

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN OZONLAMA
İLE RENK GİDERİMİ VE OZONLAMANIN BİYOLOJİK
ARITILABİLİRLİĞE ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Mehmet Faik SEVİMLİ
501920028012

100771

100771

TE. YÜKSEK LİSANS KURUMU
DOKTORA TEZİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Kasım 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Nisan 2000

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hasan Z. SARIKAYA (İ.T.Ü.) *H. Sarıkaya*
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İzzet ÖZTÜRK (İ.T.Ü.) *İ. Öztürk*
Prof. Dr. İlhan TALINLI (İ.T.Ü.) *İ. Talinli (RED)*
Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (Y.T.Ü.) *F. Ertürk*
Prof. Dr. Miray BEKBÖLET (B.Ü.) *M. Bekbölet*

NİSAN 2000

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkıları, çalışma boyunca gösterdiği ilgi, teşvik ve desteği sebebi ile değerli hocam **Prof. Dr. Hasan Z. Sarıkaya**'ya, çalışmada kullanılan ozonatör cihazını çalışma süresince tahsis eden İSKİ Genel Müdürü **Prof. Dr. Veysel Eroğlu**'na, çalışma boyunca ilgi, destek ve yardımlarını esirgemeyen **Arş. Gör Ali Fuat Aydın, Ercan Çitil** ve Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı öğretim üyeleri ve diğer Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım. Çalışmalarımın bir kısmında teknik yardım sağlayan Çevre Biyoteknolojisi Araştırma Ünitesi çalışanlarına ve bilhassa **Arş. Gör. Güçlü İnel, Arş. Gör Serdar Doğruel, Arş. Gör. Özlem Karahan ve Devrim Demiray**'a da teşekkür ederim. Çalışmalarımda kullandığım atıksu ve boyar maddelerin sağlanmasında büyük kolaylıklar gösteren **ALTINYILDIZ MENSUCAT VE KONFEKSİYON A.Ş.**'den **Ali Osman Kilitçioğlu, Tuncay Aktepe, Canan Fidancı** ile **PİSA TEKSTİL ve BOYA FABRİKALARI A.Ş.**'den **İzzet Apikyan**'a da teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın her devresinde değerli desteğini her zaman arkamda hissettiğim sevgili eşim **Ayfer Sevimli**'ye ve tezimin yazımı sırasında dünyaya gelen ve bana çok büyük bir moral destek veren sevgili kızım **Gül**'e de içten teşekkürlerimi arz ederim.

Tez çalışmalarımın en yoğun olduğu dönemde 17 Ağustos 1999 tarihinde meydana gelen ve bütün ülkeyi üzen depremde hayatını kaybedenlere de Allah'tan rahmet ve kalanlara da sabır ve metanet dilerim.

Haziran 2000

Mehmet Faik SEVİMLİ

KISALTMALAR

ABS	:Absorbans
BAM	:Birim Arıtma Maliyeti
BOM	:Bakım-Onarım Maliyeti
ETM	:Elektrik Tüketim Maliyeti
FÇG	:Fenton çamuru geri devri
OJSM	:Ozon Jeneratör Sistemi Maliyeti
OOM	:Ozonatör Odası Maliyeti
PB	:Pamuklu boyama
PT	:Pamuklu tekstil
PİM	:Pompa İşletme Maliyeti
PM	:Pompa Maliyeti
SSM	:Soğutma Suyu Maliyeti
TM	:Terfi Merkezi
TTM	:Temas Tankı Maliyeti
YİM	:Yıllık İşletme Maliyeti
TYM	:Toplam Yatırım Maliyeti

İÇİNDEKİLER

	<u>Sahife No:</u>
KISALTMALAR	iii
TABLO LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xii
SEMBOL LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
SUMMARY	xx
1. AMAÇ VE KAPSAM	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Renk Giderim Metotları	4
2.1.1 Biyolojik arıtma	5
2.1.2 Adsorbsiyon	6
2.1.3 Koagülasyon-Flokülasyon	7
2.1.4 Filtrasyon	9
2.1.5 Flotasyon	10
2.1.6 Elektrokimyasal metotlar	10
2.1.7 Kimyasal oksidasyon	11
2.1.7.1 Fenton oksidasyonu	11
2.1.7.2 Klor ve hipoklorit ile oksidasyon	13
2.1.7.3 Fotokatalitik oksidasyon	14
2.1.7.4 Islak hava oksidasyonu, katalitik ıslak hava oksidasyonu	14
2.1.7.5 Diğer ileri oksidasyon prosesleri	15
2.2 Tekstil Atıksularının Ozonla Arıtımı	16

Sahife No:

3. OZON KİMYASI ve REAKSİYONLARI	30
3.1 Ozonun Tarihçesi	30
3.2 Ozonun Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri	31
3.3 Ozon Kimyası	32
3.3.1 Ozonun suda çözünürlüğü	34
3.3.2 Suya ozon transferi	39
3.3.3 Ozonun bozunması	42
3.3.3.1 Ozonun bozunmasına pH'nın etkisi	42
3.3.3.2 Ozonun bozunmasına hidrojen peroksitin etkisi	44
3.3.3.3 Ozonun bozunmasına UV'nin etkisi	46
3.3.3.4 Ozonun bozunmasına etki eden diğer parametreler	47
3.4 Sulu Çözeltilerde Ozon Reaktivitesi	48
3.4.1 Ozonun direk reaksiyonları	48
3.4.2 Ozonun indirek reaksiyonları	50
3.5 Ozonun İnorganik Bileşiklerle Olan Reaksiyonları	52
3.6 Ozonun Organik Bileşiklerle Olan Reaksiyonları	56
3.7 Ozonla Oksidasyonla Renk, KOİ, TOK Gideriminde Kinetik değerlendirme	69
3.8 Ozonun Pratik Uygulamaları	71
4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ KİRLİLİK ÖZELLİKLERİ	74
4.1 Testil Endüstrisi Atık Sularında Alt Kategorizasyon	74
4.2 Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Karakterleri	79
4.3 Renk ve Boyar Maddeler	86
4.4 Boya ve Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	87
4.4.1 Bazik (katyonik) boyar maddeler	89
4.4.2 Asit boyar maddeler	89
4.4.3 Direk boyar maddeler	90
4.4.4 Mordan boyar maddeler	90
4.4.5 Reaktif boyar maddeler	90

	<u>Sahife No:</u>
4.4.6 Vat boyar maddeler	91
4.4.7 Dispers boyar maddeler	92
4.4.8 Kükürt boyar maddeler	92
4.4.9 Azoik boyar maddeler	93
4.4.10 Metal kompleks boyar maddeler	93
4.5 Boyama Prosesinden Kaynaklanan Atıksu Özellikleri	93
5. MATERYAL VE METOT	96
5.1 Deneylerin Planlanması	96
5.2 Ozonla Oksidasyon Deney Düzeneği	97
5.3 Deneylerde Kullanılan Atıksular, Kaynakları ve Oksidasyon Şartları	101
5.3.1 Yünlü tekstil endüstrisi atıksuları	101
5.3.1.1 Yünlü tekstil endüstrisi arıtma tesisi, dengeleme tankı atıksuları	102
5.3.1.2 Yünlü tekstil endüstrisi, boyama artığı atıksuları	104
5.3.2 Pamuklu tekstil endüstrisi atıksuları	105
5.3.3 Boyar maddelerle sentetik olarak hazırlanan atıksular	107
5.3.4 Pamuklu tekstil (PT) endüstrisi atıksuları	108
5.4 Deneylerde Kullanılan Ölçüm Metotları	110
5.4.1 Ozon dozu/konsantrasyonu ölçümleri	110
5.4.2 Ozonatörün ve ozonatör besleme gazı debisinin kalibrasyonu	112
5.4.3 Deneylerde izlenen parametrelerin ölçüm metotları	114
5.5 KOİ Bileşenlerinin Hesaplanması	116
5.5.1 Kolay ayrıışan organik maddenin (S_S) belirlenmesi	118
5.5.2 Maksimum çoğalma hızının (μ_H) belirlenmesi	120
5.6 Ozonlama İle Renk Gideriminde Birim Maliyet Eğrilerinin Elde Edilmesi	122
5.6.1 Ozon üretim sistemi	122
5.6.2 Ozon temas tankı	123
5.6.3 Ozon gidericiler (destraktör)	123
5.6.4 Ozonlama sistemi maliyet bileşenlerinin hesaplama esasları	124

Sahife No:

5.6.4.1 İlk yatırım maliyeti	124
5.6.4.2 İşletme maliyetleri	125
5.6.4.3 Birim arıtma maliyeti	126
6. DENEYSEL SONUÇLAR	127
6.1 Tüketilen Ozon ve Renk Giderimi Arasındaki İlişki	127
6.2 Yünlü Tekstil Endüstrisi Dengeleme Tankı Atıksularından Renk ve Organik Madde Giderimi	129
6.2.1 Uygulanan ozon dozunun renk ve organik madde giderimine etkisi	130
6.2.1.1 Renk giderimi için kinetik değerlendirme	130
6.2.1.2 Renk giderimi deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması	134
6.2.1.3 Ozonla oksidasyonla KOİ, TOK ve BOİ ₅ 'in değişimi ve bu değişime ozon dozunun etkisi	136
6.2.2 Dengeleme tankı atıksularından ozonla oksidasyonla renk gideriminde pH'nın etkisi	141
6.2.2.1 Renk giderimi için kinetik değerlendirme	141
6.2.2.2 Renk giderimi deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması	144
6.3 Yünlü Tekstil Endüstrisi Boyama Artığı Atıksularından Renk Giderimi	147
6.3.1 Uygulanan Ozon Dozunun renk giderimine etkisi	147
6.3.1.1 Kinetik değerlendirme	147
6.3.1.2 Renk giderimi deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması	149
6.3.2 Boyama artığı atıksularından ozonla oksidasyonla renk gideriminde pH'nın etkisi	151
6.3.2.1 Kinetik değerlendirme	151
6.3.2.2 Deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması	153
6.4 Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Giderimi	154

Sahife No:

6.5 Boyar Madde Konsantrasyonunun Ozonla Oksidasyonla Renk Giderimine Etkisi	157
6.5.1 Neolan Red REG	158
6.5.1.1 Kinetik değerlendirme	158
6.5.1.2 Deneysel verilerin tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması	160
6.5.2 Neolan Blue 2G	162
6.5.2.1 Kinetik değerlendirme	162
6.5.2.2 Deneysel verilerin tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması	164
6.5.3 Değişik boya çözeltilerinde ozonlama ile renk giderimi	166
6.6 Ozonlamanın Biyolojik Bazlı Atıksu Karakterizasyonuna Etkisi	171
6.7 Ozonlama ile Renk Gideriminde Ekonomik Değerlendirme	175
6.7.1 Uygulama	178
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	179
KAYNAKLAR	180
EKLER	191
ÖZGEÇMİŞ	217

TABLO LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 2.1	Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için çeşitli teknolojiler	4
Tablo 2.2	Boya sınıfına göre renk giderme metotları	5
Tablo 2.3	Bazı ileri oksidasyon proseslerinin karşılaştırması	16
Tablo 2.4	Azo boyaların yarı ömürleri ve psedö birinci-derece kinetik katsayıları	17
Tablo 2.5	Boyaların ozonlama şartları ve sonuçları	20
Tablo 2.6	Deneylerde kullanılan boyalar, reaktif grupları ve sınıfları	23
Tablo 3.1	Saf ozonun özellikleri	33
Tablo 3.2	Ozon ve diğer bazı oksidanlar ile oksidasyon potansiyelleri	34
Tablo 3.3	Ozon ve diğer gazların çözünürlükleri	35
Tablo 3.4	Ozonun su içinde çözünürlüğü	37
Tablo 3.5	Suda kalıcı ozon için Henry-Dalton sabitleri	38
Tablo 3.6	Görünen Henry sabiti için genel denklemler	39
Tablo 3.7	Ozonun bozunma reaksiyonları	44
Tablo 3.8	Ozonun bozunmasına ait hız denklemleri	45
Tablo 3.9	Ozon bozunması için kinetik hız sabitleri	47
Tablo 3.10	Ozonun bozunması sırasında oluşan radikaller ve reaktiviteleri	51
Tablo 3.11	Radikal reaksiyonlar için başlatıcı, sürdürücü ve inhibitörler	52
Tablo 3.12	Bazı mikrokirleticilerin ozonla direk ve indirek reaksiyon hızı sabitleri	59
Tablo 4.1	Tekstil atıksularında bulunan kimyasallar	80
Tablo 4.2	Tekstil işlemlerinden kaynaklanan kirleticiler	81
Tablo 4.3	Tekstil endüstrisi alt kategorisinde atıksu kaynakları	83
Tablo 4.4	Alt kategorizasyona göre ortalama atıksu konsantrasyon değerleri ve su kullanımları	84
Tablo 4.5	Türkiye için uygulanan literatür değerleri	85
Tablo 4.6	Tekstil endüstrisi su kullanan proseslerden kaynaklanan kirlilik yükleri	85
Tablo 4.7	Absorblanan ve yansıtılan dalga boylarına göre renk oluşumu	86
Tablo 4.8	Boyaların kimyasal yapıları ve kullanımlarına göre sınıflandırılması	87
Tablo 4.9	Uygulanmalarına göre boya sınıflaması	88
Tablo 4.10	Boyama atıksularının karakteristikleri	94
Tablo 4.11	Boyama proseslerinden kaynaklanan metaller	95
Tablo 5.1	Ozonatörün özellikleri	97
Tablo 5.2	Atıksu kaynağı yünlü tekstil işletmesi atıksu özellikleri	102
Tablo 5.3	Dengeleme tankından alınan numunelerin karakteristik özellikleri	102
Tablo 5.4	Birinci set ozon dozu deneyleri, ozonla oksidasyon şartları	103
Tablo 5.5	İkinci set ozon dozu deneyleri, ozonla oksidasyon şartları	103
Tablo 5.6	Birinci set pH deneyleri, ozonla oksidasyon şartları	103
Tablo 5.6	İkinci set pH deneyleri, ozonla oksidasyon şartları	103

Tablo 5.8	Numunelerin boya banyosu bileşimleri ve oranları	104
Tablo 5.9	Boyahaneden alınan numunelerin karakteristik özellikleri	104
Tablo 5.10	1:2 metal kompleks boyama artığı atıksuyu, ozon dozu deneyleri oksidasyon şartları	105
Tablo 5.11	1:1 metal kompleks boyama artığı atıksuyu, ozon dozu deneyleri oksidasyon şartları	105
Tablo 5.12	1:1 metal kompleks boyama artığı atıksuyu, pH deneyleri ozonla oksidasyon şartları	105
Tablo 5.13	1:2 metal kompleks boyama artığı atıksuyu, pH deneyleri ozonla oksidasyon şartları	105
Tablo 5.14	Birinci tesisin (PB1) arıtma tesisi giriş ve çıkış değerleri	106
Tablo 5.15	İkinci tesisin (PB2) arıtma tesisi giriş ve çıkış değerleri	107
Tablo 5.16	Ozonla oksidasyon deney şartları	107
Tablo 5.17	Deneylerde kullanılan boyalar, konsantrasyonları ve oksidasyon şartları	108
Tablo 5.18	Pamuklu tekstil işletmesinin genel özellikleri	108
Tablo 5.19	Pamuklu tekstil işletmesi atıksu karakterizasyonu	110
Tablo 5.20	Gaz içerisindeki ozon konsantrasyonu ölçüm metotları	110
Tablo 5.21	Ozonatör besleme gazı debisi ölçüm sonuçları	113
Tablo 5.22	Çözeltilerin bileşenleri	116
Tablo 6.1	Birinci set ozon dozu deneyleri kinetik hız sabitleri	131
Tablo 6.2	İkinci set ozon dozu deneyleri kinetik hız sabitleri	131
Tablo 6.3	Model parametreleri ve korelasyon katsayıları	145
Tablo 6.4	Rengi 100 Pt-Co birimine düşürmek için gerekli ozon dozları	146
Tablo 6.5	Renk ve KOİ giderimi için psedö-birinci derece hız sabitleri	155
Tablo 6.6	Deney sonuçları	155
Tablo 6.7	Psedö birinci-derece reaksiyon hız sabitleri	159
Tablo 6.8	Model katsayıları	161
Tablo 6.9	Reaksiyon hız sabitleri	163
Tablo 6.10	Model katsayıları	165
Tablo 6.11	Renk giderim deney sonuçları	167
Tablo 6.12	Boyaların oksidasyon özellikleri	167
Tablo 6.13	m ve n katsayıları ve ozon dozu ihtiyaçları	168
Tablo 6.14	KOİ bileşenlerinin bulunması için gerçekleştirilen deneylerin sonuçları	171
Tablo 6.15	Ham ve ozonlanmış atıksuyun KOİ bileşenleri	173
Tablo 6.16	İkitelli FSM Han İçmesuyu Arıtma Tesisi maliyet bileşenleri	178
Tablo A.1	Birinci set ozon dozu renk giderimi deney ve model sonuçları	194
Tablo A.2	İkinci set ozon dozu renk giderimi deney ve model sonuçları	195
Tablo A.3	Birinci set ozon kullanma bilgileri	195
Tablo A.4	İkinci set ozon kullanma bilgileri	196
Tablo A.5	Birinci ve ikinci set KOİ giderimi deneysel ve model kinetik hız sabitleri	197
Tablo A.6	Birinci set deneysel ve model KOİ sonuçları	197
Tablo A.7	İkinci set deneysel ve model KOİ sonuçları	198

Tablo A.8	Birinci ve ikinci set TOK giderimi deneysel ve model kinetik hız sabitleri	199
Tablo A.9	Birinci set deneysel ve model TOK sonuçları	199
Tablo A.10	İkinci set deneysel ve model TOK sonuçları	199
Tablo A.11	Dengeleme tankı ozon dozu deneyleri Birinci Set BOİ ₅ değerleri	200
Tablo A.12	Dengeleme tankı ozon dozu deneyleri İkinci Set BOİ ₅ değerleri	200
Tablo A.13	Dengeleme tankı ozon dozu deneyleri birinci set BOİ ₅ /KOİ oranları	200
Tablo A.14	Dengeleme tankı ozon dozu deneyleri ikinci set BOİ ₅ /KOİ oranları	200
Tablo B.1	Deneysel ve model reaksiyon hızı katsayıları (Birinci Set)	201
Tablo B.2	Birinci set pH deneyleri deney ve model sonuçları	201
Tablo B.3	Birinci set pH deneyleri ozon kullanma bilgileri	202
Tablo B.4	Reaksiyon hızı katsayıları (İkinci set)	203
Tablo B.5	İkinci set pH deneyleri deney ve model sonuçları	203
Tablo B.6	İkinci set pH deneyleri ozon kullanma bilgileri	204
Tablo C.1	Deneysel ve model kinetik hız sabitleri	205
Tablo C.2	Renk giderimi deney ve model sonuçları (1:1 metal kompleks boyalar)	206
Tablo C.3	Renk giderimi deney ve model sonuçları (1:2 metal kompleks boyalar)	206
Tablo C.4	1:1 Metal kompleks boyaların oksidasyonunda ozon dozlarına göre ozon kullanım miktarları	207
Tablo C.5	1:2 Metal kompleks boyaların oksidasyonunda ozon dozlarına göre ozon kullanım miktarları	208
Tablo D.1	Deneysel ve model kinetik hız sabitleri	209
Tablo D.2	Renk gideriminde pH etkisi, 1:1 metal kompleks boyalar, deney ve model sonuçları	210
Tablo D.3	Renk gideriminde pH etkisi, 1:2 metal kompleks boyalar, deney ve model sonuçları	210
Tablo D.4	1:1 Metal kompleks boyaların oksidasyonunda ozon dozlarına göre ozon kullanım miktarları	211
Tablo D.5	1:2 Metal kompleks boyaların oksidasyonunda ozon dozlarına göre ozon kullanım miktarları	212
Tablo E.1	Neolan Red REG için deney ve model sonuçları	213
Tablo E.2	Neolan Red REG için ozon kullanma bilgileri	214
Tablo E.3	Neolan Blue 2G için deney ve model sonuçları	215
Tablo E.4	Neolan Blue 2G için ozon kullanma bilgileri	216

