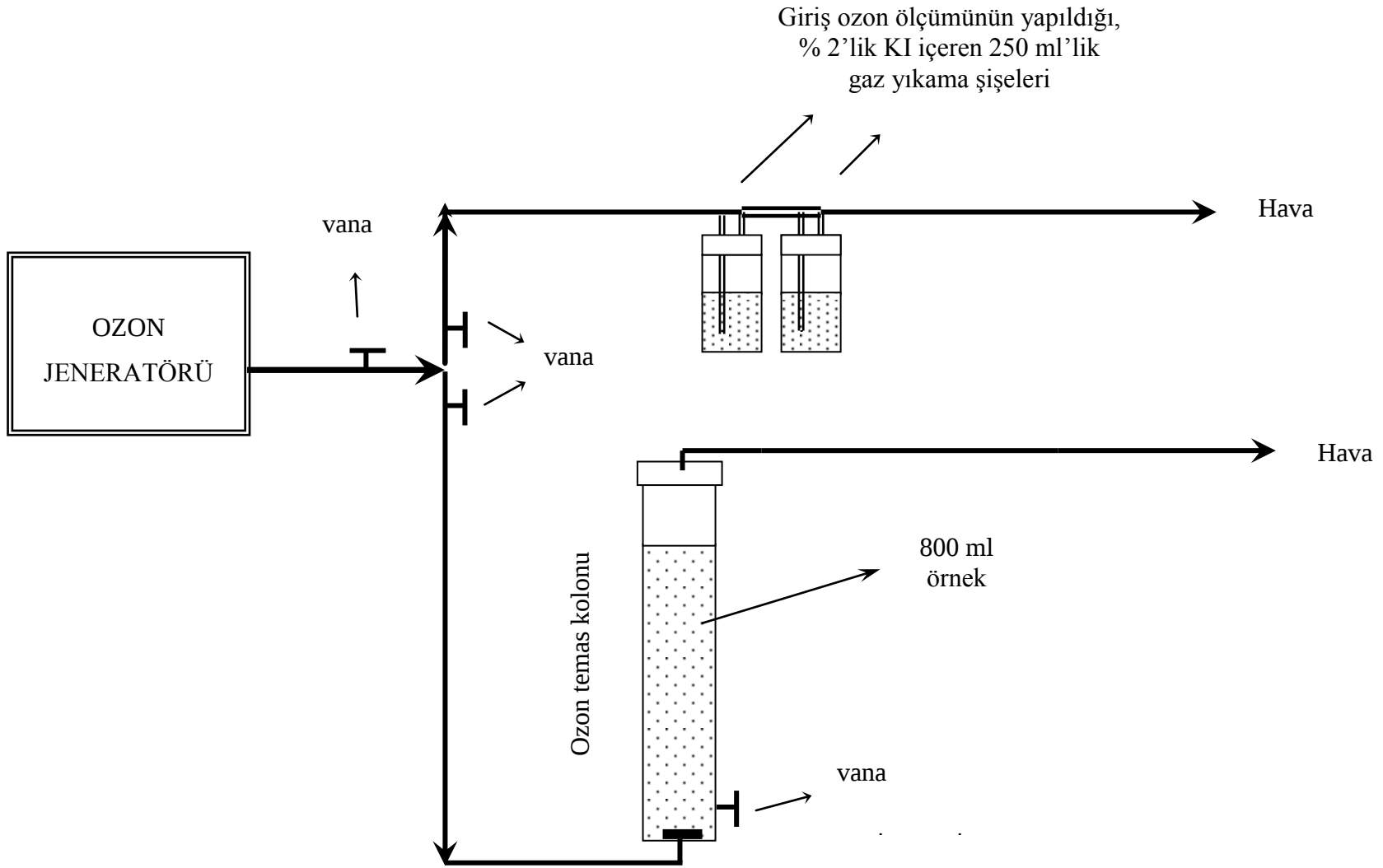
Ozonlama deneylerinde, ozon üretimi PCI GL1 ozon jeneratörü aracılığıyla ve besleme gazı olarak havanın kullanılmasıyla gerçekleştirilmiş; deneyler, etkin derinliği 23 cm olan 1 litre hacmindeki reaktöre 800 mililitre sentetik olarak hazırlanmış örnek konarak yürütülmüştür. Ozon difüzyonu, yukarı akış difüzyonu şeklinde uygulanmış; bu yöntem uyarınca ozon gazı, sinterlenmiş cam levha difüzörün yardımıyla reaktör tabanına iletilmiştir. % 2 KI çözeltisi içeren iki adet gaz yıkama şişesi ozon akısının belirlenebilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Optimum pH değeri, ozon dozu ve ozonlama süresinin belirlenmesi için örnekler 5 ve 11 pH değerlerinde 1200 mgO₃/saat ve 2400 mgO₃/saat ozon dozlarında, orijinal pH değeri ve pH 12'de 5325 mgO₃/saat ozon dozlarında ozonlanmıştır. Başlangıç anı ile 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika süreyle ozonlama sonrası alınan örneklerin KOİ değerleri hesaplanmıştır.

Ozonlama deney düzenegi Şekil 3.1'de şematik olarak verilmiştir.

3.3.3. Toksisite Deney Düzenegi

Toksisite testi prensibi US EPA'nın (Environmental Protection Agency), kesikli sistem mikroalg deneyleri için belirlediği standart yönteme dayanarak yapılmıştır (Miller ve diğ., 1978). 250 ml'lik erlenlerde gerçekleştirilen deneylerde orijinal pH değerinde, 30 ve 60 dakika, 5325 mgO₃/saat ozon dozunda ve pH 12'de, 30 ve 60 dakika, 5325 mgO₃/saat ozon dozunda ozonlanmış örnekler ile sentetik olarak hazırlanmış örnek 500 ml hacimde alınarak içlerine 13 g/l olacak şekilde NaCl ilave edilmiştir. NaCl eklenmesinin amacı *Phaeodactylum tricornutum*'un bir deniz mikroalgi olması nedeniyle (Okay, 1996a). Örnekler % 1, 5, 10, 25, 50, 75, 90'lık



Şekil 3.1: Ozonlama Deney Düzeneği

oranlarda seyreltilmiştir. Seyreltme suyu olarak 0.45 µm (Milipore) membran filtre kağıtlarından süzölmüş temiz deniz suyu kullanılmıştır. Erlenlere 10.000 adet/ml olacak şekilde *Phaeodactylum tricornutum* mikroalgi ve alg üremesi için litreye 1 ml olacak şekilde f/2 besi ortamı (Guillard ve diğ., 1972) eklenmiştir. Besi ortamının içeriği Tablo 3.2’de verilmiştir.

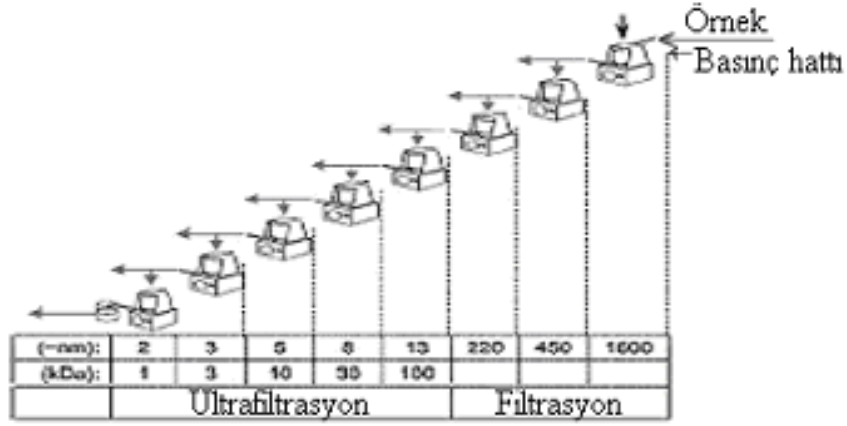
Tablo 3.2: f/2 Besi Ortamı (Guillard ve diğ., 1972)

Çözelti No	Madde	Konsantrasyon (g/l)
1	NaNO ₃	75.0
2	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	5.0
3	Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	12.9
4	CuSO ₄ .5H ₂ O	0.005
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.011
	CoCl ₂ .6H ₂ O	0.005
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.090
5	FeCl ₃ .6H ₂ O	0.909

Hazırlanan deney setleri floresans lambalar (3500-4000 lux) altında fitoplaktonlar ile birlikte inkübe edilmiş, günde 2 kere karıştırılmış ve fitoplankton artışı Beckman Z2 marka Coulter Counter (parçacık sayıcı) da hücre sayımı ile 7 gün süre ile izlenmiştir.

3.3.4. Moleküler Ağırlık Kesim Boyut Dağılımı Deney Düzenegi

Ozonlamanın çeşitli moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ değerlerinin dağılımları üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla gerçekleştirilen tüm filtrasyon/ultrafiltrasyon deneyleri pozitif basınç altında (inert N₂ gazı ile) 400 ml hacim kapasitesi ile sürekli karışan hücrede yürütölmüştür. Sentetik olarak hazırlanmış örnek ve optimum şartlarda ozonlanmış örnek 1200-1600 nm (Milipore AP40, cam yünü), 450 nm (Durapore® HV, PVDF), ve 220 nm (Durapore® GV, PVDF) gözenek boyutlu (çaplı) konvansiyonel filtreler aracılığıyla sıralı olarak filtrelenmişlerdir. Filtrasyon/ultrafiltrasyon deneyleri sırasında 220 nm membran filtreden geçirilen örnek 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa ve 1 kDa moleküler ağırlık kesim boyutu olan ultrafiltrasyon membranlarından sırasıyla filtrelenmiştir. Deney sırasında 1200-1600 nm, 450 nm ve 220 nm gözenek boyutlu konvansiyonel filtrelele 0.35 atm, 100 kDa’luk ultrafiltrasyon membran disklerine 0.7 atm, diğlerlerine ise 3.7 atm basınç uygulanmıştır. Şekil 3.2’de filtrasyon/ultrafiltrasyon prosesinin şematik görüntüsü verilmiştir (Dülekürgen ve diğ., 2006).



Şekil 3.2 : Moleküler Ağırlık Kesim Boyut Dağılımı Deney Düzeneği
(Dülekürgün ve diğ., 2006)

3.4. Deney Planı

Tekstil endüstrisi terbiye işlemlerinde yardımcı madde olarak kullanılan naftalen sülfonik asit içeren örneğin arıtılabilirliğinin incelenmesi konvansiyonel karakterizasyonu çıkarıldıktan sonra aşağıdaki adımlar doğrultusunda yapılmıştır:

1. Sentetik olarak hazırlanan örneğin inert KOİ'si belirlenmiştir.
2. İnert KOİ değerinin yüksek çıkması nedeniyle biyolojik arıtma öncesi kimyasal ön arıtılabilirlik amacıyla ozonlama uygulanmıştır.
3. Ön ozonlama için zaman bağlı olarak farklı pH değerleri/sabit ozon dozu ve sabit pH değeri/farklı ozon dozlarında çalışmalar yapılmış ve dört tane optimum olabilecek nokta elde edilmiştir.
4. Ozonlama ile belirlenen optimum olabilecek bu dört noktadan alınan örnekler ve sentetik olarak hazırlanan örneğin üzerinde *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) saf kültürü ile toksisite testleri yapılmıştır.
5. Toksisite testleri sonucu bir noktaya karar verilmiş, bu noktada elde edilen örnek için inert KOİ deneyi yapılmış ve sonuçlar biyolojik arıtılabilirlik açısından sentetik olarak hazırlanan örnek için bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır.
6. Sentetik olarak hazırlanan örneğin çeşitli moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ değerlerinin dağılımları saptanmıştır.
7. Optimum pH değeri ve optimum ozon dozu kullanılarak optimum sürede ozonlanmış örneğin çeşitli moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ dağılımları

saptanmış ve elde edilen bulgularla 6. adımda ortaya koyulan veriler karşılaştırılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRME

4.1. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Konvansiyonel Karakterizasyonu

1.5 g/l naftalen sülfonik asit çözündürülerek hazırlanan örneğin konvansiyonel karakterizasyonu Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Konvansiyonel Karakterizasyonu

Parametre	Sentetik Olarak Hazırlanan Örneklerde Ölçülen Değerler
Toplam KOİ (mg/l)	1150±50
Süzülmüş KOİ (mg/l)	1150±50
BOİ ₅ (mg/l)	10
Cl ⁻ (mg/l)	0.8
Toplam Fosfor (mg/l)	0.85
pH	5.5-6.0

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi sentetik olarak hazırlanmış örnek tamamen çözünmüş nitelikte olup KOİ değeri 1150 mg/l iken BOİ₅ konsantrasyonu çok düşüktür.

BOİ₅/KOİ oranı ne kadar düşükse atıksu o kadar zor ayrışabilir özelliktedir. Atıksuyun BOİ₅/KOİ oranının 0.4’ü geçmesi durumunda biyolojik olarak arıtılabilir olduğu kabul edilmektedir (Chamarro ve diğ., 2001). Sentetik olarak hazırlanan örneğin BOİ₅/KOİ oranı 0.008-0.009 olduğundan örnek biyolojik arıtmaya karşı oldukça dirençli olarak nitelendirilmektedir. Ancak bu durumun inert KOİ deneyleri ile saptanması daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

4.2. Sentetik Olarak Hazırlanan Örneğin İnert KOİ Bileşeni

Sentetik olarak hazırlanan örneğin karakterizasyonu yapılarak BOİ₅ konsantrasyonunun düşük olduğu belirlenmiş ve inert KOİ içeriğinin incelenmesi gerekli görülmüştür. Tablo 4.2’de sentetik olarak hazırlanan örneğin ve glikoz içeren

örneğin başlangıç KOİ değeri, son KOİ değerleri ve reaktörlerde zamana karşı izlenen KOİ değişimleri sabit noktaya ulaşana kadar gözlenen süre verilmiştir.

Tablo 4.2: Sentetik Olarak Hazırlanan Örneğin İnert KOİ Deneyi Sonuçları

	Sentetik Olarak Hazırlanan Örnek Reaktörü	Glikoz Reaktörü
Başlangıç KOİ değeri mg/l	1180±15	1180±10
Son KOİ değeri mg/l	1034±10	52±5
Süre gün	56	56

56 gün süreyle izlenen ve başlangıç KOİ'si 1180 mg/l ölçülen sentetik olarak hazırlanan örneğin 56 gün sonunda KOİ'si ancak 1034 mg/l'ye kadar inebilmiştir. Glikoz reaktörü başlangıç KOİ'si sentetik olarak hazırlanan örneğin KOİ'si ile aynı olacak şekilde ayarlanmış ve son KOİ değeri 52 mg/l olarak ölçülmüştür.

Sentetik olarak hazırlanan örneklerle yürütülen inert KOİ deneyinin değerlendirilmesi Tablo 4.3'te verilmektedir.

Tablo 4.3. Sentetik Olarak Hazırlanan Örneğin İnert KOİ'sinin Değerlendirilmesi

Parametre	Değerlendirme
$S_{T0} = S_{S0} + S_I$	1180
$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I$	1034
S_{G0}	1180
S_{PG}	52
$Y_{SP} = S_{PG} / S_{G0}$	0.044
S_{S0}	153
S_I	1027
% S_I	87

Tablo 4.3'te sentetik olarak hazırlanan örneğin başlangıç KOİ değerinin ($C_{T0} = S_{T0}$) 1180 mg/l olduğu görülmektedir. Bu değer 56 gün sonunda 1034 mg/l'ye inmiştir. Y_{SP} ; ayrışabilir kısmın inert metabolik ürünlere dönüşüm oranıdır. Ayrışabilir KOİ'nin mikroorganizmalarca tüketilmesi sonucu 7 mg/l metabolik ürün oluşacaktır. İnert kısımdan gelen 1027 mg/l ve metabolik ürün olan 7 mg/l yani 1034 mg/l KOİ biyolojik arıtma sisteminden değişikliğe uğramadan çıkacak ve deşarj sonucu alıcı ortamı etkileyecektir.

Sentetik olarak hazırlanan örneğin yüksek inert içermesi ve biyolojik arıtmada bu inert kısmın giderilemeden kalması kimyasal ön arıtma ihtiyacının bir göstergesidir. Bu nedenle ön arıtma olarak ozonlama yapılmıştır.

4.3. Ozon ile Ön Arıtılabilirlik

Biyolojik ayrışabilirliğin iyileştirilmesi için yapılması uygun görülen ön ozonlama deneylerinde optimum noktaları bulabilmek amacıyla süreye bağlı olarak ozon dozu ve pH'ın etkisinin belirlenmesi düşünülmüştür. Bu amaçla; ozon dozunun sabit tutulup pH'ın değiştirildiği ve pH değerinin sabit tutulup ozon dozunun değiştirildiği bir yol izlenmiştir. pH 5 için 1200 mgO₃/saat ve 2400 mgO₃/saat ozon dozlarında, pH 11 için 1200 mgO₃/saat ve 2400 mgO₃/saat ozon dozlarında ve son olarak da sentetik olarak hazırlanmış örneğin orijinal pH değeri ile pH 12 için 5325 mgO₃/saat ozon dozunda ozonlama yapılmıştır. 0., 5., 10., 20., 30., 40., 50. ve 60. dakikalarda alınan örneklerle KOİ değişimleri takip edilerek bu ozon dozları ve pH değerlerinin süre ile ilişkisi gözlenmiştir.