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 2.1	Çeşitli katalizörlerin renk giderimine etkisi	22
Şekil 2.2	Reaktif boya karışımlarında ozonlama ile renk giderimi	23
Şekil 2.4	Ozonlamanın biyolojik arıtmaya etkisi	27
Şekil 3.1	Ozonun geometrisi ve bağları	31
Şekil 3.2	1 atmosfer kısmi basınç altında ozonun saf suda çözünürlüğü	35
Şekil 3.3	Ozonun suda çözünürlüğüne kısmi basıncın etkisi	36
Şekil 3.4	pH'nın ozonun suda çözünürlüğüne etkisi (Tuz: Sodyum fosfat)	38
Şekil 3.5	Ozonun suda çözünürlüğüne iyonik kuvvetin etkisi (Tuz: Sodyum klorür)	39
Şekil 3.6	Absorbsiyon sırasında ozonun konsantrasyon profili	41
Şekil 3.7	Psedö birinci-derece kinetik sabitinin pH (OH^-) ile değişimi	43
Şekil 3.8	Ozonun hidrojen peroksitle bozunma mekanizması	45
Şekil 3.9	Hidrojen peroksitin bozunma mekanizması	46
Şekil 3.10	Ozonun reaksiyon yolları	48
Şekil 3.11	1-3 dipolar ilavesi	49
Şekil 3.12	Aromatik bileşikler üzerine elektrofilik atak	50
Şekil 3.13	Hidroksil radikali tarafından başlatılan reaksiyonlar	52
Şekil 3.14	Amonyakın ozon ile oksidasyonu	55
Şekil 3.15	Aromatik bileşiklerinin ozon ile bozunma adımları	62
Şekil 3.16	Fenolün ozonla oksidasyonu	64
Şekil 3.17	Ozonun hümkik maddelerle olan reaksiyonu	69
Şekil 5.1	DeneySEL çalışma düzeneği şematik görünüşü	99
Şekil 5.2	Ozonatör ve kompresör	100
Şekil 5.3	Deney setinin görünüşü	100
Şekil 5.4	Atıksu kaynağı yönlü tekstil işletmesinin üretim akım şeması	101
Şekil 5.5	Pamuklu boyama (PB1) yapan tesisin üretim akım şeması	106
Şekil 5.6	Pamuklu tekstil işletmesi (PT) üretim akım şeması	109
Şekil 5.7	Ozonatörün ozon üretme kalibrasyon eğrisi	112
Şekil 5.8	Ozonatör besleme gazı debisinin belirlenmesi düzeneği	113
Şekil 5.9	Neolan Red REG'in maksimum dalga boyunun bulunması	114
Şekil 5.10	Neolan Red REG için hazırlanan kalibrasyon eğrisi	115
Şekil 5.11	Neolan Blue 2G'in maksimum dalga boyunun bulunması	115
Şekil 5.12	Neolan Blue 2G için hazırlanan kalibrasyon eğrisi	115
Şekil 5.13	KOİ fraksiyonlarının bulunması için kullanılan modelin simülasyonu	117
Şekil 5.14	OTH ve süzölmüş KOİ grafiği ile S_{50} 'ın belirlenmesi	120
Şekil 5.15	Yüksek F/M oranında elde edilen OTH profili	121
Şekil 5.16	Düşük basınçlı hava hazırlama ve ozonlama sistemi	123
Şekil 6.1	Tüketilen ozon miktarı ile giderilen renk arasındaki ilişki	128
Şekil 6.2	Kinetik hız sabitleri ile ozon dozu arasındaki ilişki	130
Şekil 6.3	Birinci set ozon dozu deneyleri deney ve model sonuçları	132
Şekil 6.4	İkinci set ozon dozu deneyleri deney ve model sonuçları	132

Şekil 6.5	Deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması	135
Şekil 6.6	Birinci set tüketilen ozon-renk giderimi ilişkisi	135
Şekil 6.7	İkinci set tüketilen ozon-renk giderimi ilişkisi	135
Şekil 6.8	Birinci set KOİ giderimi, deney ve kinetik model sonuçları	137
Şekil 6.9	İkinci set KOİ giderimi, deney ve kinetik model sonuçları	137
Şekil 6.10	Birinci set TOK giderimi, deney ve kinetik model sonuçları	137
Şekil 6.11	İkinci set TOK giderimi, deney ve kinetik model sonuçları	138
Şekil 6.12	BOİ ₅ 'in ozonla oksidasyon sonucu değişimi (Birinci Set)	139
Şekil 6.13	BOİ ₅ 'in ozonla oksidasyon sonucu değişimi (İkinci Set)	139
Şekil 6.14	Ozonla oksidasyonla BOİ ₅ /KOİ oranının değişimi (Birinci Set)	140
Şekil 6.15	Ozonla oksidasyonla BOİ ₅ /KOİ oranının değişimi (ikinci Set)	140
Şekil 6.17	Reaksiyon hızı katsayıları ve pH arasındaki ilişki	141
Şekil 6.18	Renk gideriminde pH etkisi, deney ve model sonuçları (Birinci Set)	142
Şekil 6.19	Reaksiyon hızı katsayısı ile pH arasındaki ilişki (İkinci Set)	142
Şekil 6.20	Renk gideriminde pH etkisi, deney ve model sonuçları (İkinci Set)	143
Şekil 6.21	Model katsayılarının (m ve n) bulunması	144
Şekil 6.22	m ve n'in pH ile olan ilişkisi	145
Şekil 6.23	Tüketilen ozon miktarı ile renk değişiminde pH'nın etkisi	146
Şekil 6.24	pH'nın ozon tüketimine etkisi (Birinci set)	147
Şekil 6.25	Uygulanan ozon dozu ile kinetik hız sabitleri arasındaki ilişki	148
Şekil 6.26	1:1 Metal Kompleks Boyalar için ozon dozunun renk giderimine etkisi	148
Şekil 6.27	1:2 Metal Kompleks Boyalar için ozon dozunun renk giderimine etkisi	149
Şekil 6.28	Tüketilen ozon-renk giderimi modeli parametrelerinin bulunması	149
Şekil 6.29	1:1 metal kompleks boyalar için model ve deney sonuçları	150
Şekil 6.30	1:2 metal kompleks boyalar için model ve deney sonuçları	150
Şekil 6.31	Reaksiyon hızı katsayısının pH ile değişimi	151
Şekil 6.32	1:1 metal kompleks boya banyosu atıksularından renk gideriminde pH'nın etkisi, model ve deney verileri	152
Şekil 6.33	Reaksiyon hızı katsayısı-pH ilişkisi	152
Şekil 6.34	1:2 metal kompleks boya banyosu atıksularından renk gideriminde pH'nın etkisi, model ve deney verileri	153
Şekil 6.35	Deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması (1:1 Metal Kompleks Boyalar)	153
Şekil 6.36	1:1 metal kompleks boyalarda pH'nın ozon tüketimine etkisi	154
Şekil 6.37	PB1 atıksularında ozonla oksidasyonla renk ve KOİ giderimi	155
Şekil 6.38	PB2 atıksularında ozonla oksidasyonla renk ve KOİ giderimi	155
Şekil 6.39	Birleştirilmiş atıksularda ozonla oksidasyonla renk ve KOİ giderimi	156
Şekil 6.40	Tüketilen ozon-renkgiderimi, deney ve model sonuçları (PB1)	156
Şekil 6.41	Tüketilen ozon-renkgiderimi, deney ve model sonuçları (PB2)	157

Şekil 6.42	Tüketilen ozon-renk giderimi, deney ve model sonuçları (PB1+PB2)	157
Şekil 6.43	Deney sonuçlarının birinci derece kinetiğine uygulanması	158
Şekil 6.44	Boya konsantrasyonu ile kinetik hız sabitleri arasındaki ilişki	158
Şekil 6.45	Neolan Red REG için deney ve kinetik model sonuçları	159
Şekil 6.46	Model katsayılarının bulunması	160
Şekil 6.47	m ve n katsayılarının giriş boya konsantrasyonları ile ilişkisi	161
Şekil 6.48	Tüketilen ozon-renk giderimi ilişkisi, deney ve model verileri	161
Şekil 6.49	Başlangıç boya konsantrasyonu ile spesifik ozon dozu arasındaki ilişki	162
Şekil 6.50	Deney sonuçlarının birinci derece kinetiğine uygulanması	163
Şekil 6.51	Boya konsantrasyonu ile kinetik hız sabitleri arasındaki ilişki	163
Şekil 6.52	Deney ve model sonuçları	164
Şekil 6.53	Model katsayılarının bulunması	164
Şekil 6.54	Model katsayılarının konsantrasyon ile ilişkisi	165
Şekil 6.55	Tüketilen ozon-renk giderimi ilişkisi, deney ve model verileri	166
Şekil 6.49	Başlangıç boya konsantrasyonu ile spesifik ozon dozu arasındaki ilişki	166
Şekil 6.50	Lanasan Yellow CF-B'nin ozonla oksidasyon model sonuçları	168
Şekil 6.51	Lanasan Red CF-B'nin ozonla oksidasyon model sonuçları	168
Şekil 6.52	Lanasan Blue CF-A'nın ozonla oksidasyon model sonuçları	169
Şekil 6.53	Reactive Orange 16'nın ozonla oksidasyon model sonuçları	169
Şekil 6.54	Basic Blue 3'ün kinetik model sonuçları	169
Şekil 6.55	Acid Red 337'nin ozonla oksidasyon model sonuçları	170
Şekil 6.56	Uygulanan ozon dozuna göre boyaların renk giderim verimleri	170
Şekil 6.57	Atıksu için KOİ bileşenlerinin belirlenmesi	171
Şekil 6.58	Ozonlanmış atıksu için KOİ bileşenlerinin belirlenmesi	172
Şekil 6.59	S _s ve Y _H 'ın respirometrik yöntemle belirlenmesi	173
Şekil 6.60	Maksimum çoğalma hızının (μ_H) belirlenmesi	174
Şekil 6.61	Uygulanacak ozon dozuna göre debi-maliyet ilişkisi	175
Şekil 6.62	Uygulanacak ozon dozuna göre debi-işletme maliyeti ilişkisi	176
Şekil 6.62	Debi-Birim Maliyet ilişkisi	177
Şekil A.1	Birinci set deney sonuçlarının ikinci derece kinetiğine uygulanması (Ozon dozunun renk giderimine etkisi)	194
Şekil A.2	İkinci set deney sonuçlarının ikinci derece kinetiğine uygulanması (Ozon dozunun renk giderimine etkisi)	194
Şekil A.3	Birinci set KOİ giderimi kinetik hız sabitlerinin bulunması	196
Şekil A.4	İkinci set KOİ giderimi kinetik hız sabitlerinin bulunması	197
Şekil A.5	KOİ giderim hız sabitleri ile ozon dozu arasındaki ilişki	197
Şekil A.6	Birinci set TOK giderimi kinetik hız sabitlerinin bulunması	198
Şekil A.7	İkinci set TOK giderimi kinetik hız sabitlerinin bulunması	198
Şekil A.8	TOK giderim hız sabitleri ile ozon dozu arasındaki ilişki	199
Şekil B.1	Reaksiyon hızı katsayılarının bulunması (Birinci Set)	201
Şekil B.2	Reaksiyon hızı katsayılarının bulunması (İkinci Set)	203
Şekil C.1	Kinetik katsayıların bulunması (1:1 metal kompleks boyalar)	205
Şekil C.2	Kinetik katsayıların bulunması (1:2 metal kompleks boyalar)	205

Sayfa No:

Şekil D.1	1:1 metal kompleks boya banyosu atıksularından renk gideriminde kinetik hız sabitlerinin bulunması	209
Şekil D.2	1:2 metal kompleks boya banyosu atıksularından renk gideriminde kinetik hız sabitlerinin bulunması	209
Şekil E.1	Neolan Red REG'in ozonla oksidasyonu sırasında absorbansın değişimi	213
Şekil E.2	Neolan Blue 2G'in ozonla oksidasyonu sırasında absorbansın değişimi	215



SEMBOL LİSTESİ

A	:Gaz difüzyonunun meydana geldiği alan, m^2
b_H	:İçsel sonum hızı, $gün^{-1}$
C_S	:Biyolojik olarak ayrışabilen organik madde konsantrasyonu, (mg KOİ/L)
C_T	:Toplam organik madde konsantrasyonu, (mg KOİ/L)
D_s	: Spesifik ozon dozu, (mgO ₃ /mg-boya; mgO ₃ /L-Pt-Co)
D_t	:Tüketilen ozon dozu (mg/L-atıksu)
D_u	:Uygulanan ozon dozu (mg/L-atıksu)
f_E	:İnert biyokütle fraksiyonu
f_{ss}	:Giriş KOİ'sinin kolay ayrışabilir kısmı
H_a	:Görünen Henry Sabiti, atm/ozonun sudaki molar fraksiyonu
H_a	:Hatta sayısı
H_A	:Sıcaklığa bağlı olarak gazın absorpsiyon ısısı, °K
ΔH_f	:Reaksiyonun serbest enerjisi, kcal/M
I	:Çözeltilerin iyonik kuvveti, M
I^*	:UV ışığı yoğunluğu
k, k', k''	:Kinetik hız sabiti, reaksiyon derecesine göre değişir
K_g	:Gazın difüzyon sabiti, m^2/s
$*K_H$	:Henry Sabiti, atm.m ³ /g-M
K_{O_3}	:Ozonun difüzyon sabiti $1.74 \times 10^{-9} m^2/s$ 'dir
k_{La}	:Kütle transfer katsayısı, s^{-1}
M	:Gazın birim hacminin kütlesi, kg gaz/m ³ gaz (Ozon için 2.14)
n_i, n_T	:Gaz fazdaki fraksiyonel ve toplam mol sayıları
$[O_3^*]$	:Ozonun sudaki maksimum çözünmüş konsantrasyonu, mg/L veya M/L
$[O_3]$	:Ozonun suda t anındaki çözünmüş konsantrasyonu, mg/L veya M/L
$[O_3]_{0(gaz)}$	:Ozonatörden çıkan gaz akımı içerisindeki ozon konsantrasyonu, mg/L
$[O_3]_{(gaz)}$	:Reaktörü terk eden gaz akımı içerisindeki ozon konsantrasyonu, mg/L
OH^*	:Hidroksil radikali
P_{O_3}	:Ozonun kısmi basıncı, atm
Q_G	:Ozonatöre verilen besleme gazının debisi, L/dak
r_C	:Gazın sudaki konsantrasyon değişimi, mg/L
R	:Üniversal gaz sabiti, 82 atm.m ³ /M
S	:Çözünürlük sabiti
S_I	:Çözünmüş inert organik madde konsantrasyonu, (mg KOİ/L)
S_P	:İnert mikrobiyal çözünmüş ürün konsantrasyonu, (mg KOİ/L)
S_S	:Kolay ayrışabilen organik madde konsantrasyonu, (mg KOİ/L)
S_T	:Çözünmüş toplam organik madde konsantrasyonu, (mg KOİ/L)
$[S]$	:Hidroksil radikal süpürücü konsantrasyonu, M/L
T	:Sıcaklık, °K veya °C
V_L	:Reaktördeki numune hacmi, L
V_T	:Gaz fazın toplam hacmi, m ³
x	:Sıvı fazdaki ozonun molar fraksiyonu

X_H	:Aktif heterotrofik biyokütle konsantrasyonu, mg UAKM/L
X_I	:Partiküler inert organik madde konsantrasyonu, (mg KOİ/L)
X_S	:Partiküler yavaş ayrışan organik madde konsantrasyonu, (mg KOİ/L)
Y_H	:Dönüşüm oranı, mg UAKM/mg KOİ
Y_I	:Başlangıç çözünmüş KOİ'deki inert KOİ oranı
Y_{SP}	:Çözünmüş mikrobiyal ürünlerin biyolojik ayrışabilen KOİ'ye oranı
β	:Bunsen absorpsiyon katsayısı
λ	:Dalga boyu, nm
μ	:Suyun dinamik vizkositesi, kg/m.s
$\hat{\mu}_H$	:Maksimum spesifik çoğalma hızı, gün ⁻¹



TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN OZONLAMA İLE RENK GİDERİMİ VE OZONLAMAMANIN BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞE ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk gideriminde uygulanan ozon dozu, ozonlama süresi, renk yoğunluğu (boya konsantrasyonu) ve pH'nın renk giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma sonuçları kinetik değerlendirmelere tabi tutularak uygun temas süreleri ve ozon dozları araştırılmıştır. Kinetik değerlendirmenin yanında, reaksiyonda tüketilen ozon miktarı ile renk giderimi arasında gerekli ozon dozunun tespit edilmesini sağlayan matematiksel bir ifade geliştirilmiştir. Çalışmada ayrıca KOİ, BOİ₅ ve TOK parametreleri de izlenerek ozonlamanın organik madde giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, ozonlanmış ve ozonlanmamış atıksuyun KOİ bileşenleri tespit edilerek açıklanmaya çalışılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmaların değerlendirilmesi sonunda tüketilen ozon dozu (D_t) ile renk giderimi arasında;

$$C = C_0 - \frac{D_t}{m + nD_t} \quad (1)$$

ile ifade edilen bir bağıntı geliştirilmiştir. Bu bağıntı renk gideriminde stokiyometrik ozon dozunun bulunmasında çok büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Modele pH ve boya konsantrasyonu gibi parametreleri de dahil etmek mümkündür.

Atıksuya uygulanan ozon dozu (D_u) arttıkça reaksiyon hızı da artırmaktadır. Bu artış gaz fazdan sıvı faza ozon transferinin artışından kaynaklanmaktadır. Ancak bu durum ozon kullanım oranını azaltmaktadır. Tüketilen ozon ile renk giderimi arasında stokiyometrik bir oran tespit edilmiştir.

pH'nın ozonla oksidasyon hızı üzerindeki etkisi oldukça sınırlı olup, yüksek pH'da reaksiyon hızı ve ozon kullanma oranı bir miktar artmaktadır.

Atıksuyun renk yoğunluğu ve atıksuda bulunan boya türünün okside olma kabiliyeti temas süresinin uzamasına veya kısalmasına sebep olmaktadır. Zor okside olan boya türlerinin hakim olduğu atıksulardan renk gideriminde düşük ozon dozları ve uzun temas süreleri ozon kullanımı açısından daha uygun olmaktadır.

Artan boyar madde konsantrasyonu, boya giderim hız sabitlerini ve spesifik ozon dozunu (D_s) azaltmaktadır.

Çok yüksek renk gideriminin sağlandığı durumlarda düşük KOİ ve TOK giderme verimleri elde edilmiştir. Aynı şartlarda BOİ₅'in bir süre arttığı ve sonra azaldığı gözlenmiştir.

Kısmi ozonlama ile atıksuyun inert organik kısmında (S_I) azalma, kolay ayrılan kısmında (S_S) bir miktar artış meydana gelmiştir. Ayrıca ozonlama ile maksimum çoğalma hızını ($\hat{\mu}_H$) bir miktar artırmak da mümkün olmaktadır.