Tablo 4.4'te pH 5'te 1200 mgO₃/saat ozon dozunda yapılan çalışma sonucu elde edilen değerler verilmektedir.

Tablo 4.4: pH 5'te 1200 mgO₃/saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler

zaman dak.	KOİ mg/l	% KOİ Giderimi	Uygulanan Ozon Dozu mgO ₃ /dak.	% KOİ giderimi/mgO ₃
0	1101	0	0	0
5	1083	2	100	0,016
10	1051	5	200	0,0225
20	1019	7	400	0,0185
30	1013	8	600	0,0133
40	1005	9	800	0,0109
50	1005	9	1000	0,0087
60	942	14	1200	0,0117

Tablo 4.4'te görüldüğü gibi KOİ giderimi çok düşüktür. Zamanla artan KOİ gideriminin uygulanan ozon dozunun en yüksek olduğu 60. dakika sonunda bile sadece % 14'lük bir orana ulaşması yeterli görülmemiştir. Bu nedenle pH değeri sabit tutularak ozon dozu artırılıp, ozon dozunun pH 5 için etkisi araştırılmaya devam

edilmiştir. Tablo 4.5'te pH 5'te 2400 mgO₃/saat ozon dozundaki çalışma sonuçları sunulmuştur.

Tablo 4.5: pH 5'te 2400 mgO₃/saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler

zaman dak.	KOİ mg/l	% KOİ Giderimi	Uygulanan Ozon Dozu mgO ₃ /dak.	% KOİ giderimi/mgO ₃
0	1109	0	0	0
5	1092	2	200	0,0075
10	1075	3	400	0,0078
20	1066	4	800	0,0050
30	1041	6	1200	0,0051
40	1015	9	1600	0,0053
50	972	12	2000	0,0062
60	942	15	2400	0,0063

Tablo 4.5'te pH değeri sabit tutularak ozon dozu iki katına çıkarıldığında 60 dakika boyunca ozonlama ile % 15'lik bir KOİ giderimine ulaşılmıştır. Böylece pH 5 için 1200 ve 2400 mgO₃/saat ozon dozlarının etkisinin yetersiz olduğu görülmüş ve çalışmaya devam edilmiştir.

1200 ve 2400 mgO₃/saat ozon dozlarındaki KOİ giderimine yüksek pH'ın etkisini görmek için pH 11 değeri seçilmiştir. pH 11'de 1200 mgO₃/saat ozon dozunda 60 dakika boyunca KOİ giderimi incelendiğinde zamana karşı herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak 1200 mgO₃/saat ozon dozunun pH 5 ve pH 11 için yetersiz olduğu düşünülmüş ve pH 11 için 2400 mgO₃/saat ozon dozunun uygulanmasına karar verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da gösterilmektedir.

Tablo 4.6'da ozon dozunun 2 katına çıkarılması ile 60 dakika sonunda % 23'lük bir KOİ gideriminin sağlandığı görülmektedir. Ozon dozunun iki katına çıkarılması ile pH 11'de 2400 mgO₃/saat ozon dozu uygulaması için ulaşılan sonucun yetersiz olduğuna karar verilmiştir. Bu durum uygulanan ozon dozunun artırılmasını gerekli kılmış ve 5325 mgO₃/saat olarak seçilen ozon dozunda sentetik olarak hazırlanmış örnek orijinal pH değerinde ozonlanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.6: pH 11’de 2400 mgO₃/saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler

zaman dak.	KOİ mg/l	% KOİ Giderimi	Uygulanan Ozon Dozu mgO ₃ /dak.	% KOİ giderimi/mgO ₃
0	1142	0	0	0
5	1142	0	200	0
10	1101	4	400	0,009
20	1066	7	800	0,0084
30	1032	10	1200	0,0080
40	977	14	1600	0,0090
50	949	17	2000	0,0085
60	881	23	2400	0,0095

Tablo 4.7: Orijinal pH değerinde 5325mgO₃/saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler

zaman dak.	KOİ mg/l	BOİ ₅ mg/l	BOİ ₅ /KOİ	% KOİ Giderimi	Uygulanan Ozon Dozu mgO ₃ /dak.	% KOİ giderimi/mgO ₃
0	1147	12	< 0,1	0	0	0
5	960	27	< 0,1	16	444	0,037
10	827	42	< 0,1	28	888	0,031
20	640	32	< 0,1	44	1775	0,025
30	480	64	0,13	58	2663	0,022
40	400	77	0,19	65	3550	0,018
50	293	78	0,27	74	4438	0,017
60	267	70	0,27	77	5325	0,014

Tablo 4.7’de verildiği gibi orijinal pH değerinde, 5325 mgO₃/saate kadar artırılan ozon dozu ile % 77’lik bir KOİ giderimine ulaşılmıştır. Ayrıca biyolojik arıtılabilirliğin bir göstergesi olan BOİ₅/KOİ parametresi incelendiğinde bu oranın 60 dakika boyunca giderek iyileştiği görülmüştür. 5325 mgO₃/saat ozon dozunda yüksek pH’ın etkisinin incelenmesine karar verilmiş ve uygulanacak pH değeri 12 olarak seçilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde elde edilen sonuçlar Tablo 4.8’de verilmektedir.

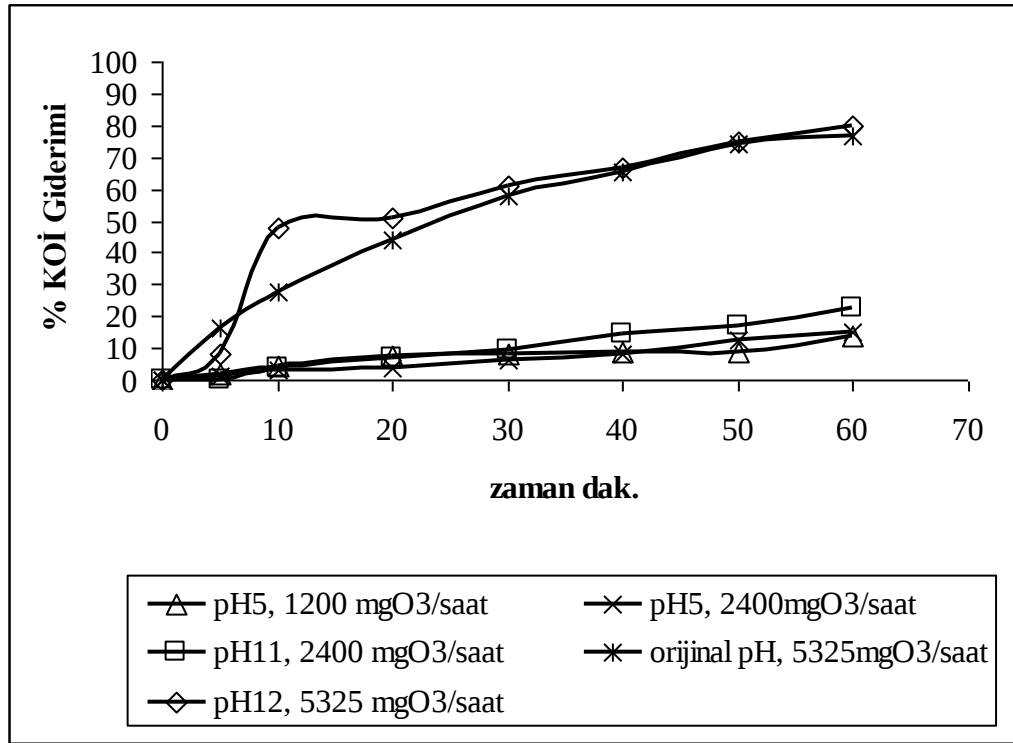
Tablo 4.8: pH 12’de 5325 mgO₃/saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler

zaman dak.	KOİ mg/l	BOİ ₅ mg/l	BOİ ₅ /KOİ	% KOİ Giderimi	Uygulanan Ozon Dozu mg	% KOİ giderimi/mgO ₃
0	1137	10	< 0,1	0	0	0
5	1046	20	< 0,1	8	444	0,018
10	591	47	< 0,1	48	888	0,054
20	561	55	0,10	51	1775	0,029
30	440	55	0,12	61	2663	0,023
40	379	45	0,12	67	3550	0,019
50	288	70	0,24	75	4438	0,017
60	227	67	0,30	80	5325	0,015