COLOR REMOVAL FROM TEXTILE EFFLUENTS BY OZONATION AND THE EFFECT OF OZONATION ON THE BIOLOGICAL TREATABILITY

SUMMARY

In this study, the effect of applied ozone dose, ozonation time, color strength (dye concentration) and pH on the color removal from textile industry by ozonation were investigated. Suitable contact time and applied ozone dose were searched by evaluation of the experimental results. Besides the kinetic evaluation to determine the required ozone dose, a mathematical relationship between the consumed ozone dose and the color removal was developed. COD, TOC and BOD₅ were monitored during the experiments to investigate the effect of ozonation on the removal of organic matter.

The effect of ozonation on the biological treatability of the wastewater was investigated to determine COD fractions of the ozonated and nonozonated wastewater.

An equation was developed between the consumed ozone dose (D_t) and color removal which best fitted all the experimental results, evaluation of experimental results.

$$C = C_0 - \frac{D_t}{m + nD_t} \quad (1)$$

This equation is useful to determine the stoichiometric ozone dose for the color removal. pH and the dye concentration parameters can also be integrated with the equation.

The reaction rate increased with an increase of the applied ozone dose (D_u). This can be explained by increasing of ozone transfer from gas phase to liquid phase. However, the ozone utilization rate was decreased with increasing applied ozone dose. A stoichiometric ratio was observed between the consumed ozone and the color removal.

Limited effect of pH on the ozone oxidation rate was observed. However, the reaction rate and ozone utilization ratio were increased at high pH values.

The color strength and the type of dye caused increasing or decreasing of the ozonation time of wastewater. Low ozone dose with long ozonation time, resulted in the proper solution for the ozone utilization ratio to remove the color from the wastewater containing the ozone resistant dye types.

Color removal rate constant and the specific ozone dose (D_s) decreased with increasing dye concentration of the sample.

Although, high color removal efficiency was observed, COD and TOC removal efficiency were relatively low. At the initial stage of ozonation, BOD_5 increased followed by gradual decrease.

The inert fraction of organic matter (S_I) decreased and readily biodegradable fraction of organic matter increased by partial ozonation. It is also possible to increase the maximum specific growth rate ($\hat{\mu}_H$) to some degree in wastewater treated by ozonation.



1. AMAÇ VE KAPSAM

Sentetik boyar maddeler tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100,000'in üzerinde sentetik boya üretim faaliyetlerinde kullanılmakta ve yılda 700,000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan (kullanılmayan) boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda, bu atıkların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır.

Arıtıldıktan sonra renkleri giderilmeden deşarj edilen atıksular, alıcı ortamın ekolojik sisteminde rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Renk, güneş ışığını absorblayarak alıcı ortamın fotosentez olayını engeller, bu da ortamın çözünmüş oksijen değeri düşürür ve ekosistemde yaşayan ve oksijen azlığına toleransı olmayan canlıların yok olmasına sebep olur.

Tekstil endüstrisi atıksuları ve diğer renkli atıksuların arıtılmasında kimyasal ve biyolojik yöntemler yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Konvansiyonel parametreler açısından başarılı olan bu sistemler, renk giderimi açısından yetersiz kalmaktadırlar. Bazı boyar maddeler için uygun sonuçlar veren fiziko-kimyasal prosesler bütün boyar maddelere uygulanamamakta ve boyar maddelerin yüksek moleküllü bileşikleri biyolojik arıtma proseslerinde indirgenememektedir.

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

Kimyasal bakımdan en güçlü oksitleyicilerden birisi olan ve önceleri sadece dezenfeksiyon amacına yönelik olarak kullanılan ozon, yüksek renk giderme verimi sağlaması, biyolojik arıtma proseslerinin verimini artırması ve mevcut arıtma sistemlerine kolayca entegre olması gibi sebeplerden dolayı son yıllarda yaygın bir şekilde araştırılmaya başlamıştır.

Ozonla oksidasyon, çevre mühendisliğinin bir çok alanında kullanılabilecek özelliklere sahiptir. Ancak prosesin pahalı olması uygulamalarda ekonomiyi ön plana çıkarmaktadır .

Gerek renk giderimi, gerekse kısmi oksidasyon ile biyolojik arıtma proseslerinin verimini artırma amaçlı ozon kullanımlarında, atıksuya uygulanacak ozon dozunun tespiti büyük önem taşımaktadır. Efektif ozon kullanımının sağlanması için gerekli ozonlama süresi, ozon tüketimine etki eden pH ve atıksuyun renk yoğunluğu uygulanacak ozon dozunun tayininde önemli parametrelerdir.

Bu çalışmada, uygulanan ozon dozu, ozonlama süresi, renk yoğunluğu (boya konsantrasyonu) ve pH'nın ozonla oksidasyonla renk giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma sonuçları kinetik değerlendirmelere tabi tutularak uygun ozonlama süreleri ve ozon dozları araştırılmıştır. Kinetik değerlendirmenin yanında, ozonlama işlemi sırasında tüketilen ozon miktarı ile renk giderimi arasında ozon dozunun tespit edilmesini kolaylaştıran matematiksel bir ifade geliştirilmiştir.

Çalışmalarda, renk giderimin haricinde KOİ, BOİ₅ ve TOK parametreleri de ölçülerek, ozonlamanın organik madde giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, ozonlanmış ve ozonlanmamış atıksuyun KOİ bileşenleri tespit edilerek belirlenmeye çalışılmıştır.

Ozonlama prosesi ile arıtma için, debiye ve uygulanan ozon dozuna bağlı olarak birim maliyetlerin hesaplanmasına yönelik grafikler geliştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıksular, üretimde kullanılan proseslerin çeşitli olması, boyamada kullanılan boyaların boyanacak elyafa göre birbirlerinden farklı olması, gerek boyamada, gerekse diğer işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerin çeşitli olması gibi sebeplerden dolayı tanımlanması en zor atıksulardan birisidir. Ancak ortak bazı parametreler, hemen bütün tekstil atıksularının karakteristik özelliklerindendir. Bunlar; renk, yüksek miktarda çözünmüş katı madde, yüksek KOİ, geniş pH aralığı ve üretim proseslerinde çok su kullanımıdır.

Tekstil atıksularını diğer endüstriyel atıksulardan ayıran en önemli özellik bu atıksuların renkli olmalarıdır. Renk, atıksuyun fiziksel bir özelliğidir ancak kullanılan renkler ve bu renkleri elde etmekte kullanılan kimyasal maddelerin çok çeşitli olması, bu atıksuların diğer kirletici parametrelerinin de çok çeşitli olmasının en önemli sebebidir. Tekstil atıksuları, coğrafi şartlara, kültürel özelliklere ve günün modasına göre, renk ve diğer parametreler açısından oldukça değişkenlik göstermektedirler. Tekstil atıksularının kirletici parametrelerinin değişkenliği aynı işletme içerisinde, mevsimlere ve yukarıda sayılan özelliklere göre değişeceği gibi tek çeşit üretim yapan işletmelerde bu değişiklik hiç olmayabilir.

Tekstil atıksularının geniş pH aralığı, pH toleransı düşük olan konvansiyonel biyolojik ve kimyasal arıtma tesislerinde zorluklara sebep olmaktadır. Yoğun renk ve çözünmüş maddenin birlikte bulunması, atıksuda yüksek oranda bulanıklığa sebep olmaktadır. Boyar maddelerin yüksek moleküllü bileşikleri aktif çamur sistemlerinde biyolojik olarak indirgenememektedir. Yukarıdaki bütün problemlerine rağmen, tekstil atıksularının renk dışındaki bütün parametreleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma faaliyetleriyle giderilebilmektedir. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan prosesler, uygulanma durumları, performansları ve sınırlamaları Tablo 2.1’de verilmiştir (Vandevivere ve diğ., 1998).

Renk sadece tekstil atıksularının problemi değildir. Kağıt, fermentasyon (maya), gıda, alkaloid endüstrileri vb gibi faaliyet sahalarından kaynaklanan atıksularda da renk problemleri mevcuttur.

Tablo 2.1 Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için çeşitli teknolojiler
(Vandevivere ve diğ., 1998)

Proses	Arıtma Kademesi	Uygulama Durumu	Performans	Sınırlama
Fenton prosesi	Ön arıtma	Güney Afrika'da büyük ölçek tesisler mevcut.	Çok iyi renk giderimi, Düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti.	Toksik çamur oluşumu.
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot ölçek çalışılıyor.	Çok iyi renk giderimi, Ucuz.	Köpük oluşumu, Elektrot ömrü kısa
Flotasyon	Ön arıtma	Laboratuvar ölçek çalışılıyor.	%90 renk giderimi, %40 KOİ giderimi, Ucuz.	
Membran	İkinci kademe veya ileri arıtma	Güney Afrika'da kullanımı yaygın	Yüksek performans, Su ve kimyasal madde geri kazanımı.	Konsantrinin arıtımı ve bertarafı zor ve pahalı
Aktif çamur	İkinci kademe arıtma.	Yaygın kullanım.	KOİ ve N giderimi	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk ve yüzey aktif maddeler.
Anaerobik+Aerobik	İkinci kademe arıtma.	Çok az tesis mevcut.	İyi KOİ, renk ve toksik madde giderimi.	Yüksek kalıcı renk ve KOİ.
Biyofilm Reaktörler.	İkinci kademe arıtma.	Çin'de bazı pilot ölçek tesisler mevcut.	İyi KOİ ve renk giderimi.	
Mantar(Fungi)/H ₂ O ₂	İkinci kademe arıtma.	Laboratuvar ölçek	Çok iyi renk giderimi	
Koagülasyon-Flokülasyon	Ön, ikinci kademe veya ileri arıtma	Çok yaygın kullanım	Çok iyi renk giderimi, Su geri kazanımı	Her zaman etkili değildir, Çamur problemi
Ozon	İleri arıtma	Büyük ölçek tesisler mevcut	Çok iyi renk giderimi, Su geri kazanımı	Pahalı, Aldehit oluşumu
Sorpsiyon (karbon, kil, biyokütle)	Ön veya ileri arıtma	Sorbent tipine bağlı olarak laboratuvar veya tam ölçek	Yeni sorbentler etkili ve ucuz, Su geri kazanımı	Yüksek bertaraf ve rejenerasyon maliyeti
Fotokataliz	İleri arıtma	Pilot ölçek çalışılıyor	İyi renk ve toksik madde giderimi	Sadece son adımda kullanılır.

2.1 Renk Giderim Metotları

Ülkemizde halen bir deşarj limiti olmayan, ancak dünyanın gelişmiş bir çok ülkesinde denetlenen bir parametre olan rengin giderilmesi ile ilgili değişik arıtma uygulamaları yapılmakta ve halen çok sayıda araştırma sürdürülmektedir. Adsorbsiyon, kimyasal koagülasyon, elektrokimyasal metotlar, membran, iyon değişimi, oksidasyon ve ileri oksidasyon teknikleri renk giderimi konusunda üzerinde durulan arıtma teknolojileridir. Tablo 2.2, boya sınıflarına göre yaygın olarak uygulanan renk giderme metotlarını göstermektedir (Correia ve diğ., 1994).

Renk giderim metotlarının en önemlilerinden birisi kimyasal oksidasyondur. Ozon, klor, hidrojen peroksit ve ıslak hava oksidasyonu (wet-air oxidation) renk

gideriminde kullanılan kimyasal oksidasyon metotlarındandır. Oksidasyonun veriminin artırılması için bazen katalizörler kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılan bu metotlar; O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, fenton reagent (Fe^{2+}/H_2O_2), TiO_2/UV gibi kombinasyonlardan oluşmaktadır.

Tablo 2.2 Boya sınıfına göre renk giderme metotları (Correia ve diğ., 1994)

Sınıflama	Boya türü	Şarj/Çözelti durumu	Teknoloji
Non-iyonik	Dispers Azoik Vat Sülfür	Negatif yükle şarj Kolloidal	Koagülasyon Membran Oksidasyon
Anyonik	Asit Reaktif Direk Mordan Metal kompleks	Anyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon değişimi Membran Oksidasyon
Katyonik	Bazik	Katyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon değişimi Membran Oksidasyon

2.1.1 Biyolojik arıtma

Konvansiyonel aktif çamur sistemleri tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmakta ve yüksek organik madde giderimi sağlamaktadır (Shriver ve Dague, 1977). Ancak evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında çok yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya bileşikler ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da hiç bozunmamaktadırlar. Atıksuda, bazik, direk ve bazı azo boya (Asit Sarı 151, Asit Kırmızı 337 vb) atıkları varsa, mikroorganizmalar bunları biyolojik olarak indirgeyememekte, ancak bir kısmını adsorbe ederek ortamdan uzaklaştırılmaktadır (Bhattacharya, 1992). Aktif çamur sistemleri, reaktif ve asit boyaları çok zayıf olarak giderebilmektedir. Ön çöktürme ile dispers ve vat gibi çözünmeyen boyalar yüksek oranda giderilmektedir.

Azo boyaların büyük bir kısmı anaerobik şartlarda aromatik aminlere dönüşürler, bunlar da biyolojik olarak kolay ayrışan bileşiklerdir (Beydilli ve diğ., 1998). Anaerobik prosesler bir çok boyalar için (azo boyalar) renk gideriminde başarılıdırlar. Sodyum klorür yerine sodyum sülfat kullanan ve boyalarında metal

bulunan atıksuların anaerobik arıtımında, sülfat ve metaller inhibisyon etkisi yapmaktadır. Anaerobik arıtmanın ürünlerinden olan toksik-kanserojen aromatik aminlerin oluşması da anaerobik arıtmanın dezavantajlarından birisidir.

Krull ve diğ. (1998), konsantre boya atıklarının anoksik/biyolojik olarak kesikli sistemlerde arıtılabileceğini ve yeterli seviyede renk gideriminin sağlanabileceğini ifade etmişlerdir. Araştırmacılara göre, anoksik fazda renk verici maddeler fakültatif mikroorganizmalar tarafından parçalanmakta, aerobik fazda ise parçalanmış ürünler biyolojik olarak indirgenmektedir.

Bazı boyar maddeleri parçalayan mikroorganizmalar üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. Bu mikroorganizmalardan en bilineni *Pseudomonas* sp.'dir. Kanekar ve diğ. (1996), bu mikroorganizmanın metil viyoleto boyar maddesini ve fenolik bileşikler parçaladığını ve ortalama %63 civarında renk gideriminin elde edildiğini ifade etmişlerdir.

2.1.2 Adsorbsiyon

Adsorpsiyon, renk giderimi açısından oldukça etkin bir metottur. En yaygın kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, aktif kömür, silika jel, boksit, odun, selüloz türevleri, zeolit, bentonit ve odun külü gibi kolay elde edilen ve ucuz adsorban maddeler de renk giderimi için uygun malzemelerdir. Ancak, ilk yatırım maliyeti yüksek olan adsorpsiyon prosesinde, adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir. Bu da prosesin işletme maliyetinin yükselmesine sebep olmaktadır.

Bir çok asit ve reaktif boyalar suda çok iyi çözündükleri için adsorpsiyonla atıksudan giderilmeleri çok zordur. Ancak aktif karbon, diğer bütün boyalar için iyi sonuçlar vermektedir. Pahalı olduğu için, yerine aktif karbon kadar verimli olmasa da odun kömürü, kok veya turba da kullanılmaktadır. Tünay ve diğ. (1996), reaktif boyama yapan bir tekstil işletmesinin biyolojik arıtma çıkışından aldıkları numuneler üzerinde yaptıkları deneylerde 2 g/L'lik granüler aktif karbon dozajıyla %80'lik bir renk giderme verimi elde etmişlerdir.

Üzerinde en çok çalışılan adsorban madde olan aktif karbon yerine, daha ucuz ve tabii olarak sağlanabilen bazı adsorbanlar üzerinde halen çalışılmaktadır. Meyer ve

diğ. (1992), vermikülit, odun talaşı, odun kömürü, mısır koçanı, kum, çeltik kabuğu ve turba ile renk giderme deneyleri yapmışlar, maksimum % 67 renk giderimini odun kömürü ile elde etmişlerdir. Turba, demir-çelik cürufu, bentonit ve uçucu kül, kullanılabilirliği araştırılan diğer ucuz adsorban maddelerdir. Turba, Bazik Mavi 9, Dispers Kırmızı 1 ve Asit Mavi 29'u bir dereceye kadar, bentonit, Bazik Mavi 9 ve Dispers Kırmızı 1'i çok iyi derecede, demir-çelik cürufu, Dispers Kırmızı 1 ve Asit Kırmızı 91'i iyi derecede ve uçucu kül bu dört boyayı çok iyi derecede adsorbe etme kapasitesine sahiptir (Ramakrishna ve Viraraghavan, 1997). El-Geundi (1991), mısır saplarını kurutup, öğütürerek toz haline getirmiş ve bunu adsorban olarak kullanmıştır. Astrazon Mavi, Maxilon Kırmızı, Erionyl Kırmızı ve Telon Mavi boyalarla yaptığı adsorbsiyon çalışmasında, her gram mısır sapı tozunun 160 ve 94.5 mg Astrazon Mavi ve Maxilon Kırmızı bazik boyalarını adsorbe ettiğini, diğer asit boyaların gideriminde çok fazla etkili olmadığını ifade etmiştir. İnorganik adsorbanlardan sentetik kil (clay), geniş pH ve sıcaklık aralığında giderilmesi en problemli üç reaktif boyaya (Reaktif Mavi 71, Reaktif Kırmızı 120, Reaktif Kırmızı 198) aktif karbondan daha iyi cevap vermektedir. Boksitin adsorbsiyon kapasitesi, asidik şartlarda aktif karbonun kapasitesine ulaşmakta ve reaktif boyaların giderilmesinde başarılı olmaktadır (Lambert ve diğ., 1997).

Atıksulardan renk giderimi çalışmalarında ölü makro fungusların kullanılması oldukça yenidir. Bunlardan *Fomitopsis carnea*, katyonik boyalarda oldukça iyi sonuç vermekte ve adsorbsiyon kapasitesi 500-650 mg-boya/g-fungi olmaktadır (Mittal ve Gupta, 1996). Aktif çamur sistemlerinden çekilen fazla çamurun mikroorganizmalar öldükten sonra adsorban olarak renk gideriminde kullanılması da son yıllarda üzerinde çalışılan konulardan birisidir. Nitekim ölü mikroorganizmaların canlı mikroorganizmalardan daha fazla boya adsorbe ettiği Hu (1996) tarafından ifade edilmiştir. Bir başka çalışmada, mantar (white rot fungus) cinsinden canlı *Trametes versicolor*'la azo, antrakinon ve indigo türü boyaların giderilmesi kinetiği çalışılmıştır (Wang ve Yu, 1998).

2.1.3 Koagülasyon-Flokülasyon

Kimyasal koagülasyonla ön, esas ve ileri arıtma kademelerinde tekstil atıksularında renk giderimi uygulamaları yapılmaktadır. Ancak, oluşan çamurun toksik olması ve zararlı atık olarak uzaklaştırılması gerekliliği yöntemin zayıf yönüdür.

Yumaklaştırıcı olarak genellikle demir ve alüminyum tuzları ile kireç/demir tuzları kombinasyonu kullanılmaktadır. Bazen aktif alümina, bentonit ve kaolin de kullanılmaktadır. Yumaklaşma probleminin olduğu durumlarda sisteme anyonik, katyonik veya non-iyonik organik polimerler de ilave edilmektedir.

Kimyasal koagülasyonla renk giderimi çalışmalarının tarihi çok eskilere dayanmaktadır. Souther ve Alspaugh (1957), alum, demir sülfat, demir klorür ve bunların kireçle kombinasyonları ile hemen her çeşit boyar madde grubu için renk giderimi çalışmaları yapmışlardır. Buna göre geliştirilmiş (developed dyes), direk, indigo ve vat boyalarda demir sülfat/kireç, anilin siyahında alum/kireç kombinasyonları, naftol ve sülfür boyalarda ise alum, kalsiyum klorür ve sülfürik asit iyi giderim sağlamaktadır.

Lin ve Chen (1997a) ile Lin ve Liu (1994), boyama prosesinde çok değişik boyalar kullanan bir tekstil endüstrisi atıksularında yaptıkları çalışmalarda, 100 mg/L polialiminyumklorür (PAC) ve 1 mg/L polielektrolit ile % 97.3'lük bir renk giderimi sağlanarak suyun yeniden kullanım standardını ulaştığını ifade etmişlerdir.

Tünay ve diğ. (1996), asit ve reaktif boyama yapan iki işletmenin atıksularında kimyasal koagülasyonla renk giderimi çalışmaları yapmışlardır. Araştırmacılar çalışmalarında, asit boyama yapan fabrika atıksularında 1000 mg/L alum dozunda % 55, denenen diğer koagülantlarda (FeCl_3 , FeSO_4) %15-22 arasında renk giderimi elde etmişlerdir. " FeSO_4 +kireç", pH=10.5'da reaktif boyar maddelerin giderilmesi için en iyi verimi sağlamıştır (%91).

Wenzel ve diğ. (1996), çeşitli tipte reaktif grupları olan azo tipi kromorlara sahip 39 değişik reaktif boyanın sentetik ve gerçek atıksu numunelerinde kimyasal koagülasyonla renk giderimi deneyleri yapmışlar ve kullandıkları kimyasalları, renk giderme verimlerine göre sınıflandırmışlardır. Organik polimerler ve PAC'ın renk gideriminde uygun kimyasallar olarak bulunduğu çalışmada düşük pH'da düşük dozların yeterli olduğu, ancak flokülasyon/çökeltme özellikleri bakımından yüksek pH seviyelerinin daha iyi sonuç verdiği belirtilmiş, uygun sıcaklık için ise 20-40 °C aralığını tavsiye edilmiştir.

2.1.4 Filtrasyon

Membran prosesler, boyama sırasında elyafa geçemeyen boyar maddelerin, boyamada kullanılan yardımcı kimyasalların ve suyun geri kazanılması amacıyla kullanılmaktadır. Membran proseslerde iki çıkış akımı vardır. Bunlar; arıtılmış su akımı ve konsantre akım. Arıtılmış su tekrar kullanılabilir, konsantre kısım ise kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak ya ileri arıtmaya tabi tutulur veya kanalizasyona deşarj edilir. Güney Afrika gibi suyun çok kısıtlı olduğu yerlerde membran proseslerin kullanımı yaygındır (Buckley, 1992). Membran proseslerle boyar madde giderilmesi için teknoloji seçimi, boyanın sınıfına ve istenen çıkış akımı kalitesine göre değişmektedir.

Mikrofiltrasyon. Mikrofiltrasyon, boya banyolarından ve yıkama sularından koloidal boyaların giderilmesi için uygundur. Bu süreçte yardımcı kimyasallar permeatta kalmakta ve geri kazanılabilmektedir. Mikrofiltrasyon, sülfür, vat ve azoik, polyester boyamasında kullanılan dispers boyaların atıksudan ayrılması için kullanılmaktadır.

Ters ozmoz. Ters ozmoz, boya banyolarından gelen iyonların ve daha büyük maddelerin atıksudan ayrılması için kullanılmaktadır. Bu süreçle asit, metal kompleks, direk, bazik ve reaktif boyalar gibi çözünen boyaların atıksudan tamamen ayrılması mümkün olmaktadır. Direk ve reaktif boyamada yüksek elektrolit konsantrasyonları gerektiği için, bu boya banyosu atıklarına ters ozmoz uygulanamamakta, ancak kazan yıkama sularına uygulanabilmektedir. Prosesin uygulandığı her durumda permeat renksiz ve toplam katı miktarı çok düşük olmaktadır. Ters ozmoz, yıkama kimyasalları ve pamuk mumu gibi maddelerin membranı tıkaması sebebiyle pamuk kumaş boyamasından gelen ve arıtılmamış atıksularda kullanılması uygun olmamaktadır.

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

Nanofiltrasyon. Nanofiltrasyon, ters ozmoz ile ultrafiltrasyon arasındaki kolloidlerin ayrılması için kullanılmaktadır. Bu proses pamuklu boyama yapan boya banyosu

atıklarının arıtılması için uygundur. Nanofiltrasyon membran ile atıksudan boyar maddeler giderildiği gibi yeniden kullanılmak üzere elektrolit geri kazanımı da söz konusudur (Wenzel ve diğ., 1996). Rejekteki boya konsantrasyonu artan basınçla artmakta, yeniden kullanılacak suyun rengi, basınç ayarıyla istenilen seviyeye getirilebilmektedir (Buckley, 1992). Nanofiltrasyon ile haşılamada kullanılan kimyasalları da geri kazanmak mümkündür (Bhattacharya, 1992).

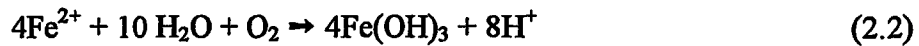
2.1.5 Flotasyon

Bu metodun esas atıksudan ayrılması istenen maddelerin tutunabilecekleri köpükleri oluşturmaktır. Köpükler genellikle iyonik yüzey aktif maddeler vasıtasıyla elde edilmektedir. Atıksu ile 50-100 mg/L yüzey aktif madde karıştırıldıktan sonra reaktöre kısa bir süre basınçlı hava verilirse köpüklere adsorbe olan boyalar temas odasının üzerinden uzaklaştırılır. Bazen köpük stabilitesini sağlamak için köpük püskürtücüler de kullanılmaktadır. Bu metotla %90'lara varan bir renk giderimi ve %40 civarında KOİ giderimi elde etmek mümkündür (Vandevivere ve diğ., 1998).

Hong ve Huang (1993), anyonik bir boya olan Direk Mavi 1'i katyonik bir yüzey aktif madde (hegzadesil trimetil amonyum) kullanarak 5 dakikalık bir iyon flotasyon prosesine maruz bırakarak %98'lik bir renk giderim verimi elde etmişler ve stokiyometrik olarak 2 mol yüzey aktif maddenin 1 mol boyayı tuttuğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca giderme veriminin artan hava debisiyle arttığını ve artan NaNO_3 konsantrasyonu ile azaldığını da belirtmişlerdir.

2.1.6 Elektrokimyasal metotlar

Elektrokimyasal proseslerin mekanizması oldukça komplekstir. Prosesin üç muhtemel mekanizması vardır; elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon. Oksidasyon ve redüksiyon sırasıyla anotta ve demir elektrottan oluşan katotta aşağıdaki denklemlere göre oluşur.



Yeterli güç sağlandığında boya molekülleri katotta küçük organik moleküllere indirgenirler. Bazı küçük organik moleküller ve asılı katı maddeler de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tarafından tutulur ve çökeltme veya H_2 flotasyonu ile uzaklaştırılır. Eğer atıksuya PAC gibi koagülan maddeler ve H_2O_2 gibi oksidan maddeler de ilave edilirse özellikle KOİ giderme verimi artmaktadır (Lin ve Peng, 1994; Lin ve Chen, 1997a).

Oksidasyon her zaman katotta olmaz, boyanın türüne göre anotta da meydana gelebilir. Bunun için genellikle titanyum anotlar kullanılmaktadır. Nitro-bileşikler gibi bazı bileşikler, anodik oksidasyona karşı dirençlidirler ve bunların oksidasyonu katotta meydana gelmektedir. Oksidasyon sırasında nitro-gruplar, amino gruplarına dönüşmekte, bunlar da ilave oksidan olarak sisteme dahil edilen klor tarafından hemen oksitlenmektedirler. Diazo gruplar da katotta diaminlere indirgenirler. Anodik oksidasyonda güçlü klorlu bileşikler oluşmaktadır (Naumczyk ve diğ., 1996). Bu metotla %90'lara varan KOİ ve %99'lara varan renk giderimi elde etmek mümkündür.

2.1.7 Kimyasal oksidasyon

Oksidasyonda amaç, boyar maddelerin kromofor gruplarının renk veremez duruma getirilmesi ve indirgenen ara ürünlerin biyolojik oksidasyona uygun formlara dönüştürülmesidir. Bütün boyalar birçok konjuge olmuş veya aromatik bağlar içerirler ve oksidasyon için seçilen oksidan, doymamış bağlarla reaksiyon vererek bileşiği daha küçük molekülü bileşiklere indirger (Powell ve diğ., 1994).

Boyar maddelerin oksidasyonla giderilmesi için ozonlama, fenton prosesi, klor, klordioksit, hipoklorit, hidrojen peroksit, ıslak hava oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon ve bunların kombinasyonu ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

2.1.7.1 Fenton prosesi

Fenton oksidasyonu, demir (II) tuzları (genellikle FeSO_4) ve hidrojen peroksitin birlikte bulunduğu ortamlarda meydana gelmektedir. Bu ikiliye "Fenton Reagent" denilmektedir. Hidrojen peroksit ve demir (II) iyonları kuvvetli asit ortamda oldukça kararlıdır. Ancak, organik madde ve demir (II) iyonları bulunan kuvvetli asit bir ortama hidrojen peroksit ilave edildiğinde kompleks bir redoks reaksiyonu meydana

gelmektedir. Reaksiyonlar sonucu oluşan hidroksil radikaller doymamış boya molekülleri gibi organiklerle reaksiyona girmekte, böylece kromofor veya boya molekülünün kromojeni zarar görerek renk kaybolmaktadır. Oluşan ara ürünler ise demir iyonlarına tutunarak çökelmektedir. Fenton oksidasyonu çok geniş bir boyar madde grubu için etkilidir. Reaktif, direk, metal kompleks ve pigment boyalarda iyi sonuçlar veren proses, vat ve karışık boyalara da uygulanabilmekte, dispers boyalar da sonuç vermemektedir (Gregor, 1994).

Solozhenko ve diğ. (1995), azo boyar madde grubundan “Aktif Sarı Lightfast 2 KT (AYL)”nin fenton oksidasyonu ile giderilme mekanizmasını incelemişler ve %95-97 oranında renk giderimi elde etmişlerdir. Kuo (1992), fenton prosesiyle dispers, reaktif, direk, asit ve bazik boyaların giderilmesini incelemiştir. Bu iki çalışmada aşağıdaki hususlara dikkat çekilmiştir.

- Fenton oksidasyonu pH=3.5 ve daha düşük değerlerde çok etkili olmaktadır. pH, 8-10 arası değerlerde fenton oksidasyonu değil demir ile koagülasyon meydana gelmektedir (Kang ve Chang, 1997).
- Renk giderimi, FeSO_4 konsantrasyonundan çok giriş hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlıdır. FeSO_4 konsantrasyonu özellikle KOİ giderimi için önemlidir. Renk ve KOİ giderimi için en optimum $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı 3:4'dür (Lin ve Chen, 1997b).
- Renk giderimi, ortamın sıcaklığı artırılarak veya güneş ışığı eşliğinde artırılabilir.
- Giderme verimi boyama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasallara ve boyar maddenin yapısına bağlı olarak değişmektedir.
- Ortalama olarak %88 KOİ ve %97 renk giderimi elde mümkün olmaktadır.
- Fenton koagülasyonu çok sıkı deşarj standartlarını karşılayacak kadar iyi KOİ giderimi sağlamak ve KOİ giderimi Fenton oksidasyonuna oranla daha iyi olmaktadır (Kang ve Chang, 1997).

Fenton oksidasyonu sırasında oluşan küçük ve çökelemeyen flokların çöktürülmesi için ortama PAC ilave edilmesi etkili olmaktadır (Lin ve Chen, 1997b). Fenton oksidasyonunda oluşan çamura fenton çamuru denir ve bu çamurun bertarafı, üzerine adsorbe olan organikler sebebiyle problemli olmaktadır (Gregor, 1994).

2.1.7.2 Klor ve hipoklorit ile oksidasyon

Klor gazı ve sodyum hipoklorit bileşiminin oksidasyon potansiyelleri yüksektir. Genellikle dezenfeksiyon amacıyla kullanılırlarsa da tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi amacıyla çalışmalar da yapılmıştır. Klor gazı ve hipoklorit suda iyonlaşarak hipoklorit iyonunu oluştururlar. Hipoklorik asit aktif oksitleyicidir ve pH azaldıkça oluşumu artar. Hipoklorit, boyar maddelerin kromofor veya kromojen gruplarıyla reaksiyona girerek zarar vermekte ve renk giderimi sağlanmaktadır.

Klor gazı veya hipoklorit ile yüksek oranda KOİ ve renk giderimi elde etmek mümkündür. Ancak tam olarak ayrışmayan ve ara ürünlere dönüşen bazı bileşiklerin hipokloritle klorlu organik bileşikler meydana getirmesi mümkündür. Klorlu organik bileşikler tabii olarak çok zor ayrışan ve kanserojen bileşiklerdir.

Netzer ve Miyamoto (1975), klorlamanın rengi azalttığını ancak TOK'u artırdığını ve aktif çamur için toksik ürünler oluşturduğunu ve biyolojik arıtmanın verimini düşürdüğünü ifade etmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar, renk giderimi sağlanmış bazı numunelerde 24 saat içinde yeniden renk gelişimi tespit etmişlerdir.

Perkins ve diğ. (1994), ikisi antrakinin (Kırmızı 60 ve Blue 60), ikisi monoazo (Oranj 3 ve Kırmızı 13) ve birisi kinolin (Sarı 64) yapısında olan dispers boyalarda ozon ve hipokloritle renk giderimi çalışmaları yapmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre, dispers boyalarda etkili bir renk gideriminin sağlanması için yüksek konsantrasyonda hipoklorite ihtiyaç bulunmaktadır ve boyar maddelerin klorlamaya karşı olan dirençleri birbirinden farklıdır. Oranj 3 ve Kırmızı 60 diğer boyalara oranla klorlamaya karşı daha dirençli boyalardır. Azalan pH ve artan sıcaklık ile renk giderim verimi artmaktadır.

Kabdaşlı ve diğ. (1995), akrilik elyaf boyaması yapan bir işletmeden aldıkları ham atıksu numunelerini sodyum hipokloritle oksidasyona tabi tutmuşlar, %30 KOİ ve %100 renk giderimi elde etmişlerdir. Ancak araştırmacılar, gerekli oksidan dozunun çok yüksek olduğunu ve bu prosesi takip eden biyolojik arıtmaya olumlu bir katkısının olmadığını ifade etmişlerdir.

Tünay ve diğ. (1996), kaynak bazında asit boyalarla yürüttükleri kimyasal oksidasyon deneylerinde 250, 500 ve 1000 mg/L Cl₂ eşdeğeri NaOCl dozajında sırasıyla %46, %89 ve %97 renk giderimi elde etmişlerdir.

2.1.7.3 Fotokatalitik oksidasyon

Fotokatalitik yöntemler, son yirmi yılda özellikle organik kirleticilerin gideriminde yoğun olarak kullanılmaktadır. Metodun esas katalizör yüzeyine uygulanan UV yardımıyla kirleticilere karşı yüksek oksitleme kapasitesine sahip bir ortamın oluşturulmasıdır.

TiO₂, ZnO, WO₃, Fe₂O₃ gibi yarı iletken bir yüzeye sahip bileşiklerin yüzeyleri ışık enerjisine maruz kalırsa, fotonlar yüksek oksidasyon potansiyeline sahip elektron-pozitif boşluk çifti oluştururlar. h⁺ (pozitif boşluk) çoğu organik bileşiği oksitleyerek karbondioksit ve mineral asitlerine dönüştürür. Bu proseste en etkili mekanizma hidroksil radikalının (OH[•]) oluşumudur.

Metodu daha etkili ve ucuz hale getirmek için yapılan çalışmalarda TiO₂ diğer katalizörlere göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Katalizör olarak TiO₂, toksik değildir, oldukça stabildir, oda sıcaklığında çalışılabilir ve bol miktarda mevcut olup ucuzdur.

Bu metodun tekstil atıksularından renk gideriminde kullanılması oldukça yenidir. Li ve Zhang (1996), sekiz değişik boyar madde ile yaptığı deneylerde 4-6 saatlik bir reaksiyonla %95 oranında bir renk giderimini elde etmişlerdir. Ayrıca BOİ'de de artış gözleyerek fotooksidasyonla biyolojik arıtmanın veriminin artırılabilirliğini ifade etmişlerdir. Davis ve diğ. (1994) ise bu metotla, uygun bir katalizör kullanarak iyi bir KOİ gideriminin de olabileceğini ifade etmişlerdir.

2.1.7.4 Islak hava oksidasyonu, Katalitik ıslak hava oksidasyonu

Bu prosesin esas, kapalı bir reaktörde yüksek sıcaklık (tipik olarak 288 °C) ve basınç (tipik olarak 136 atm) altında verilen basınçlı hava ile kirleticilerin mineralizasyonunu sağlamaktır (Eckenfelder, 1989). Kirleticilerin mineralizasyonu artan sıcaklık ve basınçla artmaktadır. Bu metotla bir çok kirletici son ürünlere kadar (su, CO₂ vs.) oksitlenmektedir. Prosesten, çamur veya konsantre atık kaynaklanması söz konusu değildir. Prosesin yüksek kirlilik yüküne sahip ve biyolojik arıtmaya fazla cevap vermeyen atıksularda uygulanması tavsiye edilmektedir (Yue, 1997). Atıksuya homojen (genellikle suda çözünen metaller) veya heterojen bir katalizör ilave edilirse, prosesin verimi artmaktadır. Katalizör ilave edilmiş prosese "Katalitik Islak Hava Oksidasyonu" adı verilmektedir. Katalizör ilavesi reaksiyon hızını

artırdığı gibi gerekli basınç ve sıcaklık seviyelerini de düşürmekte, reaksiyon süresini kısaltmaktadır (Lei ve diğ., 1997) Çok büyük maliyetler gerektirmesi ve işletme problemlerinin olması bu metodun dezavantajlarından.

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

2.1.7.5 Diğer ileri oksidasyon prosesleri

Bu prosesler, H_2O_2/UV , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$ gibi oksidanların kombinasyonlarıdır ve radikal tip reaksiyonlar oluştururlar. Bunlardan ozon ve kombinasyonları ayrı bir başlık altında verileceğinden burada sadece H_2O_2/UV prosesinden bahsedilecektir.

Hidrojen peroksit, tekstil atıksularından renk ve organik madde giderimi için tek başına etkili değildir (Kabdaşlı ve diğ., 1995; Solozhenko ve diğ., 1995). Ancak UV gibi bir katalizör vasıtasıyla bozundurulup hidroksil radikallere dönüştürülerek etkili hale getirilebilir. Reaksiyonlar sırasında oluşan hidroksil radikalleri seçici değildir ve boyar maddeleri, hidrojen atomu çıkartılması ve çifte bağlara katılma şeklinde oksitler (Tünay, 1996). Kromofor grupları veya kromojeni oksitlenen boyar madde renk verici özelliğini kaybeder.

UV/H_2O_2 prosesi azo boyaların giderilmesi için uygundur, ancak ham atıksuda boyar maddelerden başka organik maddeler, ışığı absorbe eden maddeler ve radikal süpürücüler prosese girişim yaparak verimi azaltmaktadır. Düşük pH, radikal süpürücülerin elimine edilmesi için uygundur ancak pH'sı yüksek atıksularda pH'yı düşürmek için çok miktarda asit kullanmak gerekmektedir (Gönenç ve diğ., 1996; Ruppert ve diğ., 1994).

UV/H_2O_2 prosesi reaktif, direk, metal kompleks, dispers ve karışık boyalar içeren atıksulara başarıyla uygulanabilmekte, pigment ve vat boyalarda sonuç vermektedir (Gregor, 1994).