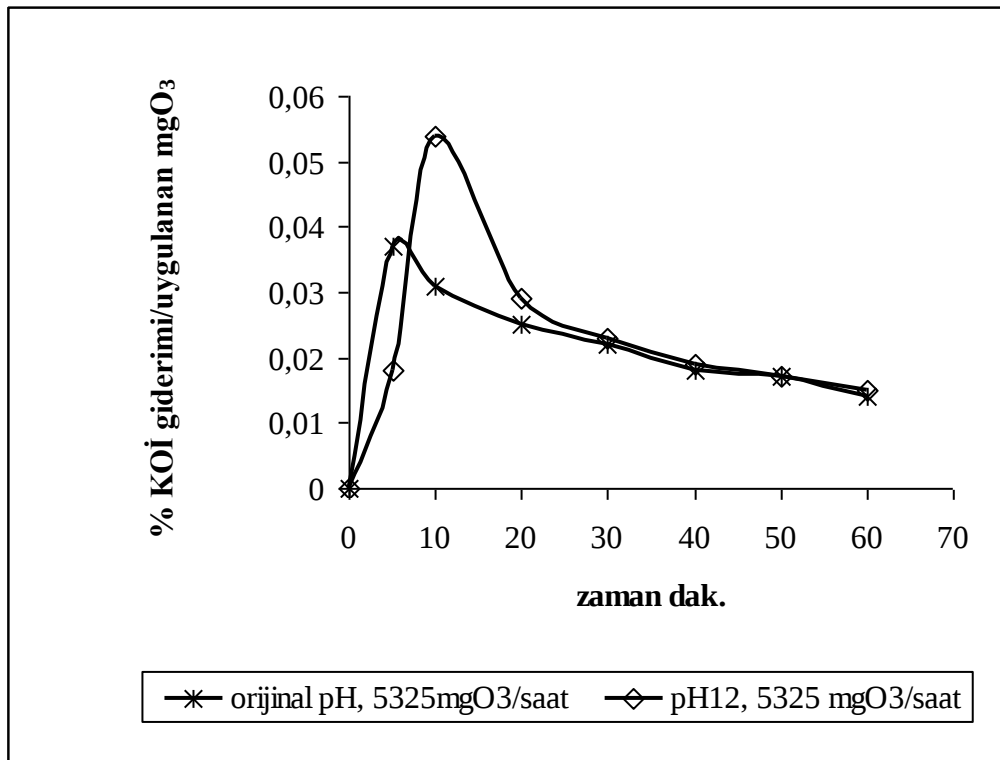
Tablo 4.7 ve Tablo 4.8 birlikte incelendiğinde pH 12’de 5325 mgO₃/saat ozon dozunda elde edilen sonuçların, orijinal pH’ta 5325 mgO₃/saat ozon dozunda elde edilen sonuçlarla benzerlik gösterdiği; ozonlamanın BOİ₅/KOİ oranının artırdığı ve KOİ gideriminde % 80’e ulaşıldığı görülmektedir.

pH 5 ve 11’de 1200 mgO₃/saat ozon dozları; pH 5 ve 11’de 2400 mgO₃/saat ozon dozları ve orijinal pH’ta ve pH 12’de 5325 mgO₃/saat ozon dozunda elde edilen sonuçlar incelendiğinde orijinal pH’ta ve pH 12’de 5325 mgO₃/saat ozon dozunda en iyi giderimin sağladığı görülmektedir.

Şekil 4.1; 1200 mgO₃/saat ozon dozunda pH 5 için, 2400 mgO₃/saat ozon dozunda pH 5 ve pH 11 için, 5325 mgO₃/saat ozon dozunda orijinal pH ve pH 12 için elde edilen % KOİ giderimlerini göstermektedir. Şekil 4.1’de yüksek ozon dozunun % KOİ giderimini artırdığı görülmektedir. Bu nedenle 5325 mgO₃/saat ozon dozu optimum ozon dozu olarak seçilmiştir. 5325 mgO₃/saat ozon dozunda optimum pH ve süre seçimi için BOİ₅/KOİ oranı, % KOİ giderimi ve % KOİ giderimi/uygulanan mgO₃ değerleri dikkate alınmıştır. 5325 mgO₃/saat ozon dozunda orijinal pH’ta ve pH 12’de ozonlanmış örnekler için zamana karşı uygulanan mg ozon dozu başına % KOİ giderimi Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Uygulanan ozon dozları ve pH değerlerinde zamana karşı % KOİ giderimleri



Şekil 4.2: Orijinal pH'ta ve pH 12'de 5325 mgO₃/saat Ozon Dozunda Ozonlanmış Örnekler için Zamana Karşı % KOİ Giderimi/Uygulanan mgO₃

Şekil 4.2 incelendiğinde 5325 mgO₃/saat ozon dozunda orijinal pH'ta ve pH 12'de ozonlanan örnekler için uygulanan mg ozon dozuna karşılık % KOİ giderimi 30 dakikadan sonra benzerlik göstermektedir.

Orijinal pH'ta 5325 mgO₃/saat ozon dozu için 30 dakikada %58'lik KOİ giderimine ulaşıldığı, BOİ₅/KOİ oranının 0.1'den büyük olduğu ve biyolojik ayrışabilirliğinin iyileştiği görülmüştür. Ayrıca bu noktadan sonra KOİ giderim hızının azalması ile artan sürenin, uygulanan ozon dozunun ve dolayısıyla maliyetin artacağı düşünüldüğü için 30 dakikanın seçilmesine karar verilmiştir.

pH 12'de 5325 mgO₃/saat ozon dozunda ozonlanan örnek incelenecek olursa; 10. dakikada uygulanan mgO₃ dozu başına % KOİ giderimi maksimum iken biyolojik arıtılabilirliğin bir göstergesi olan BOİ₅/KOİ oranı 0.1'den düşük olduğu için bu nokta seçilmemiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi 5325 mgO₃/saat ozon dozunda pH 12'de 10 ile 20 dakika arasında % KOİ giderimi yok denecek kadar azdır. 20 ile 30. dakikalar arasındaki % KOİ giderimi ise orijinal pH'ta daha belirgindir. Ayrıca orijinal pH'ta 30 dakika ozonlama süresi seçildiği için pH 12'de de 30 dakika ozonlama süresinin seçimi uygun bulunmuştur. Böylece her iki nokta için de *Phaeodactylum tricornutum* ile toksisite testleri yapılarak aynı süre boyunca ozonlanan farklı başlangıç pH'larına sahip örnekler için sonuçları karşılaştırma imkanı sağlanmıştır.

Ayrıca; ozonlama işlemi orijinal pH'ta ve pH 12'de 5325 mg ozon dozunda 60 dakika sürdüğü için ulaşılan sonuç incelenmek istenmiştir.

Sonuç olarak; 5325 mgO₃/saatte orijinal pH'ta ve pH 12'de 30. dakika ve 60. dakikada alınan örneklerin incelenmesi uygun görülmüş ve *Phaeodactylum tricornutum* ile yapılan toksisite testleri sonunda optimum sayılabilecek bu dört örneğin alıcı ortam üzerindeki etkileri de göz önüne alınarak uygun olanının seçilmesine karar verilmiştir.