Gregor (1994), ileri oksidasyon teknolojilerinden bazılarının birbirleriyle karşılaştırmasını yaparak her birinin teknik ve ekonomik avantaj ve dezavantajlarını belirtmiştir (Tablo 2.3).

Tablo 2.3 Bazı ileri oksidasyon proseslerinin karşılaştırması (Gregor, 1994)

Proses	Avantajları	Dezavantajları
Fenton Reagent	• Prosesi ve ekipmanı çok basit • KOİ giderimi (reaktif boyalar için geçerli değildir) • Çok düşük ilk yatırım ve düşük işletme maliyeti • Çok düşük enerji tüketimi	• Çamur oluşumu • Özel atık • Tuz oluşumu • Uzun reaksiyon süreleri • Kimyasal ihtiyacı yüksek
FÇG*	• Basit proses ve ekipman • KOİ giderimi (reaktif boyalar için geçerli değildir) • Düşük ilk yatırım ve orta derecede işletme maliyeti	• Tuz oluşumu • Elektroliz ($H_2;O_2$) sırasında gaz üretimi • Kimyasal ihtiyacı çok yüksek • Orta derecede enerji tüketimi
UV/ H_2O_2	• Çamur oluşumu yok • Tuz oluşumu yok • Yüksek güvenlik, kolay uygulama • Kısa reaksiyon süreleri • KOİ giderimi • Kimyasal ihtiyacı çok düşük	• Bütün boyalar için uygun değildir. • Askıda katı maddenin giderilmesi gerekir. • Yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti • Enerji tüketimi çok yüksek
O_3/H_2O_2	• Çamur oluşumu yok • Tuz oluşumu yok • Çok kısa reaksiyon süreleri • Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süreleri • Çok düşük kimyasal ihtiyacı • İlk yatırım maliyeti çok yüksek • İşletme maliyeti ve enerji tüketimi yüksek	• Sıyırma etkisi • Bütün boya tiplerine uygulanamaz • Kullanılmayan ozonun yok edilmesi • Toksikite, güvenlik ve işletme problemleri • Düşük KOİ giderimi

* Fenton çamuru geri devri

2.2 Tekstil Atıksularının Ozon ile Arıtımı

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

Literatürde, tekstil atıksularında yapılan çalışmalar genel olarak üç grupta toplanmaktadır.

1. Boya numuneleriyle hazırlanan sentetik atıksularla yapılan ozonlama çalışmaları ve kinetik çalışmalar.
2. Boya banyosu arta kalan atıksuları, kazan yıkama atıksuları ve dengeleme tankından alınan atıksular ile yapılan ozonlama çalışmaları,

3. Biyolojik arıtma öncesi, biyolojik arıtmanın veriminin artırılmasına ve biyolojik arıtma sonrası renk giderimine yönelik ozonlama çalışmaları.

Sentetik atıksularla yapılan çalışmaların çoğunluğu azo boyalar üzerinedir. Azo boyaların çok büyük bir kısmının biyolojik arıtma proseslerinde mikroorganizmalar tarafından parçalanamaması bu boyar maddelerin bulunduğu atıksuların deşarjında ciddi problemlere sebep olmaktadır. Ayrıca bu boyar madde grubundan bazılarının kanserojen olmasından şüphelenilmesi, bir çok araştırmacının dikkatini bu yöne çekmiştir.

Shu ve Huang (1995), sekiz değişik azo boyanın ozonla ve ozon+UV ile dekompozisyonunu incelemişlerdir. 100 litrelik çelik bir reaktörde gerçekleştirilen deneylerde ozon, taban difüzörleri ile ince kabarcıklar halinde verilmiştir. Araştırmacılar, çalışılan bütün boyaların ozonla dekompozisyonun psedö-birinci derece kinetiğine uyduğunu belirtmişler, boyalardan di-azo grubuna giren Direk Sarı 4 ile Asit Siyah 1'in dekompozisyonunun, mono-azo grubuna giren diğer boyalara oranla daha zor olduğunu belirtmişlerdir. Deneylerde ozonla oksidasyona maruz tutulan boyalar ile yarı ömürleri ve psedö-birinci derece kinetik katsayıları Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4 Azo boyaların yarı ömürleri ve psedö birinci-derece kinetik katsayıları

Azo boyalar	Azo grubu	$t_{1/2}$ (dak)	Kinetik hız sabiti, k' (dak^{-1})	R^2
Asit Siyah 1	di-azo	2.6	0.438	0.957
Asit Oranj 10	mono-azo	2.3	0.695	0.941
Asit Kırmızı 1	mono-azo	2.5	0.511	0.975
Asit Kırmızı 14	mono-azo	1.2	0.937	0.989
Asit Kırmızı 18	mono-azo	1.6	0.726	0.988
Asit Sarı 17	mono-azo	1.3	0.675	0.985
Asit Sarı 23	mono-azo	2.6	0.499	0.953
Direk Sarı 4	di-azo	2.6	0.273	0.994

Giriş ozon konsantrasyonunun dekompozisyon hızını çok az etkilediğini, ancak ozon jeneratörü besleme gazı olarak aynı debiye sahip saf oksijen ve hava kullanımının dekompozisyon hızını anlamlı derecede etkilediğini ifade eden araştırmacılar, Asit Oranj 10'un dekompozisyonunda O_3 veya O_3/UV kullanımının arasında anlamlı bir farkın olmadığını da belirtmişlerdir.

Liakou ve diğ. (1997a; 1997b) mono-azo boyalardan Oranj II'nin ozonla dekompozisyonunu ve dekompozisyon sonrası oluşan ara ürünlerin (oksalat, benzensülfonat, format) değişimini incelemişler ve sonuçları kinetik değerlendirmeye tabi tutmuşlardır. Giriş boya konsantrasyonunun dekompozisyon süresini etkilediğini belirten araştırmacılar, ozonlama sonrası oluşan ara ürünlerin biyolojik indirgenabilirliğinin (BOİ₅ olarak) arttığını da ifade etmişlerdir. Araştırmacılar ozonla oksidasyon sırasında Oranj II, BOİ₅, KOİ ve çözünmüş ozon konsantrasyonunun zamanla değişimini sırasıyla denklem (2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7)'deki gibi ifade etmişlerdir.

$$-\frac{dC_A}{dt} = -l_1 C_A [O_3] \quad (2.4)$$

$$-\frac{d(BOİ_5)}{dt} = l_5 C_A [O_3] + l_6 (BOİ_5) [O_3] + l_7 (KOİ) [O_3] \quad (2.5)$$

$$-\frac{d(KOİ)}{dt} = l_8 C_A [O_3] + l_9 (BOİ_5) [O_3] + l_{10} (KOİ) [O_3] \quad (2.6)$$

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} = \frac{q_g}{V_1} k_{1a} ([O_{3\text{gaz}}^0] - H[O_3]) - l_2 C_A [O_3] - l_3 (BOİ_5) [O_3] - l_4 (KOİ) [O_3] \quad (2.7)$$

Burada; C_A, Oranj II konsantrasyonunu, C_{O₃}, çözünmüş ozon konsantrasyonunu, C_{O₃}⁰, gaz akımındaki ozon konsantrasyonunu, l_i, model parametrelerini, q_g, ozonatör besleme gazı debisini ve V₁ reaktör hacmini göstermektedir.

Oranj II'nin oksidasyonu sırasında BOİ₅'in artışı Takahashi ve diğ. (1994)'de yaptıkları deneylerle tespit etmişlerdir. Ancak, iki azo grup ve iki amino grup taşıyan Kongo Kırmızısının ve Oranj II'nin oksidasyonu sırasındaki BOİ₅ artışının çok fazla olmadığını ifade etmişlerdir.

Literatürde azo boyaları oluşturan reaktif gruplar için de çalışmalar mevcuttur. Bunlardan birisi olan, kendisi boyar madde olmadığı halde di-azo grubu oluşturmak üzere diazonium tuzları halinde elyafa verilen ve elyafa boyar madde ile beraber renk veren Fast-Viyolet-B kimyasalı Lopez ve diğ. (1998) tarafından çalışılmıştır. Deneyler, biyolojik ayrışmaya karşı oldukça dirençli olan bu kimyasalın kısmi ozonlama ile biyolojik ayrışabilirliğinin artırılabilceğini göstermiştir. 9 mg/dak'lık

bir ozon girişi ve on dakikalık bir reaksiyon süresinde, başlangıçta 0.05 olan BOI_5/KOI değeri 0.75'e kadar yükselmiştir.

Carrière ve diğ. (1993), bis-azo asit boyalardan Asit Kırmızı 158'i kullanarak ozonlamaya etki eden, giriş boya konsantrasyonu, sıcaklık, pH gibi parametreleri çalışmışlardır. Deneylerde, 100 ve 500 mg/L konsantrasyonlarında hazırlanan boya çözeltileri, 10 ve 30 °C sıcaklıklarda ve pH 4 ve 10'da, sabit besleme gazı debisinde ozonla oksidasyona tabi tutulmuştur. Çalışma sonuçları aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- Boyar maddenin küçük konsantrasyonlarında, sıcaklık ve pH'nın ozonla oksidasyon üzerine etkisi ihmal edilecek kadar azdır.
- Yüksek pH değerlerinde sıcaklığın artırılması reaksiyon hızını da artırmaktadır. Asit çözeltiler de sıcaklığın oksidasyona herhangi bir etkisi görülmemiştir.
- Bazik çözeltilerin oksidasyon hızı asit çözeltilere oranla daha büyüktür.
- Yüksek boya konsantrasyonlarında ve bazik ortamda ozon tüketimi asit ortama göre daha fazladır.
- Reaksiyonlar psedö birinci-derece kinetiğine uygunluk göstermiştir.

Araştırmacılar, yukarıdaki sonuçlara rağmen oksidasyon için optimum şartları pH=4 ve oda sıcaklığı olarak tavsiye etmişlerdir.

Gould ve Groff (1987) suda çözünebilen altı değişik sülfonik asit tipi değişik konsantrasyonlarda azo boya numunelerini pH 5, 7 ve 9'da ozonla oksidasyona tabi tutan araştırmacılar, giriş konsantrasyonunun ilk 1-2 dakika içinde oksidasyon hızını anlamlı derecede etkilemediğini, ancak bu süreden sonra reaksiyon hızı katsayısının giriş boya konsantrasyonu arttıkça azaldığını, pH'nın etkisinin ise çok sınırlı olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar kinetik değerlendirmelerini birinci derece kinetiğine göre yapmışlardır (Denklemler 2.8). Denklemlerde C_0 , giriş boya konsantrasyonunu, k' , normalize hız sabitini (1/M), D ozon dozunu (M/dak) göstermektedir.

$$\ln \frac{C_0}{C} = -kt = -k' Dt \quad (2.8)$$

Çalışmada, boya numunelerinin oksidasyon hızı birinci derece kinetiğine uygun bulunmuştur. Sadece Direk Sarı 12 ilk 2 dakikada sıfırıncı dereceden bir reaksiyon

vermiş, ozonlamanın sonraki kısmında birinci derece kinetiğine uygun bir davranış göstermiştir. Araştırmacılar bu durumu, hidroliz olmamış ozonun etilenik çift bağa olan atağına bağlamışlardır. Deneylerde kullanılan boya numuneleri, ozon tüketim oranları ve pH'ya bağlı kinetik katsayılar Tablo 2.5'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere pH, Direkt Sarı 4'ün oksidasyon hızını etkilememekte, Direkt Sarı 12, Direkt Kırmızı 24 ve Direkt Oranj 102 için pH arttıkça oksidasyon hızı da artmakta, Direkt Violet 9 ve Direkt Sarı 50'nin oksidasyonunda ise pH azaldıkça oksidasyon hızı artmaktadır.

Tablo 2.5 Boyaların ozonlama şartları ve sonuçları

Boya türü	$\Delta O_3/\Delta \text{Boya}$ M/M	pH	k' , M^{-1}
Direkt Sarı 12 (Kırmızımsı sarı)	23.0	5	236
		7	441
		9	598
Direkt Violet 9 (Mavimsi violet)	24.4	5	523
		7	482
		9	418
Direkt Kırmızı 24	36.4	5	274
		7	276
		9	317
Direkt Sarı 50 (Parlak kırmızımsı sarı)	19.0	5	320
		7	282
		9	274
Direkt Oranj 102 (Kırmızımsı oranj)	21.6	5	202
		7	303
		9	401
Direkt Sarı 4 (Parlak sarı)	23.1	5	402
		7	398
		9	408

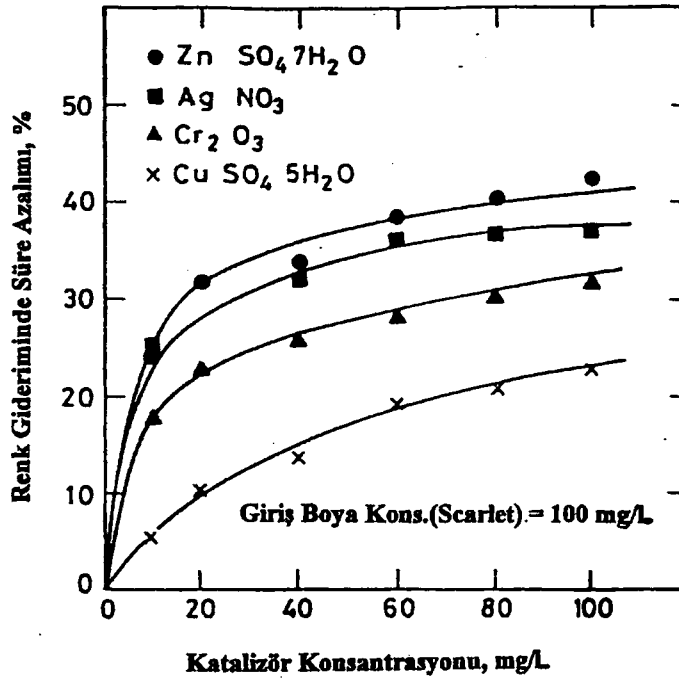
Saunders ve diğ. (1983), Asit Mavi 40, Asit Kırmızı 151 ve Direkt Sarı 12 boyları ile yüzey aktif maddelerinden Triton-N101 ve Alkanol-ND ile Asetik Asit'i kullanarak hazırladıkları tekli ve çoklu boya çözeltilerinde ozonun seçiciliğini veya çözeltiyi oluşturan kimyasalların ve ozonlama sırasında oluşan ara ürünlerin rekabetini incelemişlerdir. Araştırmada, tekli hazırlanan boya çözeltilerinin ozonla oksidasyonu sırasında boya oksidasyon hızının giderek azalması ve asimtotik olarak sıfıra yaklaşması, oluşan ara ürünlerin boya ile rekabet etmesine bağlanmıştır. Çoklu boya çözeltilerinde, boyların gaz-sıvı ara yüzeyindeki rekabetleri dışında, oksidasyon

eğilimleri tekli boya çözeltilerindeki davranışlarına benzer bulunmuştur. Gaz-sıvı ara yüzeyindeki rekabet ise moleküler ozon aktivitesinin bir özelliği olan seçiciliğine bağlanmıştır. Çözeltide bulunan kimyasalların boyaların oksidasyon davranışlarını etkilemediğini ifade eden araştırmacılar, çözeltide bulunan asetik asitin ozonlamadan hiç etkilenmediğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar ölçüm metodu hakkında da önemli bir uyarıda bulunarak, ozonlama sonrası bazı boyaların maksimum dalga boylarının başlangıçtaki konumundan kayabileceğini ifade etmişlerdir.

Seçilmiş boyalarla hazırlanan çözeltilerin ozonlanması üzerine en eski çalışmalardan birisi de Snider ve Porter (1974a; 1974b) tarafından yapılmıştır. Dispers Kırmızı 60 ve Dispers Mavi 27, Asit Violet 3, Bazik Yeşil 4 ve Direk Mavi 76 ile gerçekleştirdikleri deneylerle, deney metodu ve sonuçları itibarıyla daha sonraki çalışmalara ışık tutmuşlardır. pH'nın ozonlama prosesi üzerinde belirli bir etkisinin olmadığı belirtilen çalışmada, bir çok araştırmacının belirttiğinin aksine, bazı durumlarda yüksek organik madde giderim veriminin düşük pH değerlerinde olduğu ifade edilmiştir. Atıksuyun litresi başına 1 g ozonlama ile çok iyi bir renk giderim verimi elde eden araştırmacılar, bazı durumlarda renk azalırken bulanıklığın arttığını ifade etmişlerdir. Çalışmada, bir çok durumda koyu mavi rengin ozonlama ile gri-siyah bir renge dönüştüğü ve bu rengin giderilemediği, bunun sebebinin boya moleküllerinde bulunan aminlerden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Abdo ve diğ. (1988) yaptıkları çalışmada, direk boyaların (Direk Scarlet 4BS ve Direk Mavi 3B) ozonla oksidasyonunda bazı inorganiklerin katalizör etkisini incelemişlerdir (Şekil 2.1). Araştırmacılar çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşmışlardır.

- Ozonla oksidasyon, direk boyalardan renk gideriminde oldukça başarılı sonuçlar vermektedir.
- Ozonlama çalışmalarında, ozonatörün kalibrasyon eğrisi mutlaka çıkarılmalıdır. Çünkü, toplam üretilen ozon, zamana bağlı olarak doğrusal olarak artmamaktadır.
- Giriş boya konsantrasyonunun artması reaksiyona giren ozon miktarının ve oksidasyon süresinin artmasına sebep olmaktadır.
- Çinko sülfat gibi bazı inert inorganik tuzlar, ozonla renk gideriminde katalizör etkisi yapmaktadır ve oksidasyon süresini azaltmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Çeşitli katalizörlerin renk giderimine etkisi (Abdo ve diğ., 1988)

Teramoto ve diğ. (1981), naftol sarı ve metilen mavinin ozonla oksidasyonla renk gideriminin çok hızlı olduğunu ve tüketilen ozonun, giderilen boyaya oranının molar olarak sırasıyla 3.2 ve 6.5 olduğunu ifade etmişlerdir. Renk giderim hızının pH'dan bağımsız olduğunu belirten araştırmacılar, boyaların yarı ömürlerini 1.5-10 saniye arasında tespit etmişlerdir. Araştırma sonucuna göre renk giderimi, kromoforlar veya boyaların konjuge π -sisteminin zarar görmesiyle meydana gelmektedir.

Gähr ve diğ. (1994), 6 farklı reaktif boyanın eşit miktar karışımından oluşan ve konsantrasyonları 100-2000 mg/L arasında değişen, pH'sı 10 olan 500 mL'lik boya çözeltilerinde ozonla oksidasyonla renk giderimi deneyleri yapmışlardır. Deneyler oda sıcaklığında ve 8.75 mg/dak'lık bir ozon giriş hızı altında gerçekleştirilmiştir. Tablo 2.6'da reaktif grupları ve sınıfları da verilen ve deneylerde kullanılan boyaların ilk altı boyanın karışımının ozonlama sonuçları Şekil2.2'de verilmiştir.