4.4. *Phaeodactylum tricornutum* Mikroalgi ile Toksisite Testi

Phaeodactylum tricornutum saf kültürü ile toksisite testlerinin değerlendirilmesinde 4. ve 7. gün sonunda elde edilen değerlerle doz-cevap eğrileri çizilmiş ve değerlendirmede önem taşıyan EC₂₀ ve EC₅₀ değerleri okunarak bulunmuştur. EC₅₀ olarak ifade edilen birim; kirleticinin, canlıların % 50'sini etkileyen

konsantrasyonunu (Effect Concentration-Etki Konsantrasyonu), EC₂₀ değeri ise canlıların % 20'sini etkileyen konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Sentetik olarak hazırlanmış örnek, 5325 mgO₃/saatte orijinal pH'ta 30 dakika ve 60 dakika ozonlanmış örnekler ile pH 12'de 30 dakika ve 60 dakika ozonlanmış örneklerin *Phaeodactylum tricornutum* saf kültürü ile toksisite testleri sonucu oluşturulan doz-cevap eğrilerinden elde edilen EC değerleri değerlendirilerek bulunan sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9: *Phaeodactylum tricornutum* Saf Kültürü ile Toksisite Testlerinde Elde Edilen 4. ve 7. Gün Sonundaki EC₂₀ ve EC₅₀ Değerleri

ÖRNEK	4. GÜN		7. GÜN	
	% EC ₂₀	% EC ₅₀	% EC ₂₀	% EC ₅₀
Sentetik olarak hazırlanmış örnek	20.0-22.5	42.5-45.0	15.0-16.0	30.0-35.0
Orijinal pH'ta 5325 mgO ₃ /saat ozon dozunda 30 dakika ozonlanmış örnek	5.0-6.0	8.0-9.0	5.0-6.0	10.0-11.0
Orijinal pH'ta 5325 mgO ₃ /saat ozon dozunda 60 dakika ozonlanmış örnek	2.0-3.0	3.0-4.0	1.0-2.0	3.0-4.0
pH 12'de 5325 mgO ₃ /saat ozon dozunda 30 dakika ozonlanmış örnek	1.0-2.0	4.0-5.0	2.0-4.0	4.0-6.0
pH 12'de 5325 mgO ₃ /saat ozon dozunda 60 dakika ozonlanmış örnek	1.0-2.0	3.0-4.0	2.0-4.0	6.0-8.0

Tablo 4.9'da sunulan veriler örneklerin kontrol değerine göre rölatif olarak değerlendirilmesi sonucu oluşturulmuştur. Önceden yapılan bazı çalışmalarda alglerle yapılan toksisite testlerinin 4 günden daha uzun sürmemesi gerektiği savunulmaktadır. Walsh (1982), bunun da nedenini toksisitenin genellikle 6. ya da 7. gün kaybolduğu şeklinde açıklamaktadır. Toksisitenin kayboluşunun nedenleri ise test süresince test maddesinin çeşitli nedenlerle ortamdan uzaklaşabileceği ve artan hücre sayısı nedeniyle hücre başına düşen toksik madde konsantrasyonunun

azalacağı şeklinde yorumlanmıştır. Tablo 4.9'dan da görüldüğü gibi ozonlanmış örneklerin toksisitesinin sentetik olarak hazırlanmış örneğin toksisitesinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durumun nedenleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Orijinal madde yüksek moleküler yapılı olabilir ve bu nedenle mikroorganizma tarafından hücre içine alınımı zor olabilir. Bu durum toksik etkinin ortaya çıkmayıpına neden olabilir. Ozonlandığında ise orijinal madde düşük moleküler yapılı bileşiklere parçalanarak biyolojik olarak kullanılabilir hale gelir ve toksik etki ortaya çıkabilir (Walker, 1978).
- Toksik olmayan bazı bileşikler ozonlandığında oluşan yan ürünler orijinal maddeden daha toksik olabilir (Goi ve diğ., 2004). Ayrıca test süresince maddenin fotoliz ve/veya metabolit ürünlerinin oluşması toksisitenin artmasına neden olabilir (Okay, 2005).

Orijinal örneklerin toksik özelliklerine benzer şekilde ozonlanmış örneklerin çoğu için -sonuçlar çok belirgin şekilde farklı olmamakla birlikte- 4. gün toksisitesinin 7. gün toksisitesinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni yine orijinal madde konusunda yapılan yorumlara benzer şekilde test süresince ortamdaki maddenin fotoliz, metabolizasyon vb. nedenlerle değişimi sonucunda ortama giren ürünlerin orijinal maddeden daha toksik olabileceği şeklinde açıklanabilir. Ortama giren bu ürünlerin konsantrasyonları test sürecince artmış olabilir, ancak bu ölçümler yapılmadığı için kesin olarak nedeni belirlemek mümkün değildir. Orijinal pH'ta ve pH 12'de, 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 ve 60 dakika ozonlanmış naftalen sülfonik asit örneklerinin toksisite sonuçları incelendiğinde orijinal pH'ta 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 dakika ozonlanmış örneğin diğer örneklerden daha az toksik olduğu bulunmuş ve bu nedenle söz konusu örnek seçilmiştir.

Alıcı ortam şartları da düşünülerek seçilen orijinal pH'ta 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 dakika ozonlanmış örneğin inert KOİ'sine bakılarak ozonlamanın biyolojik arıtma üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

4.5. Ozonlanmış Örneğin İnert KOİ Bileşeni

İnert KOİ içeriği yüksek olarak bulunan sentetik olarak hazırlanmış örneğe süreye bağlı olarak farklı pH değerleri/sabit ozon dozu ve sabit pH değeri/farklı ozon dozlarında ozonlama uygulanmış ve *Phaeodactylum tricornutum* saf kültürü ile

yapılan toksisite testi tarafından da desteklenen bir nokta bulunmuştur. Bu noktada yapılan ozonlamanın sentetik olarak hazırlanmış örneğin inert KOİ içeriğini nasıl değiştirdiğini görmek için ozonlanmış örneğin inert KOİ bileşenleri incelenmiştir. Tablo 4.10’da ozonlanmış örneğin başlangıç ve son KOİ değerleri ile takip edilen süre verilmiştir.

Tablo 4.10: Ozonlanmış Örnek için İnert KOİ Deneyi Sonuçları

	Ozonlanmış Örnek Reaktörü	Glikoz Reaktörü
Başlangıç KOİ değeri mg/l	500±10	500±5
Son KOİ değeri mg/l	307±5	35±2
Süre gün	56	56

Tablo 4.10; başlangıç KOİ’si 500 mg/l, giderek azalan KOİ değerlerinin sabitlendiği süre ortalama 56 gün ve son KOİ’si 307 mg/l olarak bulunan ozonlanmış örneğe ait değerleri göstermektedir. Ayrıca başlangıç KOİ değeri ozonlanmış örneğe eşit olacak şekilde 500 mg/l’ye ayarlanmış ve 56 gün sonundaki KOİ değeri 35 mg/l olarak hesaplanmış glikoz reaktörü değerleri de görülmektedir.

Tablo 4.11’de ozonlanmış örnek için inert KOİ sonuçları değerlendirilmiştir.

Tablo 4.11: Ozonlanmış Örnek için İnert KOİ’nin Değerlendirilmesi

Parametre	Değerlendirme
$S_{T0} = S_{S0} + S_I$	500
$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I$	307
S_{G0}	500
S_{PG}	35
$Y_{SP} = S_{PG} / S_{G0}$	0.06
S_{S0}	205
S_P	12
S_I	295
% S_I	59

Tablo 4.11’de özetlenen deney sonuçları ozonlanmış örnek için 500 mg/l olan başlangıç çözünmüş KOİ değerinin 295 mg/l’sinin deney sonunda giderilemeden kaldığını göstermektedir. Ozonlanmış örneğin % 59’luk kısmı inerttir.

Ayrışabilir KOİ’nin inert metabolik ürünlere dönüşümü 12 mg/l kadar olacak ve 307 mg/l’lik bir kısım biyolojik arıtma sisteminde giderilemeden kalacaktır.

Biyolojik ayrışabilirliğin iyileştirilmesi için ön arıtma olarak uygulanan ozonlama ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin inert KOİ içeriği % 71 oranında azalmıştır.

4.6. Ozonlamanın Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri Üzerindeki Etkisi

Moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımları analizinde sentetik olarak hazırlanmış örnek ve kimyasal ön arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda belirlenen optimum şartlarda -orijinal pH'ta 5325 mg O₃/saat ozon akış hızında 30 dakika ozonlama ile-ozonlanmış örnek filtrasyon/ultrafiltrasyona tabi tutulmuştur.

Filtrasyon/ultrafiltrasyon deneylerinde sentetik olarak hazırlanmış örnek sırasıyla 1.2 µm, 0.45 µm, 0.22 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa ve 1 kDa'luk filtrelerden süzölmüştür. Her bir süzöntü için KOİ parametresi ölçölmüştür. Aynı işlemler ön ozonlama ile belirlenen optimum şartlarda ozonlanmış örnek için de gerçekleştirilmiş ve sentetik olarak hazırlanmış örnek ile ozonlanmış örneğin moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımı belirlenmiştir.

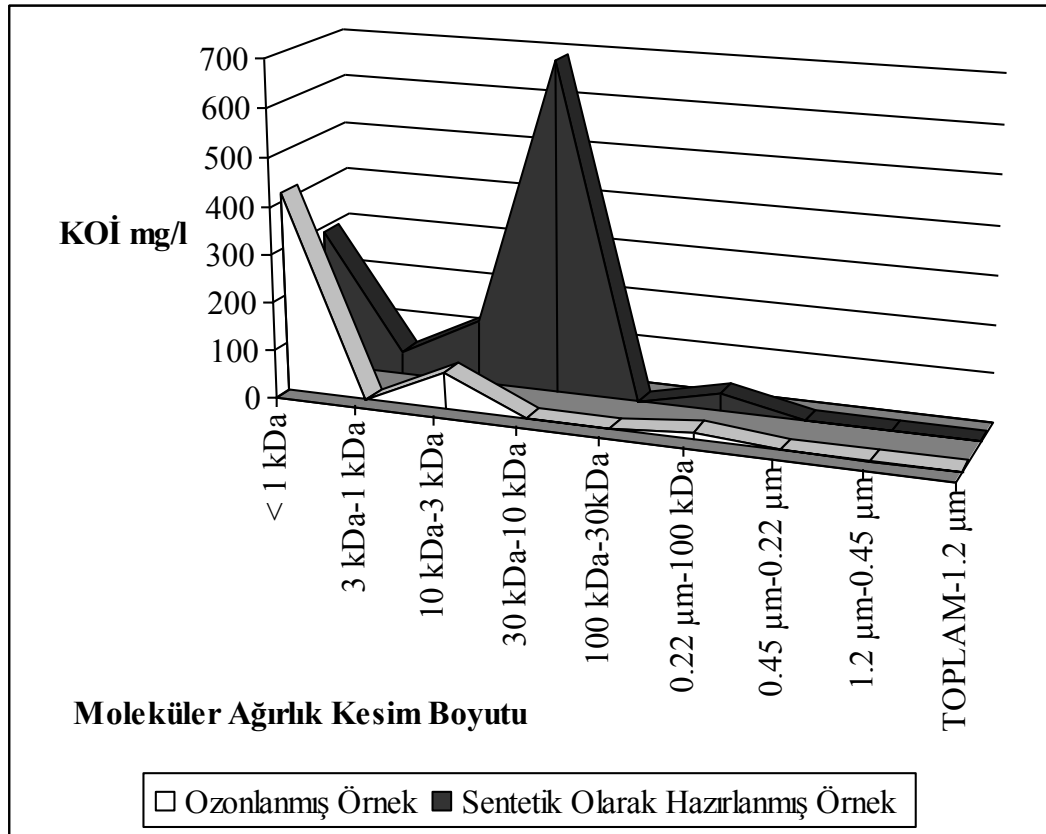
Filtrasyon/ultrafiltrasyon deneyleriyle elde edilen sonuçlar Tablo 4.12'de ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.12 sentetik olarak hazırlanmış örnek ile ozonlanmış örneğin farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ aralıklarını mg/l ve % olarak göstermektedir. Tablo 4.12'den de göröldüğü gibi sentetik olarak hazırlanmış örnek için en fazla KOİ içeren boyut aralığı % 58'lik bir oranla 10 kDa-30 kDa arasındaki bileşenden kaynaklanmaktadır. Sentetik olarak hazırlanmış örnek için en düşük KOİ içeren boyut aralığı ise 100 kDa-0.22 µm arasındadır. Orijinal pH'ta 5325 mg O₃/saat ozon dozunda 30 dakika ozonlanan örnekte ise en fazla KOİ içeren boyut aralığı 1 kDa'nun altındadır. Bu, ozonlamanın molekülleri ya yok ettiğini ya da daha küçük moleküllere dönüştürdüğünü göstermektedir. Ozonlanmış örneğe bakıldığında en düşük KOİ içeren boyut aralığının ham atıksuda olduğu gibi 100 kDa-0.22 µm arasında olduğu görölmektedir. Tablo 4.12'de görölen sıfır değerleri o aralıklara denk gelen boyutlarda moleküllerin olmadığını göstermektedir.

Şekil 4.3 ise sentetik olarak hazırlanmış örneğin 30 kDa-10 kDa arasında görölen KOİ moleküler boyut dağılımının ozonlama ile 1 kDa'un altına ötelendiğini grafik olarak göstermektedir.

Tablo 4.12: Ozonlamanın Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri Üzerindeki Etkisi

örnek			sentetik olarak hazırlanmış örnek		ozonlanmış örnek	
parametre			KOİ		KOİ	
Moleküler dağılımı	ağırlık	boyut	mg/l	%	mg/l	%
>1.2 µm			0	0	0	0
0.45 µm-1.2 µm			0	0	0	0
0.22 µm-0.45 µm			0	0	0	0
100 kDa-0.22 µm			36	3	15	3
30 kDa-100 kDa			0	0	0	0
10 kDa-30 kDa			689	58	0	0
3kDa-10 kDa			132	11	75	15
1 kDa-3 kDa			48	4	0	0
<1 kDa			291	24	415	82
TOPLAM			1196	100	505	10



Şekil 4.3 : Sentetik Olarak Hazırlanmış Örnek ve Ozonlanmış Örnek için Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tekstil endüstrisi terbiye işlemlerinde kullanılan yardımcı maddelerden biri olan, organizmalara yabancı anlamına gelen zenobiyotik karakter gösteren, zor ayrışabilir nitelikli olması nedeniyle biyolojik sistemlerde dirençli olan naftalen sülfonik asidin ön arıtılabilirliği amacı doğrultusunda yürütülen bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

İlave edildiği proseste kullanıldığı gibi 1.5 g/l konsantrasyonda sentetik olarak hazırlanmış örneğin konvansiyonel karakterizasyonu sonucu:

- Tamamen çözünmüş nitelikli sentetik olarak hazırlanmış örneğin KOİ içeriği 1150 mg/l olarak saptanmıştır.
- BOİ₅ konsantrasyonu yaklaşık 10 mg/l olan sentetik olarak hazırlanmış örneğin biyolojik ayrışabilirliği çok düşüktür. Ancak BOİ₅ değeri biyolojik ayrışabilirlik düzeyi hakkında yeterli bilgi vermediğinden biyolojik ayrışabilirlik inert KOİ deneyleri yürütülerek irdelenmiştir.

Gerçekleştirilen inert KOİ deneyi ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin 1027 mg/l'sine karşılık gelen % 87'lik bölümünün inert kısımdan oluştuğu görülmüştür.

Sentetik olarak hazırlanmış ve tümüyle çözünmüş nitelikli örneğin inert KOİ düzeyini düşürebilmek için ön arıtma olarak aşağıdaki koşullarda:

- pH 5'te 1200 mgO₃/saat ozon dozunda 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika
- pH 5'te 2400 mgO₃/saat ozon dozunda 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika
- pH 11'de 1200 mgO₃/saat ozon dozunda 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika
- pH 11'de 2400 mgO₃/saat ozon dozunda 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika
- Orijinal pH değeri 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika

- pH 12’de 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika sürelerle uygulanan ozonlama deney sonuçları uyarınca:
 - Hem pH 5 hem de 11’de 1200 mgO₃/saat ve 2400 mgO₃/saat dozda ozon uygulamalarının yeterli KOİ giderimi ile sonuçlanmadığı saptanmıştır.
 - 5325 mgO₃/saat ozon dozunda ozonlama ile orijinal pH’ta ve pH 12’de 60 dakika sonunda % 80’lere varan KOİ giderimleri gözlemlenmiştir. Bu nedenle 5325 mgO₃/saat ozon dozu optimum seçilmiştir.
 - Orijinal pH’ta 5325 mgO₃/saat ozon dozunda ozonlama ile 30 dakikada 0.1’den küçük olan BOİ₅/KOİ oranı iyileşmiştir. Ayrıca bu dakikadan sonra örneğin % KOİ giderimi artsa da KOİ giderim hızının yavaşlaması ile artan sürenin, uygulanan ozon dozunu ve dolayısıyla maliyeti artıracığı düşünüldüğü için orijinal pH’ta 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 dakikanın yeterli olduğuna karar verilmiştir.
 - Orijinal pH’ta 5325 mgO₃/saat ozon dozunda ozonlanan örnek ile pH 12’de 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 dakika ozonlanan örneğin benzer sonuçlar göstermesi baz alınmış ve *Phaeodactylum tricornutum* mikroalgi ile yapılacak toksisite testlerinin sonuçlarını da karşılaştırmak için pH 12’de 30 dakika ozonlama süresi uygun bulunmuştur.
 - 5325 mgO₃/saatte orijinal pH’ta ve pH 12’de uygulanan ön ozonlama işleminin etkisini görebilmek için 60 dakika ozonlanmış örneklerde de *Phaeodactylum tricornutum* mikroalgi ile toksisite testinin yapılması uygun görülmüştür.