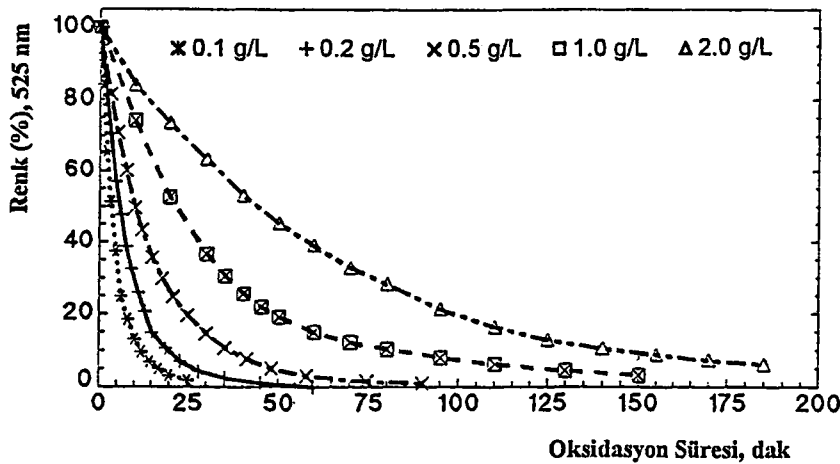
Çalışma sonuçlarına göre, düşük boya konsantrasyonlarındaki renk giderim hızı, yüksek boya konsantrasyonlarında gözlenen giderim hızından çok daha fazla olmuştur. Araştırmacılar bu durumu, yüksek boya konsantrasyonlarında ozonlama sırasında oluşan ara ürünlerin boya bileşikleriyle olan rekabetine bağlamışlardır. Genellikle biyolojik olarak parçalanabilen bileşikler olan ara ürünler, ozonu boya bileşiklerinden daha fazla tüketerek renk giderimine girişim yapmaktadırlar. pH'nın

Tablo 2.6 Deneylerde kullanılan boyalar, reaktif grupları ve sınıfları

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

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

renk giderimi reaksiyonlarında önemli etkisinin olduğu belirtilen çalışmada, bazik ortamlarda oksidasyon potansiyelinin düşük olmasına rağmen oksidasyon potansiyeli ozonunkinden daha fazla olan hidroksil radikal oluşum eğiliminin fazla olması sebebiyle renk gideriminin daha iyi olduğu ifade edilmiştir. Aynı çalışmada boyama proseslerinde kullanılan yardımcı kimyasalların renk giderimine olan etkisi de araştırılmış, bunlardan yoğunlaştırıcının ve ürenin oksidasyona bir etkisinin bulunmadığı, sodyum silikatın renk giderimine katalizör etkisi yaptığı ve tuzun oksidasyon hızını azaltıcı bir etkisinin olduğu ancak yüksek pH değerlerinde bu etkinin ortadan kalktığı ifade edilmiştir (Gähr ve diğ., 1994).



Şekil 2.2 Reaktif boya karışımlarında ozonlama ile renk giderimi (Gähr ve diğ., 1994)

Azo boyalarla yapılan bir başka çalışma da Koyuncu ve Afşar (1996) tarafından gerçekleştirilmiştir. N-ROT-GRE, N-ORANGE ve INDISOL-RUBINOL ticari isimli azo boyalarla 0.2 mg/s'lik bir ozon besleme hızıyla oksidasyon deneyleri yapan araştırmacılar, boyaların dekompozisyonunu ve KOİ değişimini incelemişlerdir. pH

2-9 arasında yapılan deneylerde numuneler, istenilen pH'ya KCl-HCl, KH_2PO_4 - H_3PO_4 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -HCl tampon çiftleriyle ayarlanmıştır. Deneylerde, sıcaklığın boyaların dekompozisyonu üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Araştırmada, pH 2-7 arasında dekompozisyon hızında belirgin bir değişiklik görülmemiş, ancak pH 7'den sonra dekompozisyon hızında bir artış gözlenmiştir. Giriş konsantrasyonunun artırılmasının dekompozisyon hızını da artırdığını ifade eden araştırmacılar, seyreltik boya çözeltilerinden renk gideriminin derişik olana göre daha ekonomik olduğunu belirtmişlerdir.

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

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

- Renk giderimi sentetik numunelerde, gerçek numunelere oranla çok daha kısa sürede ve çok daha az ozon tüketilerek olmaktadır.
- Sodyum klorürün renk giderimi üzerinde anlamlı bir etkisi yoktur.
- pH'nın renk giderimi üzerinde belirgin bir etkisi yoktur.
- Bikarbonat ve karbonat iyonlarının renk gideriminde önemli bir rolü yoktur.
- Atıksuda bulunan EDTA tipi iyon tutucular boyanın kromoför gruplarından önce ozonla reaksiyona girerek renk giderimine etki etmektedirler.

Wu ve diğ. (1998), sentetik olarak hazırladıkları reaktif boya banyosu atıksuyunu membrandan geçirdikten sonra konsantrede kalan kısmında pH=11'de ozonlama ile renk giderimi deneyleri yapmışlardır. Deney sonuçlarını psedö birinci-derece kinetiğine uygulayan araştırmacılar, başlangıç renk yoğunluğu ile reaksiyon kinetik katsayısı arasında denklem (2.9)'da verilen bağıntıyı bulmuşlardır. Buna göre renk yoğunluğu düştükçe reaksiyon hızı katsayısı da artmaktadır.

$$k' = 211C_0^{-1.0738} \quad (2.9)$$

Adams ve diğ. (1995) ve Kanzelmeyer ve Adams (1996), bilhassa ynl tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan metal kompleks boyalardan, molekülünde krom taşıyan Asit Siyah 52 ve molekülünde bakır taşıyan Direk Mavi 80 boya zltislerinde ozonla renk giderimini araştırmışlardır. Araştırmada, Direk Mavi 80 zltisinden %99 oranında renk gideriminin sağlanması için 0.2 mg O₃/mg boya oranının sağlanması gerektiği, ortama ilave edilen 10 mM alkalinitenin bilinenin aksine renk giderim verimini artırdığı ifade edilmiştir. Çalışmada, aynı şartlar altında Asit Siyah 52 için yaklaşık 9 mM-O₃/mM-boya oranının gerektiği, alkalinite ilavesinin ise anlamlı bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca Asit Siyah 52'nin oksidasyon hızının ikinci dereceye uyduğu da belirtilmiştir. Ozonun, Asit Siyah 52 ve Direk Mavi 80'in kromoforik yapısıyla etkili bir şekilde reaksiyona girerek renk giderimine sebep olduğu belirtilen bu çalışmada, ozonun hidrofilik yapıya sahip olan reaktif, kationik ve asit boyalar için de oldukça etkili olduğunu ve 0.5-1.0 g-O₃/g-boya dozlarında %80-99 renk gideriminin sağlandığı ifade edilmiştir.

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

Green ve Sokol (1985), fiziko-kimyasal metotlarla iyi bir renk gideriminin olabileceğini, ancak 300,000 galon/gün (~1100 m³/gün) debili bir tekstil işletmesinin oluşan çamurunun bertaraf edilmesi için yılda yaklaşık 150,000 \$ harcaması gerektiğini ve asit boyama yapan bir işletmeden kaynaklanan atıksularda bu metotların iyi sonuç vermeyeceğini belirterek renk gideriminde ozonlamanın daha ekonomik olacağını ifade etmiştir. Araştırmacılar, asit boyama yapan bir işletmenin atıksularından 24 saatlik kompozit numuneler alarak değişik pH'larda ozonla renk giderim deneyleri yapmışlardır. Çalışmada, deney sonuçlarından hareketle, ozonla

renk giderimi yapan gerçek boyutlardaki arıtma tesisi işletmecilerine aşağıdaki tavsiyeler yapılmıştır.

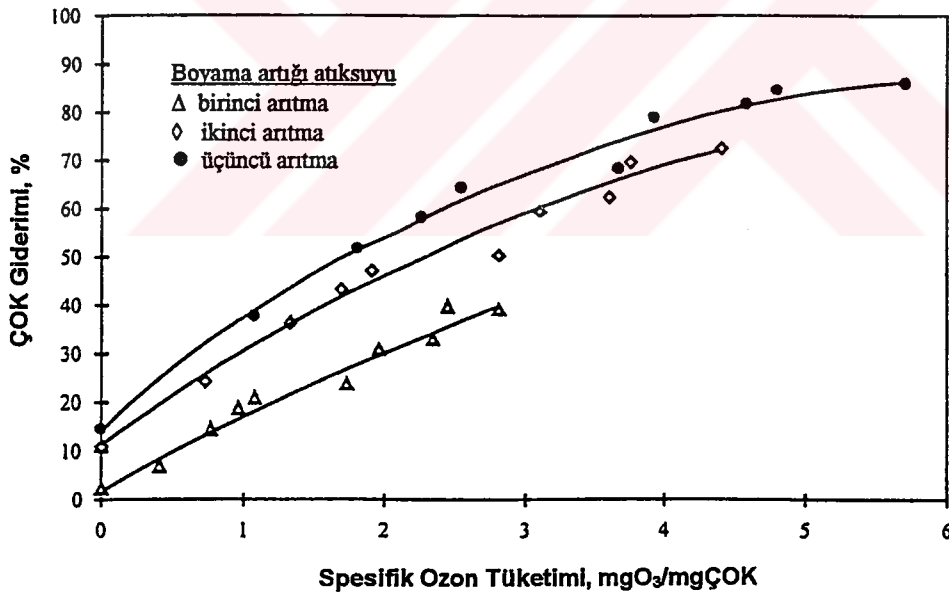
- Atıksuyun pH'sının düşürülmesi, tüketilen ozon miktarını da azaltmaktadır.
- pH azaltılarak renk giderimi artırılabilir.
- Asit boyaların pH düşürülmeden giderilmesi imkansızdır.
- Dispers ve direk boyalarda pH düşürmeden de iyi bir renk giderimi elde edilebilir.
- Ozonlamada atıksuya verilen ozon/hava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

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

Lin ve Lin (1991-92;1993), üç değişik işletmeden aldıkları atıksularda ozonlama deneyleri yapmışlardır. Araştırmacılar numuneleri, KOİ, renk ve/veya bulanıklık değerlerine göre yüksek, orta ve düşük kirletici yüküne sahip atıksular olarak tasnif etmişlerdir. Buna göre; KOİ'si 1600 mg/L'den büyük atıksular yüksek, 800-1600 mg/L arasında olanlar orta ve 800 mg/L'den küçük olanlar düşük kirletici yüküne sahip atıksular olarak vasıflandırılmıştır. Çalışmada numuneler, ozonla oksidasyon öncesi 0.3 mm aralıklı bir filtreden geçirilerek büyük asılı partiküller atıksudan uzaklaştırılmıştır. Ozonlama öncesi ve sonrası numunelerin renkleri, Jackson

bulanıklık birimi ile ölçülmüştür. Araştırma sonucuna göre, ozonlama her üç tip atıksudan renk giderimi açısından etkilidir. Ancak orta ve yüksek kirletici vasıflı atıksularda gözle görülür bir renk giderimi gözleyen araştırmacılar, bulanıklığın giderilemediğini ifade ederek ozonlama ile birlikte PAC kullanılan bir kimyasal koagülasyon prosesinin ilave edilmesi gerektiğini ileri sürmüşlerdir. Çalışmada, ayrıca ozonlamanın KOİ giderimi açısından etkisiz olduğu da belirtilmiştir.

Krull ve diğ. (1998), ozonlama prosesini biyolojik arıtmanın verimini artırmak için kullanmışlardır. Anoksik (fakültatif mikroorganizmalar) ve aerobik arıtmanın sonuna ilave edilen ozonlama prosesi ile biyolojik arıtmada parçalanamayan yüksek moleküllü bileşiklerin biyolojik olarak indirgenebilen düşük moleküllü bileşiklere dönüştürülerek yeniden aerobik arıtmaya verildiği çalışmada, reaktif azo boyalarla boyama yapan bir tekstil fabrikasından alınan atıksular, her defasında ozonlanarak atıksu arıtma proseslerinden üç defa geçirilmiştir. Şekil 2.3'den de görüldüğü üzere ozonlama, her defasında biyolojik arıtılabilirliği artırmıştır.



Şekil 2.3 Ozonlamanın biyolojik arıtmaya etkisi

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

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

Tzitzis ve diğ. (1994), dengeleme tankından aldıkları atıksularla yaptıkları ozonlama deneylerinde, 3 mg/dak'lık bir ozon besleme hızıyla ve 500 ml'lik numunelerde 10-15 dakikalık bir reaksiyonla %80 renk giderimi elde etmelerine rağmen bu sürelerde BOİ ve KOİ'de anlamlı bir değişim gözleyememişlerdir. Araştırmacılar, oksidasyon süresinin 20-30 dakikaya yükseltilmesi durumunda %40-45 KOİ gideriminin olduğunu ve BOİ'de belirgin bir artış kaydettiklerini ifade etmişlerdir. Aynı atıksularda koagülasyon sonrası 10-15 dakikalık bir ozonlama ile %90'lık bir renk giderimi ile %20-25'lik bir KOİ giderimi gözlenen çalışmada, biyolojik arıtılabilirliğin de çok arttığı ifade edilmiştir. Araştırmacılar atıksuyun renk veren ve vermeyen bileşiklerden oluştuğunu belirterek ozonlama sırasında meydana gelen reaksiyonların aşağıdaki şekilde olduğunu kabul ederek bir model geliştirmişlerdir.



Burada S_c , renk veren organik bileşikler (mg KOİ/L), S_u , renk vermeyen organik bileşikler (mg KOİ/L), v_c , v_u , v_1 , v_2 ve v_3 stokiyometrik katsayılarıdır. Denklem (2.14, 2.15 ve 2.16)'da görülen kinetik denklemler denklem (2.12 ve 2.13)'teki kabullere göre yapılmıştır.

$$\text{Renk (NTU)} = aS_o \quad (2.12)$$

$$\text{KOİ} = S_c + S_u \quad (2.13)$$

$$\frac{dS_c}{dt} = (v_2 - 1)k_c S_c [O_3] \quad (2.14)$$

$$\frac{dS_u}{dt} = (v_3 - 1)k_u S_u [O_3] + v_1 k_c S_c [O_3] \quad (2.15)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{q_g}{V_l} k_l a ([O_3^0]_{gaz} - H[O_3]) - v_c k_c S_c [O_3] - v_u k_u S_u [O_3] \quad (2.16)$$

Anderson ve diğ. (1984), %50'si evsel %50'si tekstil atıksuyu arıtan bir aktif çamur arıtma tesisinin çıkışından aldıkları numuneleri döner disk (spinning disc) reaktörde ozonlamaya tabi tutarak renk, KOİ, TOK ve BOİ₅ parametrelerini izlemişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları deneyler sonunda ozonlama ile;

- BOİ, KOİ ve TOK giderimi, AKM'de azalma,
- renk ve koku giderimi, bulanıklıkta azalma,
- dezenfeksiyon ve
- biyolojik arıtılabilirliğin arttığını

tespit etmişlerdir.

3. OZON KİMYASI VE REAKSİYONLARI

3.1 Ozonun Tarihçesi

Ozonun varlığı ilk defa 1785 tarihinde Van Marum tarafından belirtilmiştir. Alman bilim adamı Christian F. Schonbein 1840'da bunun yeni bir madde olduğunu keşfetmiş ve ancak yıllar sonra 3 atomlu oksijen (O_3) olduğu gösterilebilmiştir. Ozon ticari anlamda ilk defa içme sularının dezenfeksiyonunda kullanılmıştır. 1886'da Meritens ozonun dezenfeksiyon özelliğinin olduğunu belirtmiştir. 1892 tarihinden sonra dezenfeksiyon amaçlı çeşitli deneme tesisleri inşaa edilmiş ancak ilk büyük ölçek tesis 1906 tarihinde Fransa'nın Nice kentinde işletmeye alınmıştır. 1936 tarihine kadar Fransa'da 100, diğer ülkelerde ise 30-40 kadar ozonlama tesisi inşa edilmiştir. Atıksuların dezenfeksiyonu için ozonun kullanılması ilk olarak 1975 yılında ABD'de Florida-Indiantown'da olmuştur ve 1980'e kadar yaklaşık 10 tesis bu amaçla çalışmaya başlamıştır (Lamarre, 1997).

1940 yılında, Michigan Gölü'nden alınan ham suyun klorlanması sonucu ortaya çıkan tat ve kokuyu giderme amaçlı bir ozon tesisi kurulmuştur. 1949 yılında Philadelphia'da dünyanın en büyük ozonlama tesisi tat, koku ve mangan giderimi amaçlı olarak kurulmuştur. 1960'lı yıllarda ozon, arıtma proseslerinin ilk kademelerinde kullanılmaya başlanmıştır.

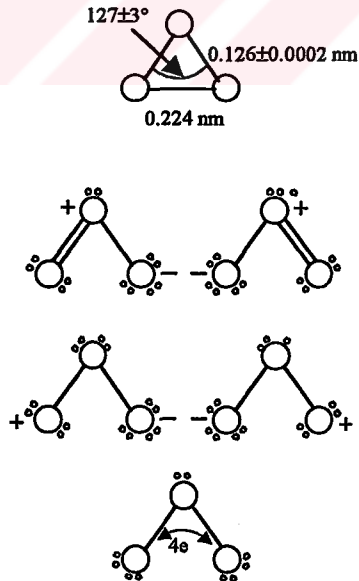
Atıksu arıtımında ozonun yaygın olarak kullanılması 1970'li yıllarda ilk olarak ABD'de olmuştur (Robson ve Rice, 1991). Daha sonraki yıllarda ozonun kullanım alanları bir hayli artmış ve yüzeysel sulardan renk ve bulanıklık giderimi, koagülasyona yardımcı olarak, mikrokirleticilerin (pestisitler ve fenolik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

3.2 Ozonun Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri

Oksijenin bir allotropu olan ozon (O_3), genellikle oksijen veya hava ile karışık halde ve seyreltik olarak bulunur. Normal sıcaklıkta mavi renkli bir gazdır. Ancak düşük konsantrasyonlarda ve belli bir tabaka kalınlığının altında rengi fark edilemez. Sıvı ozon ışık geçirgen değildir ve mavimsi-siyah bir renge sahiptir, kristalleri ise mor-mavi renklidir.

Fosfor ve kükürt dioksiti hatırlatan kendine has ve keskin bir kokusu vardır ve bu kokusundan dolayı ismini, Grek dilinde kokan anlamına gelen *ozein* kelimesinden almıştır. Koku alma duyusu ozona karşı son derece hassastır ve $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$ (0.01–0.05 ppm, hacimsel) konsantrasyonundaki ozonu hissedebilir. Ozon atmosferde 0.1 ppm'in üzerinde insan sağlığına zararlıdır.

Elektron difraksiyon ölçümleri, gaz halindeki ozonun en yaygın formundaki üç oksijen atomunun, tepe açısı $127 \pm 3^\circ$ olan bir ikizkenar üçgen oluşturduğunu göstermiştir. İkizkenarlar $0.126 \pm 0.0002 \text{ nm}$ ve diğer kenar da 0.224 nm uzunluğundadır (Şekil 3.1). Tabandaki her iki oksijen atomu arasında herhangi bir bağ yoktur (Horvath ve diğ., 1985).



Şekil 3.1 Ozonun geometrisi ve bağları (Horvath ve diğ., 1985)

Kararsız bir gaz olan ozon, oksijen (O_2) molekülünün oksijen atomlarına ayrıldıktan sonra başka bir oksijen molekülü ile birleşmesi sonucu meydana gelir. Oksijen molekülünü ayırmak için gerekli enerji kaynağı ticari olarak üretilebilir veya tabii

olaylardan oluşur. Ozon, elektrolizle, fotokimyasal reaksiyonlarla, radyokimyasal reaksiyonlarla veya oksijenin bulunduğu gaz ortamına elektrik deşarj edilmesiyle elde edilebilir. Ultraviyole ışığı, güneş ışığı ve şimşek çakması tabii olarak ozon oluşumuna yol açabilecek kaynaklardır. Tabii olarak 1 atmosfer basınç ve 273 °K sıcaklıkta ozon oluşumunun entalpileri;



şekilde olur. Eğer sıcaklık artırılırsa oluşumun entalpisi de artar, örnek olarak 373 °K sıcaklıkta;



olur. Oluşumun entalpisi patlama enerjisi ile tanımlanır (Horvath ve diğ., 1985).