Sentetik olarak hazırlanmış örnek ile orijinal pH’ta 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 ve 60 dakika, pH 12’de 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 ve 60 dakika ozonlanmış dört örneğin *Phaeodactylum tricornutum* mikroalgi ile toksisite testi sonuçları uyarınca:

- Orijinal pH'ta 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 ve 60 dakika ozonlanmış örnekler birbiriyle karşılaştırıldığında bu pH için 4. gün ve 7. gün % EC₂₀ ve % EC₅₀ değerleri için artan ozonlama süresinin toksisiteyi artırdığı saptanmıştır.
- pH 12'de 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 ve 60 dakika ozonlanmış örnekler birbiriyle karşılaştırıldığında ise pH 12'de 30 dakika ve 60 dakika 4. gün ve 7. gün % EC₂₀ değerleri değişmezken; 60 dakika ozonlama için 4. gün % EC₅₀ değerinin 30 dakika ozonlama için 4. gün % EC₅₀ değerinden az olması toksisitenin arttığını ve 60 dakika ozonlama için 7. gün % EC₅₀ değerinin artması ise toksisitenin azaldığını göstermiştir.
- Orijinal pH ve pH 12 için 30 dakika ozonlanmış örnekler karşılaştırıldığında 4. gün ve 7. gün % EC₂₀ ve % EC₅₀ değerleri için pH 12'de ozonlamanın daha toksik olduğu görülmüştür.
- Orijinal pH'ta ve pH 12'de 60 dakika ozonlanmış örnekler karşılaştırıldığında ise orijinal pH'ta 7. gün sonunda daha düşük % EC₅₀ değerine ulaşılmıştır.
- Ozonlanmış örneklerin toksisiteleri sentetik olarak hazırlanmış örneğin toksisitesi ile karşılaştırıldığında ise ozonlanmış örneklerin daha toksik oldukları sonucu ortaya çıkmıştır.
- Ozonlanmış örneklerle bakıldığında orijinal pH'ta 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 30 dakika ozonlamanın diğerlerine göre daha az toksik olduğu görülmüş ve bu nokta seçilmiştir.

Seçilen bu noktada ozonlanmış örneğin inert KOİ içeriğine bakılarak ozonlamanın biyolojik arıtma üzerindeki etkilerinin aşağıdaki gibi olduğu görülmüştür:

- Orijinal pH'ta 5325 mgO₃/saatte 30 dakika boyunca ozonlanma sonucu KOİ konsantrasyonunda % 58 azalma gözlenmiştir. Ayrıca sentetik olarak hazırlanmış örneğin 1027 mg/l olan inert KOİ içeriği de 295 mg/l'ye düşmüştür. Diğer bir deyişle; % 71 inert KOİ giderimine ulaşılmıştır.

Çeşitli naftalen sülfonik asit türevleriyle yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir:

- Başlangıç KOİ değerleri 313 mg/l, 302 mg/l, 296 mg/l ve 276 mg/l olan 2-amino-1-naftalen sülfonik asit, 1-hidroksi-7-amino-5-naftalen sülfonik asit, 6-amino-1,4-naftalen disulfonik asit ve 1-hidroksi-6-amino-3-naftalen sülfonik asit sisteme dakikada 5.56 mg/l olacak şekilde verilen ozon dozu ile 60 dakika ozonlandıklarında sırasıyla % 32, % 40, % 32 ve % 36 KOİ giderimlerine ulaşılmıştır. Ozonlandıktan sonra bu maddelerin BOİ₅/KOİ oranları ise 0.25, 0.18, 0.24 ve 0.22 olarak bulunmuştur (Shiyun ve diğ., 2002).
- Başlangıç KOİ'si 316 mg/l olan 2-amino-6-naftalen sülfonik asidin dakikada 5.56 mg/l olacak şekilde sisteme verilen ozon ile 30 dakika ozonlanması sonunda % 16'lık bir KOİ giderimi ve 0.02 BOİ₅/KOİ oranı elde edilmiştir (Shiyun ve diğ., 2002).
- Başlangıç KOİ değeri 297 mg/l olan 6-amino-1,3,5-naftalen trisülfonik asidin dakikada 5.56 mg/l ozon dozuyla 90 dakika ozonlanmasıyla % 21 KOİ giderimi ve 0.18 BOİ₅/KOİ oranı sağlanmıştır (Shiyun ve diğ., 2002).

Bu çalışmada kullanılan naftalen sülfonik asit türevi dakikada 89 mg/l olacak şekilde 30 dakika ozonlandığında % 58'lik KOİ giderimi ile 0.13 BOİ₅/KOİ oranı elde edilmiştir. Başlangıç KOİ değeri ve uygulanan ozon dozunun literatür çalışmalarındaki diğer naftalen sülfonik asit türevlerine göre yüksek olması maddenin yüksek konsantrasyonda hazırlanarak kullanılması nedeniyledir. Buna rağmen literatür çalışmalarına benzer % KOİ giderimi ve BOİ₅/KOİ oranı elde edilmiştir.

Ön ozonlamanın farklı moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımlarındaki KOİ değerleri üzerindeki etkisine bakıldığında sentetik olarak hazırlanmış örnek için en fazla KOİ içeren boyut aralığı % 58'lik kısmı ile 10 kDa-30 kDa arasında iken, ön ozonlama sonucu sözü edilen boyut aralığı 1kDa'nun altına ötelenmiştir.

Bu sonuçlardan yola çıkarak; ön arıtılabilirlik amacıyla uygulanan ozonlama, sentetik olarak hazırlanmış naftalen sülfonik asit örneğinin inert KOİ içeriğini azaltmakta ve biyolojik ayrışabilirliğini iyileştirmektedir; ancak *Phaeodactylum tricornutum* saf kültürü ile yapılan toksisite testleri ile ozonlama yönteminin

toksisiteyi artırdığı bulunmuştur. Bu nedenle farklı oksidasyon yöntemlerinin de naftalen sülfonik asidin inert KOİ içeriği üzerindeki etkisinin araştırılması önerilmektedir. Denenecek oksidasyon yönteminin toksisite açısından da değerlendirmesi yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Adams, C.D., Cozzens, R.A. ve Kim, B.J.**, 1997. Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenol, *Water Research*, **31**, 2655-2663.
- Aieta, E.M., Reagan, K.M., Lang, J.S., Mc Reynolds, L., Kang, J-K. ve Glaze, W.H.**, 1988. Advanced oxidation processes for treatment of groundwater contaminated with TCE and PCE, *American Water Works Association*, **5**, 64-72.
- APHA, AWWA ve WEF**, 1998. Standards methods for the examination of water and wastewater, *20th Edition*, Washington DC, USA.
- Calderara, V., Jekel, M. ve Zaror, C.**, 2001. Kinetics of ozone reactions with 1-naphthalene, 1,5-naphthalene and 3-nitrobenzene sulphonic acids in aqueous solutions, *Water Science and Technology*, **Vol. 44 No. 5**, 7-13.
- Carliell, C.M.**, 1993. Biological degradation of azo dyes in an anaerobic system, Department of Chemical Engineering, University of Natal.
- Chamarro, E., Makro, A. ve Esplugas, S.**, 2001. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, **35**, (4), 1047-1051.
- Dore, M.**, 1985. The different mechanism of the action of ozone on aqueous organic micropollutant, Proc. of the Int. Conf.: The role of ozone in water and wastewater treatment, London, 321-325.
- Dülekürgen, E., Doğruel, S., Karahan, Ö. ve Orhon, D.**, 2006. Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability, *Water Research*, **40**, 273-282.
- Ercole C., Botta, A.L., Sulpizii, M., Vegliò, F. ve Lepidi, A.**, 2005. Microbial desulphonation and β -naphthol formation from 2-naphthalenesulphonic acid, *Process Biochemistry*, **40**, 2297-2303.
- Esposito, A., Del Borghi, A. ve Vegliò, F.**, 2002. Investigation of naphthalene sulfonate compounds sorption in a soil artificially contaminated using batch and column assays, *Waste Management*, **22**, 937-943.
- Germirli, F., Orhon, D., Artan, N., Ubay, E. ve Görgün, E.**, 1993. Effect of two-stage treatment on the biological treatability of strong industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, **28** (2), 145-154.

- Goi A., Trapido, M. ve Tuhkanen, T.,** 2004. A study of toxicity, biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols, *Advances in Environmental Research*, **8**, 303-311.
- Grau, P.,** 1991. Textile industry wastewater treatment, *Water Science Technology*, **24**, 97-103.
- Guillard, R.R.L.,** 1972. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates, In culture of marine invertebrate animals, ed: Smith, W.L. ve Chanley M.H., Plenum Pres, New York, 29-60.
- Hernando, M.D., Fernandez-Alba, A.R., Tauler, R. ve Barcelo, D.,** 2005. Toxicity assays applied to wastewater treatment, *Talanta*, **65**, 2, 358-366.
- Hoigné, J. ve Bader, H.,** 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions, *Water Research*, **30**, 377-386.
- Hoigne, J.,** 1982. Mechanism, rates and selectivities of oxidation of organics compounds initiated by ozonation of water, in: handbook of ozone technology and applications, Vol. 1:341-379.
- Hoigné, J. ve Bader, H.,** 1983a. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water -I non-dissociating organic compounds, *Water Research*, **17**, 173-183.
- Hoigné, J. ve Bader, H.,** 1983b. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water -II non-dissociating organic compounds, *Water Research*, **17**, 185-194.
- Jak, R.G., Maas, J.L. ve Scholten, M.C.Th.,** 1996. Evaluation f laboratory derived toxic effect concentrations of mixture of metals by testing fresh water plankton communities in enclosures, *Water Research*, **30**, 5, 1215-1227.
- Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G. ve Kettrup, A.,** 2002. Ozonation of hydrolyzed azo dye Reactive Yellow 84 (CI), *Chemosphere*, **46**, 109-113.
- Langlais, B., Reckhow, D.A. ve Brink, D.R.,** 1990. Ozone in water treatment: applications and engineering, **Vol. 36-38**. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Latifoğlu, A. ve Gürol, M.D.,** 2003. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes, *Water Research*, **37**, 1879-1889.
- Miller, W.E., Gree, J.C. ve Shiroyama, T.,** 1978. The *Selenastrum capricornutum* printz. Algal assay bottle test. Experimental desing, application and data interpretation protocol. Covallis Environmental Research Laboratory and Development, US EPA-600/9-78-018: Oregon 97730.
- Okay, O.S. ve Gaines, A.,** 1996. Toxicity of 2,4-D acid to phytoplankton, *Water Research*, **30**, 3, 688-696.

- Okay, O.S., Legoviç, T., Tüfekçi, V., Egesel, L. ve Morkoç, E., 1996.** Environmental impact of land based pollutants on İzmit Bay: Short-term algal bioassays and simulation of toxicity distributions in the marine environment, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **31**, 459-465.
- Okay, O.S., 2005.** Ekotoksikoloji ders notları, İ.T.Ü. İstanbul.
- Orhon, D. ve Artan, N., 1994.** Modelling of Activated Sludge Systems, Lancaster, PA, Technomic Publishing Co. Inc.
- Orhon, D., Kabdaşlı, I., Germirli Babuna, F., Sözen, S., Dulkadiroğlu, H., Doğruel, S., Karahan Gül, Ö., ve İnel, G., 2003.** Wastewater reuse for the minimization of fresh water demand in coastal areas—selected cases from the textile finishing industry, *Journal Of Environmental Science And Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **Vol. A38, No. 8**, 1641–1657.
- Önder, U., Eryaşar, F.T., Aşar, Z. ve Şan, İ., 2001.** Tekstil ve hazır giyim sektör araştırması, T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Sanayi Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Readman, J.W., Devilla, R.A., Taran, G., Llewellyn, C.A., Fileman, T.W., Easton, A., Burkill, P.H. ve Mantoura, R.F.C., 2004.** Flow cytometry and pigment analyses as tools to investigate the toxicity of herbicides to natural phytoplankton communities, *Marine environmental research*, **58**, 2-5, 353-358.
- Reemtsma, T., Jochimssem, J. ve Jekel, M., 1993.** Persistence of sulphonated polyphenols in the biological treatment of industrial wastewater, *Vom Wasser*, **81**, 353-363.
- Rieger P-G., Meier, H-M., Gerle, M., Vogt, U., Groth, T. ve Knackmuss, H-J., 2002.** Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence, *Journal of Biotechnology*, **94**, 101–123.
- Rivera-Utrilla, J. ve Sánchez-Polo, M., 2002.** The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulfonic acids on ozone-treated activated carbons, *Carbon*, **40**, 2685-2692.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Mondaca, M.A. ve Zaror, C.A., 2002.** Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77**, 883-890.
- Sarasa, J., Roche, M.P., Ormad, M.P., Gimeno, E., Puig, A. ve Ovelleiro, J.L., 1998.** Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Water Research*, **Vol. 32 No. 9**, 2721-2727.

- Shang, N.C., Yu, Y.H., Ma, H.W., Chang, C.H. ve Liou, M.L.,** 2005. Toxicity measurements in aqueous solution during ozonation of monochlorophenols, *Journal of Environmental Management*, **xx**, 1-7.
- Shiyun, Z., Xuesong, Z. ve Daotang, L.,** 2002. Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions. Part I: elimination of COD, TOC and increase of their biodegradability, *Water Research*, **36**, 1237-1243.
- Smith, A.T.,** 1998. Comparison of information-yield from different experimental designs used in algal toxicity testing of chemical mixtures, *Environmental Pollution*, **102**, 2-3, 205-212.
- Sözen, S.,** 1991. Tekstil endüstrisinde kirlenme kontrolü, İTÜ., *Su Kirliliği ve Kontrolü Dergisi*, Cilt 1, Sayı 3, 133-144.
- Stachelin, J. ve 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 and Technology*, **19**, 120-126.
- Stockinger, H., Heinzle, E. ve Kut, A.M.,** 1995. Removal of chloro and nitro aromatic wastewater pollutants by ozonation and biotreatment. *Environmental Science and Technology*, **29** (8), 2016-2022.
- TS 10868 EN ISO 6060,** 1986. Water quality-determination of the chemical oxygen demand, *Turkish Standart*, Ankara.
- Tünay, O.,** 1988. Tekstil endüstrisinin atıksularının arıtılmasında kullanılan yöntem ve yaklaşımlar, *Tekstil ve Teknik*, Mayıs 1988, 98-101.
- US EPA,** 1986. Design manual, municipal wastewater disinfection, *US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development*, EPA/625/1-86/021, Washington.
- Walker, C. H., Hopkin, S.P, Sibley, B. ve Peakall, D.B.,** 1978. Principles of ecotoxicology, Taylors&Francis Publishers, Schools of Animal and Microbial Sciences, University of Reading, UK.
- Walsh, G.E., Duke, K.M. ve Foster, R.B.,** 1982. Algae and crustacean as indicators of bioactivity of industrial wastes, *Water Research*, **16**, 879-883.
- Ward, D.B., Tizaoui, C. ve Salter, M.J.,** 2005. Continuous extraction and destruction of chloro-organics in wastewater using ozone-loaded Volasil™245 solvent, *Journal of Hazardous Materials*, **B125**, 65-79.
- Weiner J.A., DeLorenzo, M.E. ve Fulton, M.H.,** 2004. Relationship between uptake capacity and differential toxicity of the herbicide atrazine in selected microalgal species, *Aquatic Toxicology*, **68**, 2, 121-128.
- Wu, J., Rudy, K. ve Spark, J.,** 2000. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase, *Advances in Environmental Research*, **4**, 339-346.

İnternet Sayfaları:

www.askimya.com/tr/tekstilyard.htm

www.bcm.org.tr/pdf/tekstil_sanayiinde_cevresel_konular.pdf

www.biyotek.com.tr/makaleler/sayi09/enzimler.doc
www.bmb.leeds.ac.uk/mbiology/ug/ugteach/micr3260/recalcit.doc
www.butal.tubitak.gov.tr/sunum.ppt
[www.cognis.com/textile technology/processing solutions/dyeing](http://www.cognis.com/textile%20technology/processing%20solutions/dyeing)
www.etcaritma.com/sartma/Dezenfeksiyon.htm
www.itkib.org.tr/en/about/sectors/textile
www.ozontek.com/turkish
www.tekstilteknik.com/Referanslar/TERBIYE.asp
www.textileauxiliaries.bayer.com/tpc/en/products/dyeing
www20.uludag.edu.tr/~aksel/8.doc

ÖZGEÇMİŞ

Safiye Çamur 1981 yılında İstanbul’da doğdu. 1999 yılında Fenerbahçe Lisesi’nden mezun oldu. 1999 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde eğitimine başladı ve 2003 yılında çevre mühendisi olarak mezun oldu. Aynı sene İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı’nda eğitime başladı ve eğitimine halen devam etmektedir.