Ozonun bazı mekanik ve termodinamik özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

3.3 Ozon Kimyası

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz haline olan ve oksijenin bir allotropu olan ozon (O_3), kararlı olmayan bir tabiata sahiptir. Sıvı veya gaz ortamında bulunan ozon oksijene dönüşme eğilimindedir. Isının artışı bozunma ivmesini artırır. Sıcaklık 270 °C civarına çıkarıldığında bu dönüşüm anında olur. Nem, gümüş, platin, mangan dioksit, sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat, brom, klor, azot pentaoksit vb maddeler dekompozisyon olayında katalizör etkisi yaparlar. Ozon ayrıca fotokimyasal reaksiyonlarla da bozunur. Ozonun yoğunluğu oksijenin 1.5 katı ve suda çözünürlüğü şartlara bağlı olarak 10 kat daha fazladır (Evans, 1972).

Ozonun kimyasal reaksiyonları moleküler yapısıyla yakından ilgilidir. Ozonun oksijen atomlarından birisi kolayca ayrılabilir ve ayrılan oksijen atomu kararlı halde değildir, yani başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimindedir. Bu durum ozonu pratik olarak güçlü bir oksitleyici yapar. Hemen hemen bütün organik maddelerle reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidandır. Ozon bu güçlü oksitleme kabiliyetini

sıvı çözeltilerde de muhafaza eder. Ozonun sularda oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır.

Tablo 3.1 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

Sıvı ozonun yoğunluğu ve buhar basıncı

<u>Sıcaklık, °C</u>	<u>Yoğunluk, g/cm³</u>	<u>Buhar Basıncı, Torr</u>
-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/cm³ (77.4 °K)

Sıvı ozonun vizkositesi, cP³ (77.6 °K)

Sıvı ozonun vizkositesi, cP³ (90.2 °K)

Yüzey Gerilimi, dn.cm (77.2 °K)

Yüzey Gerilimi, dn.cm (90.2 °K)

Paraklor, (90.2 °K)

Dielektrik sabiti, sıvı, (90.2 °K)

Dipole Momenti, debye

Manyetik susceptibility, cgs birimi, gaz

Buharlaşma Isısı, kcal/M, (-111.9 °C'de)

Buharlaşma Isısı, kcal/M, (-183 °C'de)

Oluşumun Isı ve Serbest Enerjisi

	<u>ΔH_f, kcal/M</u>	<u>ΔG_f, kcal/M</u>
Gaz, (298.15 °K)	34.15	38.89
Sıvı, (90.15 °K)	30.00	
Hipotetik Gaz, (0 °K)	34.74	

Tablo 3.2'de ozon ve diğer oksidanların redoks potansiyelleri verilmiştir. Buna göre ozon, gaz halindeki floridan (F₂) ve serbest hidroksil radikalinden (OH[•]) sonra en güçlü oksidandır (Horvath ve diğ., 1985; Ledon, 1992; Tünay, 1996). Altın, platin ve iridyum haricindeki bütün metalleri en yüksek oksidasyon kademelerine kadar

oksitleyebilir. Örnek olarak, iki değerlikli demiri üç değerlikli demire, mangan dioksiti mangan veya permanganata, kromu kromat veya dikromata, sülfiti sülfata ve nitriti nitrata dönüştürür. $-SH$, $=S$, $-NH_2$, $=NH$, $-OH$ (fenoller) ve $-CHO$ gibi gruplar da ozon tarafından kolay bir biçimde oksitlenebilir (Langlais ve diğ., 1991). Ozon organik maddelerin karbon bağlarını kolayca parçalar hatta aromatik halkayı kırar. Bazı organik maddeleri ise kısmen oksitleyebilir ve oksitlenen ara ürünler ozonla daha fazla okside olamazlar.

Tablo 3.2 Ozon ve diğer bazı oksidanlar ile oksidasyon potansiyelleri
(Horvath ve diğ., 1985; Ledon H.J., 1992; Tünay, 1996)

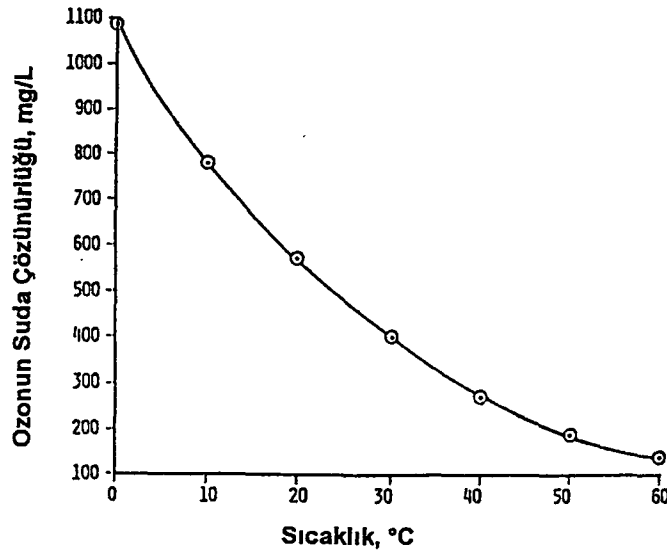
Oksidanlar		Oksidasyon Potansiyeli Volt/NHE*
Flor (gaz halinde)	$F_2+2e^- \rightarrow 2F^-$	3.06
Serbest Hidroksil Radikali	$OH^\bullet$	2.80
Ozon	$O_3+2H^++2e^- \rightarrow O_2+H_2O$	2.07
Hidrojen Peroksit	$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2+2H^++2e^-$	1.78
Hidroperoksil Radikal	$HO_2^\bullet$	1.70
Permanganat ($3 \leq pH \leq 11.5$)	$MnO_4^-+4H^++3e^- \rightleftharpoons MnO_2+2H_2O$	1.69
Permanganat ($3 < pH$)	$MnO_4^-+8H^++5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O$	1.51
Hipoklorik Asit	$HClO+H^++2e^- \rightarrow Cl^-+H_2O$	1.49
Klor	$\frac{1}{2} Cl_2+e^- \rightarrow Cl^-$	1.36
Hipobromik Asit	$HBrO+H^++2e^- \rightarrow Br^-+H_2O$	1.33
Klor Dioksit	$ClO_2+4H^++5e^- \rightleftharpoons Cl^-+2H_2O$	1.27
Oksijen (asit ortam)	$O_2+4H^++4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23
Oksijen (bazik ortam)	$O_2+H_2O+4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0.40
Hipido Asit	$HOI+H^++e^- \rightarrow I^-+H_2O$	0.99
Brom (sıvı)	$Br_2+2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.07
İyot	$\frac{1}{2} I_2+e^- \rightleftharpoons I^-$	0.54

*NHE: Hidrojen elektrotuna göre

3.3.1 Ozonun suda çözünürlüğü

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

Ozonun suda dengede ve doymuş haldeki konsantrasyonu $[O_3]^*$, çözünürlük (S) veya bir absorpsiyon katsayısı olan β ile ifade edilebilir. Çözünürlük (S), belli bir basınç ve sıcaklık altında, 1 atmosfer basınç altında dengede olan bir gazın varlığında, her



Şekil 3.2 1 atmosfer kısmi basınç altında ozonun saf suda çözünürlüğü

birim hacim sıvıda çözünen ozon hacmi olarak tanımlanır. Çözünürlük yerine bazen çözünürlük oranı da kullanılmaktadır. Çözünürlük oranı bir rölatif konsantrasyondur ve sudaki ozon konsantrasyonunun (mg/L), gazdaki ozon konsantrasyonuna (mg/L) oranı olarak tanımlanır. Genellikle Bunsen absorpsiyon katsayısı olarak adlandırılan β , bir atmosfer basınç altında ve verilen bir sıcaklıkta, birim sıvı hacminde çözünen denge durumundaki gaz hacmidir. Bunsen absorpsiyon katsayısı, gazın kendi basıncından sıvının buharlaşma gerilmesinin çıkarılmasıyla elde edilir. Tablo 3.3’de bazı gazların Bunsen absorpsiyon katsayıları ve doymunluk konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 3.3 Ozon ve diğer gazların çözünürlükleri

Gaz Çözünürlüğü	Ozon	Oksijen	Azot	Karbon Dioksit	Klor	Klor Dioksit
β , V/V	0.64	0.049	0.0235	1.71	4.54	± 60
β (O_3)/ β (gaz)	1	13.3	27.7	0.38	0.14	± 0.01
C_s^* (mg/L) ($P_{O_3}=1$ için)	1,400	70	30	3,360	14,400	180,000

Ozonun suda çözülmesinde Henry Kanunu geçerlidir (Channing ve Helz, 1983; Sotelo ve diğ., 1989). Buna göre ozonun doymunluk konsantrasyon değeri $[O_3]^*$, verilen bir sıcaklıkta ozonun kısmi basıncıyla (P_{O_3}) doğru orantılıdır. Termodinamik ideal şartlar altında çözülmüş ozonun doymunluk konsantrasyonu denklem (3.5) ile hesaplanabilir.

$$[O_3]^* = \beta M \times P_{O_3} \quad (3.5)$$

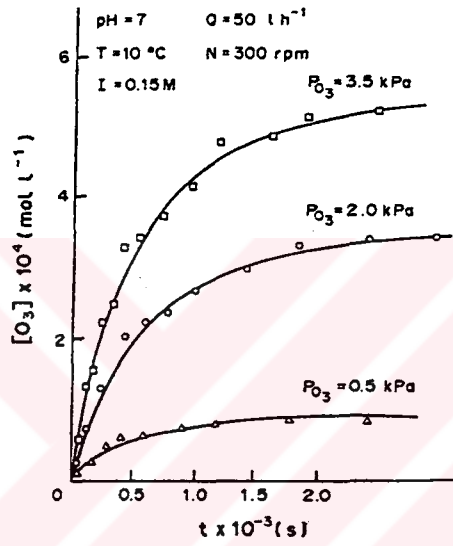
Burada;

M :Gazın birim hacminin kütlesi, (kg-gaz/m³-gaz) (Ozon için 2.14)

P_{O_3} :Ozonun kısmi basıncı (atm)

$[O_3]^*$:Suda çözünmüş ozon konsantrasyonu (kg/m³)

Henry kanununa göre, sabit bir sıcaklıkta, hacmi belli olan bir suda çözünen ozon kütlesi ozonun su üzerindeki kısmi basıncıyla orantılıdır (Şekil 3.3). Ozonun su içindeki çözünürlüğü, denklem (3.6) ve (3.7) kullanılarak hesaplanabilir.



Şekil 3.3 Ozonun suda çözünürlüğüne kısmi basıncın etkisi (Sotelo ve diğ., 1989)

$$*K_H = \frac{(n_i / n_T)(n_T \times R \times T)}{V_T \times [O_{3L}]} \quad (3.6)$$

$$H_a = \frac{P_{O_3}}{x} \quad (3.7)$$

Burada:

$*K_H$: Henry Sabiti (atm.m³/g-M)

H_a : Görünen Henry Sabiti (atm/ozonun sudaki molar fraksiyonu)

n_i, n_T : Gaz fazdaki fraksiyonel ve toplam mol sayıları

R : Üniversal gaz sabiti (82 atm.m³/M)

T : Sıcaklık (°K)

V_T : Gaz fazın toplam hacmi (m³)

$[O_3]$: Ozonun sudaki konsantrasyonu (M/m³)

P_{O_3} : Ozonun kısmi basıncı (atm)

x : Sıvı fazdaki ozonun molar fraksiyonu

Ozonun suda çözünürlüğündeki en önemli parametrelerden birisi, suyun sıcaklığıdır. Diğer gazlarda olduğu gibi, suyun sıcaklığı arttıkça suda çözünen ozon konsantrasyonu düşmektedir (Sotelo ve diğ., 1989; EPA, 1986). Tablo 3.4’de, denklem (3.7) kullanılarak elde edilen, değişik sıcaklık ve ozon konsantrasyonlarında ozonun suda çözünürlüğünün değişimi görülmektedir.

Tablo 3.4 Ozonun su içinde çözünürlüğü (EPA, 1986).

Su Sıcaklığı °C	Henry Sabiti atm/M	Ozon Konsantrasyonu mg/L	ppm-hacim	Çözünen ozon mg/L
0	1.940	12.07	6.044	8.31
5	2.180	12.07	6.044	7.39
10	2.480	12.07	6.044	6.50
15	2.880	12.07	6.044	5.60
20	3.760	12.07	6.044	4.29
25	4.570	12.07	6.044	3.53
30	5.980	12.07	6.044	2.70
0	1.940	18.11	9.069	12.47
5	2.180	18.11	9.069	11.09
10	2.480	18.11	9.069	9.75
15	2.880	18.11	9.069	8.40
20	3.760	18.11	9.069	6.43
25	4.570	18.11	9.069	5.29
30	5.980	18.11	9.069	4.04
0	1.940	24.14	12.088	16.62
5	2.180	24.14	12.088	14.79
10	2.480	24.14	12.088	13.00
15	2.880	24.14	12.088	11.19
20	3.760	24.14	12.088	8.57
25	4.570	24.14	12.088	7.05
30	5.980	24.14	12.088	5.39
0	1.940	36.21	18.132	24.92
5	2.180	36.21	18.132	22.18
10	2.480	36.21	18.132	19.50
15	2.880	36.21	18.132	16.79
20	3.760	36.21	18.132	12.86
25	4.570	36.21	18.132	10.58
30	5.980	36.21	18.132	8.09

Tablo 3.5’den de görüleceği gibi sıcaklığa bağlı olarak Henry sabiti artmaktadır. Henry sabiti ile sıcaklık arasındaki denklem;

$$\frac{d \ln H_a}{d(1/T)} = \frac{-H_A}{R} \quad (3.8)$$

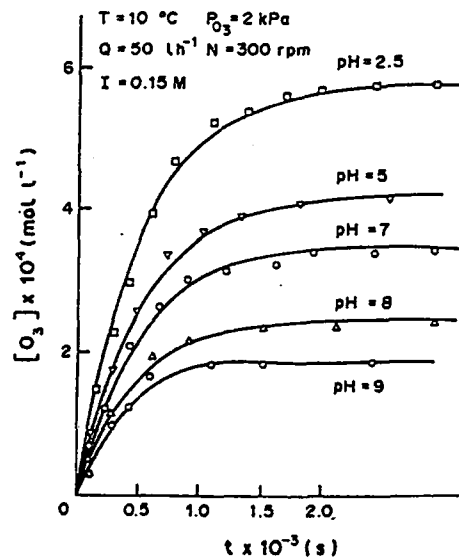
şeklinde olur. Burada H_A , sıcaklığa bağlı olarak gazın absorpsiyon ısısıdır ve pozitif olarak alınır. Bu denklem düşük sıcaklıklarda yüksek ozon çözünürlüğünü ifade etmektedir (Sotelo ve diğ., 1989).

Tablo 3.5 Suda kalıcı ozon için Henry-Dalton sabitleri

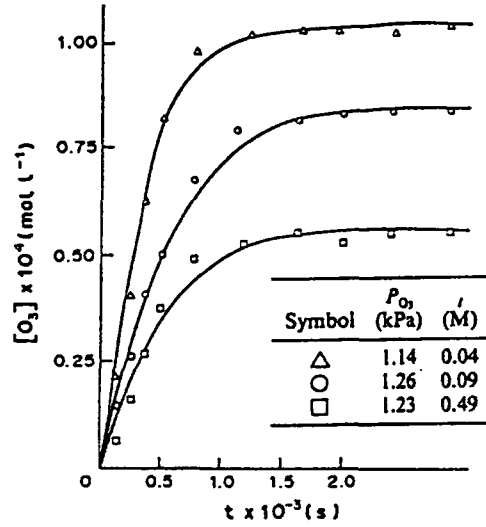
	Sıcaklık, °C							
	0	5	10	15	20	25	30	35
S^*	0.64	0.50	0.39	0.31	0.24	0.19	0.15	0.12
K_H	34,900	45,600	59,450	76,180	100,000	128,600	164,800	210,400
H_a	1.945	2.490	3.190	4.200	5.190	6.555	8.302	10.375

$$* S = \frac{mgO_3 / L (suda)}{mgO_3 / L (gaz akımında)}$$

Henry sabitini sıcaklıktan başka parametreler de etkilemektedir. pH ve iyonik kuvvet ozonun suda çözünürlüğünü etkileyen diğer iki parametredir. pH arttıkça suda çözünen ozon konsantrasyonu azalmaktadır, çünkü ortamdaki hidroksil iyonları ozonun bozunmasına sebep olmaktadır. Sıcaklık ve pH'da olduğu gibi, iyonik kuvvet arttıkça ozonun sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Örnek olarak 25 °C'de ve iyonik kuvveti 0.7 olan bir suya (deniz suyuna yakın) ozon transferi, tatlı suya olan ozon transferinden % 30 daha azdır (Sotelo ve diğ., 1989; Channing ve Helz, 1983). Ancak orta derecede iyonik kuvvete sahip içme sularında ($TDS \leq 1000$ mg/L) iyonik kuvvetin ozon çözünürlüğüne etkisi marjinal kalmaktadır. Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de pH ve iyonik kuvvetin ozonun sudaki çözünürlüğüne etkisi görülmektedir. Tablo 3.6'da ise Sotelo ve diğ. (1989) tarafından geliştirilen, değişik sıcaklık, pH ve değişik tuzlarla ayarlanan değişik iyonik kuvvete sahip sulara ait, görünen Henry sabitlerinin denklemleri verilmiştir.



**Şekil 3.4 pH'nın ozonun suda çözünürlüğüne etkisi (Tuz:Sodyum fosfat)
(Sotelo ve diğ., 1989)**



Şekil 3.5 Ozonun suda çözünürlüğüne iyonik kuvvetin etkisi (Tuz:Sodyum klorür) (Sotelo ve diğ., 1989)

Tablo 3.6 Görünen Henry sabiti için genel denklemler

Tuz Tipi			
Sodyum fosfat*	$0 \leq T \leq 20$ °C	$2 \leq pH \leq 8.5$	$10^{-3} \leq I \leq 5 \times 10^{-1}$ M
	$H_a = 1.03 \times 10^9 \exp(-2118/T) \exp(0.961 I) (OH^-)^{0.012}$		
Sodyum fosfat ve sodyum karbonat*	$0 \leq T \leq 20$ °C	$pH = 7.0$	$10^{-2} \leq I \leq 10^{-1}$ M
	$H_a = 4.67 \times 10^7 \exp(-1364.5/T) \exp(2.98 I)$		
Sodyum sülfat**	$T = 20$ °C	$2 \leq pH \leq 7.0$	$4.9 \times 10^{-2} \leq I \leq 4.9 \times 10^{-1}$ M
	$H_a = 1.76 \times 10^6 \exp(0.033 I) (OH^-)^{0.062}$		
Sodyum klorür*	$T = 20$ °C	$pH = 6.0$	$4 \times 10^{-2} \leq I \leq 4.9 \times 10^{-1}$ M
	$H_a = 4.87 \times 10^5 \exp(0.48 I)$		
Sodyum klorür ve sodyum fosfat*	$T = 20$ °C	$pH = 7.0$	$5 \times 10^{-2} \leq I \leq 5 \times 10^{-1}$ M
	$H_a = 5.82 \times 10^5 \exp(0.42 I)$		

* Tamponlanmamış çözeltiler. pH'lar giriş değerleridir.

** Tamponlanmış çözeltiler.

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

3.3.2 Suya ozon transferi

Ozonun suya difüzyonunda Fick kanunu geçerlidir. 20 °C'de ozonun difüzyon sabiti $K_{O_3} = 1.74 \times 10^{-9}$ m²/s'dir ve difüzyon sabiti, çeşitli fiziksel şartlar için Nernst-Einstein bağıntısıyla düzeltiler. Bağntı;

$$\frac{K\mu}{T} = K_g \quad (3.9)$$

şeklindedir. Burada; μ suyun dinamik viskozitesini, T de suyun sıcaklığını göstermektedir. Ozon taşınımı, gaz fazda sıvı faza oranla çok daha hızlıdır. Bundan dolayı suya ozon transfer hızını sıvı faz tayin eder. Gaz transfer hızı, genellikle gazın sudaki denge konsantrasyonu ile mevcut konsantrasyonu arasındaki farkla orantılı olarak değişir. Bu bağıntının ifadesi denklem (3.10)'da verilmiştir.

$$r_C = \frac{dC}{dt} = k_L a (C_s - C) \quad (3.10)$$

Burada;

r_C : Birim zamanda konsantrasyondaki değişim, mg/L

$k_L a$: Kütle transfer katsayısı, 1/s

C_s :Gazın sıvıdaki doyum konsantrasyonu, mg/L

C :Gazın sıvıda t anındaki konsantrasyonu, mg/L

Denklem (3.10) entegre edilirse;

$$\frac{C_s - C_t}{C_s - C_0} = e^{-(k_L a) t} \quad (3.11)$$

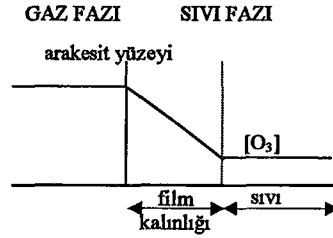
olur ve bu denklem ozon için yeniden yazılırsa;

$$\frac{[O_3]^* - [O_3]}{[O_3]^*} = e^{-(k_L a) t} \quad (3.12)$$

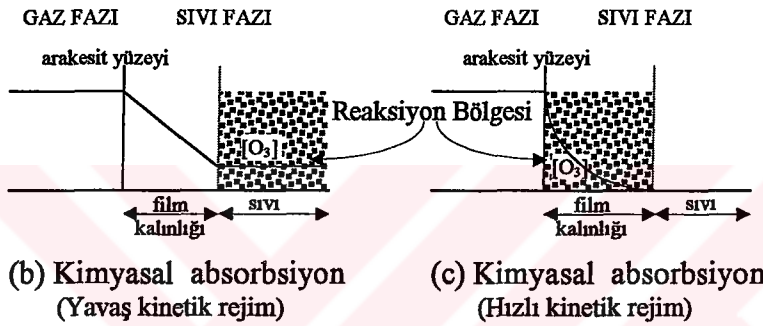
olur.

Film teorisine göre, bir gazın bir sıvıya absorpsiyonunda, kütle transferi için gaz fazında herhangi bir direncin olmadığını kabul edersek, tek direnç gaz-film ara yüzeyinin hemen yanındaki sıvı fazında olacaktır. Eğer absorpsiyon, sıvıdaki tersinir olmayan kimyasal reaksiyonun eşliğinde oluyorsa, bu reaksiyon, film tabakasındaki maksimum kimyasal reaksiyon hızı ile maksimum fiziksel absorpsiyon hızı

arasındaki orana bağlı olarak sıvıda (yavaş kinetik rejim) veya film tabakasında (hızlı kinetik rejim) olacaktır. Bu ihtimaller Şekil 3.6'da görülmektedir (Sotelo ve diğ., 1989).



(a) Fiziksel absorpsiyon



(b) Kimyasal absorpsiyon
(Yavaş kinetik rejim)

(c) Kimyasal absorpsiyon
(Hızlı kinetik rejim)

Şekil 3.6 Absorpsiyon sırasında ozonun konsantrasyon profili (Sotelo ve diğ., 1989)

Bu oranın kare kökü boyutsuz bir büyüklük olan Hatta sayısını verir. m 'inci dereceden bir tersinir olmayan bir reaksiyon için Hatta sayısı, Ha ;

$$Ha = \frac{\sqrt{\left(\frac{2}{m+1}\right) K_{O_3} k [O_3]^*{}^{(m-1)}}}{k_L} \quad (3.13)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada, k , kinetik hız sabitini, k_L , kütle transfer katsayısını ve m , ozonun kinetik derecesini göstermektedir.

Hatta sayısı bize kinetik rejimin tipini anlamamıza yardımcı olur. Eğer sayı küçük değerler gösterirse ($Ha \leq 0.3$), reaksiyon yavaş demektir, bu durumda ozon absorpsiyon hızı;

$$r_C = k_L a \{ [O_3]^* - [O_3] \} \quad (3.14)$$

şeklinde olur. Burada, a , spesifik gaz-film ara yüzey alanı, $[O_3]$, suda çözünen ozon konsantrasyonunu (Şekil 3.6b) göstermektedir. Bu durumda ozon absorpsiyon hızı, suda çözünen ozonun birikme hızı ve kimyasal reaksiyonla beraber ifade edilir.

$$r_C = r + \frac{d[O_3]}{dt} \quad (3.15)$$

Eğer reaksiyon rejimi hızlı ise ($Ha \geq 3$) ozon absorpsiyon hızı;

$$r_C = k_L a [O_3]^* E \quad (3.16)$$

olur. Burada E , maksimum fiziksel absorpsiyonu artıran kimyasal reaksiyonun varlığını temsil eden bir faktördür. Bu faktör, hem fiziksel kütle transferini, hem de film bölgesinde meydana gelen kimyasal reaksiyonun buna katkısını gerektirir (Şekil 3.6c). Kimyasal reaksiyonların artırma faktörü olarak da tanımlanan E , kimyasal reaksiyonlar yardımıyla oluşan absorpsiyon hızının, maksimum fiziksel absorpsiyona bölümüyle elde edilir.

3.3.3 Ozonun bozunması

Suda çözünen ozonun stabilitesi, pH, ultraviyole (UV), ozon konsantrasyonu, iyonik kuvvet ve ortamdaki radikal süpürücülerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir (Tomiyaso ve diğ., 1985). Ozonun bozunması, hidroksil iyonlarının başlattığı zincir reaksiyonların bir sonucudur (Hoigné ve Bader, 1976). Halojenler ozonun bozunmasında birer katalizör gibi davranırlar (Horvath ve diğ., 1985). Ozonun bozunmasına etki eden parametreler aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır.

3.3.3.1 Ozonun bozunmasına pH'nın etkisi

Ozon, su ve hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini ($OH^\bullet$) oluşturur. Hidroksil radikali devamlı olarak ozonla reaksiyona girerek ozon dekompozisyon hızını artırır, yani artan pH ile ozon dekompozisyon hızı artar (Peleg, 1976). Ozonun dekompozisyon hızı, ikincil reaksiyonlara engel olan ve ortamda aşırı

derecede bulunan radikal süpürücülerin varlığında, genel olarak psedö birinci-derece kinetiği ile ifade edilir (Grasso ve Weber, 1998).

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k'[O_3] \quad (3.17)$$

$$\ln \frac{[O_3]}{[O_3]_0} = -k't \quad (3.18)$$

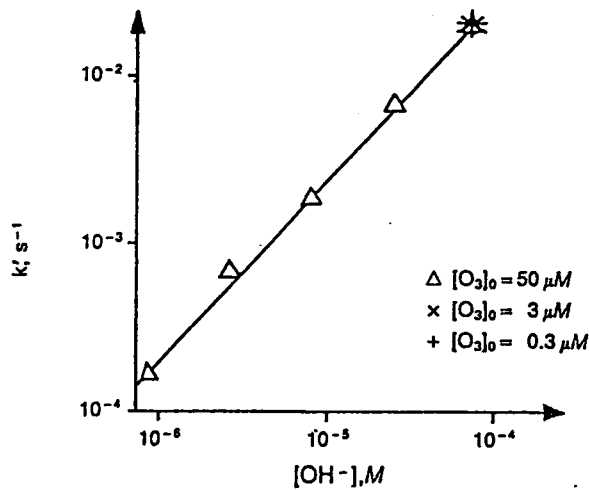
Burada k' , verilen bir pH değeri için psedö birinci-derece hız sabitini göstermektedir. Pseudö birinci-derece kinetik hız sabiti k' , pH'nın bir fonksiyonudur (Şekil 3.7) (Staehelin ve Hoigné, 1982). Bu durumda ozon dekompozisyon denklemi ozon ve hidroksil iyonlarının bir fonksiyonu olacaktır.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[O_3][OH^-] \quad (3.19)$$

Burada:

$$k = \frac{k'}{[OH^-]} \quad (3.20)$$

olarak verilmiştir.



Şekil 3.7 Pseudö birinci-derece kinetik sabitinin pH (OH^-) ile değişimi (Staehelin ve Hoigné, 1982)

Ozonun bozunması zincir reaksiyonlarla ifade edilmektedir. Tablo 3.7’de iki ayrı gurubun ozon bozunması zincir reaksiyonları verilmiştir.

Tablo 3.7 Ozonun bozunma reaksiyonları (Langlais ve diğ., 1991)

Hoigné, Staehelin ve Bader Mekanizması	Gordon, Tomiyasu ve Fukutomi Mekanizması
$O_3 + OH^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^\bullet$ $k_1=70 \text{ 1/M.s}$	$O_3 + OH^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$ $k_1=40 \pm 2 \text{ 1/M.s}$
$HO_2^\bullet \rightleftharpoons O_2^\bullet + H^+$ $k_2=10^{-4.8} \text{ (iyonlaşma sb.)}$	$HO_2^\bullet + O_3 \rightarrow O_3^\bullet + HO_2^\bullet$ $k_2=2.2 \times 10^6 \text{ 1/M.s}$
$O_3 + O_2^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + O_2$ $k_2=1.6 \times 10^9 \text{ 1/M.s}$	$HO_2^\bullet + OH^\bullet \rightleftharpoons O_2^\bullet + H_2O$ $k_3=10^{-4.8}$
$O_3^\bullet + H^+ \rightleftharpoons HO_3$ $k_3=5.2 \times 10^{10} \text{ 1/M.s}$	$O_2^\bullet + O_3 \rightarrow O_3^\bullet + O_2$ $k_3=1.6 \times 10^9 \text{ 1/M.s}$
$k_{-3}=2.3 \times 10^2 \text{ 1/s}$	$O_3^\bullet + H_2O \rightarrow OH^\bullet + O_2 + OH^-$ $k_4=20-30 \text{ 1/M.s}$
$HO_3 \rightarrow OH^\bullet + O_2$ $k_4=1.1 \times 10^5 \text{ 1/s}$	$O_3^\bullet + OH^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + HO_2^\bullet$ $k_5=6.0 \times 10^9 \text{ 1/M.s}$
$OH^\bullet + O_3 \rightarrow HO_4$ $k_5=2.0 \times 10^9 \text{ 1/M.s}$	$O_3^\bullet + OH^\bullet \rightarrow O_3 + OH^-$ $k_6=2.5 \times 10^9 \text{ 1/M.s}$
$HO_4 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$ $k_6=2.8 \times 10^4 \text{ 1/s}$	$OH^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$ $k_7=3.0 \times 10^9 \text{ 1/M.s}$
$HO_4 + HO_4 \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$ zincir kılma reak.	$OH^\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^\bullet$ $k_8=4.2 \times 10^8 \text{ 1/M.s}$
$HO_4 + HO_3 \rightarrow H_2O_2 + O_3 + O_2$ zincir kılma reak.	$CO_3^\bullet + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2^\bullet + O_2$

$HO_2^\bullet$:Hidroperoksit Radikali, $O_2^\bullet$:Süperoksit Radikal iyonu, $O_3^\bullet$:Ozonid Radikal iyonu

Hoigné, Staehelin ve Bader’in reaksiyonlarını ve hız sabiti değerlerini belirleyen birinci temel faktör, serbest radikal oluşumudur. İkinci temel faktör ise 1 mol ozon tüketildiğinin göstergesi olan hidroksil radikalinden ($OH^\bullet$) süperoksit radikal iyonunun ($O_2^\bullet$) veya onun protonik formu olan hidroperoksit radikalinin ($HO_2^\bullet$) üretilmesidir.

Gordon, Tomiyasu ve Fukutomi’nin mekanizması ise bir çift elektron transferi veya ozondan bir oksijen atomunun hidroksil iyonuna transferini gerektirir.

Ozonun bozunması üzerine yapılan çok sayıda deneysel araştırma, dekompozisyon hızının her zaman psedö birinci-derece kinetiğine uymadığını göstermiştir. Ozonun pH’ya bağlı dekompozisyon hızına ait çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilen denklemler Tablo 3.8’de verilmiştir (Gürol ve Singer, 1982).

3.3.3.2 Ozonun bozunmasına hidrojen peroksit etkisi

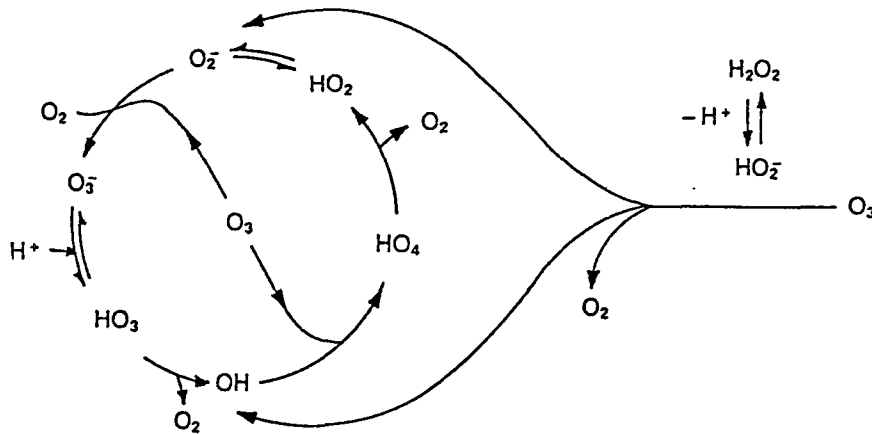
Ozonun bozunmasına etki eden bir diğer parametre de ortamda hidrojen peroksit (H_2O_2) bulunmasıdır. Zayıf bir asit olan hidrojen peroksit suda kısmi olarak çözünerek hidroperoksit iyonuna ($HO_2^\bullet$) dönüşür. Hidrojen peroksit iyonları ozonla yavaş reaksiyon verirler, ancak hidroperoksit iyonu oldukça reaktiftir. Ozonun hidrojen peroksitle dekompozisyon hızı, artan pH ile artar. Ozonun hidrojen peroksit ile dekompozisyon denklemi Staehelin ve Hoigné, (1982) tarafından denklem (3.21)’deki gibi verilmiştir.

Tablo 3.8 Ozonun bozunmasına ait hız denklemleri (Gürol ve Singer, 1982)

	pH	Sıcaklık °C	Hız denklemleri; $r = -d[O_3]/dt$	Reaksiyon Derecesi
Gürol ve Singer	2-10	20	$k_0[OH^-]^{0.55}[O_3]^2$	2
Sennewald	5.3-8	0	$k_0[OH^-]^{0.36}[O_3]^2$	2
Weiss	asidik bazik	-	$k_1[OH^-][O_3] + k_2[OH^-]^{0.5}[O_3]^{1.5}$	3/2 1
Alder	1-2.8	0-27	$k_0[OH^-]^{0.50}[O_3]$	1
Stumm	7.6-10.4	1.2-19.8	$k_0[OH^-]^{0.75}[O_3]$	1
Rizzuti	8.5-13.5	18-27	$k_0[OH^-]^{1.0}[O_3]$	1
Sullivan	0.5-10.0	3.5-60	$k_0[OH^-]^{0.12}[O_3]^2$	1
Li	2.1-10.2	25	$k_0[OH^-]^X[O_3]^{3/2}$ (X pH'ya bağlı)	3/2
Teramoto	asidik bazik	25	$k_0[OH^-]^{0.88}[O_3]$	1-2
		25		1
Ku	6-9	24	$k_0[OH^-]^{0.395}[O_3]^{3/2}$	3/2

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k''[O_3][HO_2^-] \quad (3.21)$$

Burada k'' ($5.5 \pm 1.0 \times 10^6$ L/M.s), ozonun hidrojen peroksitle dekompozisyon hız sabitini göstermektedir. Bu hız sabiti OH^- veya diğer reaktif anyonlarla karşılaştırıldığında oldukça büyüktür. Bundan dolayı çok küçük konsantrasyonlardaki HO_2^- bile ozon dekompozisyon reaksiyonlarının başlaması için yeterlidir. Ozonun hidrojen peroksitle dekompozisyon proses şeması Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 Ozonun hidrojen peroksitle bozunma mekanizması (Langlais ve diğ., 1991)

3.3.3.3 Ozonun bozunmasına UV etkisi

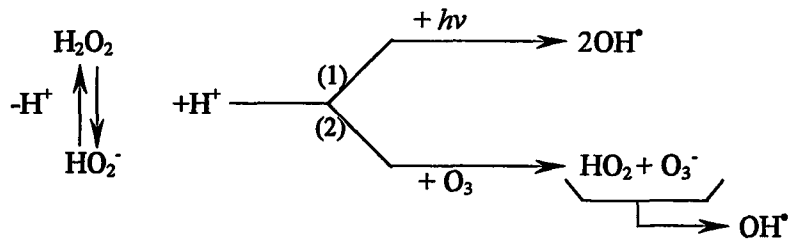
Hem gaz fazda hem de sıvı fazda, ozon UV radyasyonunu absorbe eder. Absorbasyon en fazla 253.7 nm’de meydana gelir. Ultraviyole ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması üç yolla olabilir: (1) hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girerek, (2) ultraviyole ışığı ile fotoliz, (3) 1. ve 2. yolla meydana gelen hidroksil radikali ile reaksiyonundan. Su buharıyla zenginleştirilmiş bir gaz fazında, fotolizin olabilmesi için bir oksijen molekülünün veya atomunun serbest kalması gerekir. Oksijen atomu suyla reaksiyona girerek hidroksil radikalini meydana getirir (Ku ve diğ., 1996).



Sıvı fazda hidroksil radikaller ($OH^\bullet$) hidrojen peroksit oluşturmak üzere birleşebilirler. Bu reaksiyon denklem (3.24)’deki şekilde ifade edilebilir.



Bu reaksiyonla oluşan hidrojen peroksit, hem fotoliz olur hem de ozonla reaksiyona girerek bozunur (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Hidrojen peroksitin bozunma mekanizması (Langlais ve diğ., 1991)

UV, pH’ya bağlı olarak ozon tüketim hızını azaltıp arttırmaktadır. Suyun pH’sı arttıkça UV’nin etkisi azalmaktadır. Asidik şartlarda ozonun bozunmasına esas katkı UV fotolizidir, çünkü pH=2’de UV ışığı olmadan ozonun bozunması minimum seviyededir. Bazik şartlardaki çözeltide ozonun bozunması ise hidroksil iyonu

katkısıyla olmaktadır. UV ışığının yoğunluğunun artırılması da ozon bozunma hızını arttırmaktadır.

Ku ve diğ., (1996), pH'nın 2-10 değerleri arasında ozonun UV ile bozunmasını denklem (3.25) ile ifade etmişlerdir. Denklemden I^* , UV ışığı yoğunluğunu göstermektedir.

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = 23.47[O_3]^{1.5} [OH^-]^{0.395} + 0.1414[O_3]^{1.5} [OH^-]^{0.064} [I^*]^{0.9} \quad (3.25)$$

CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} vb bazı anyonlar, UV/ O_3 ve O_3/OH^- proseslerinde meydana gelen hidroksil radikalini kullanırlar. Bundan dolayı, ozonun hidroksil radikali ile bozunması çözeltide bulunan anyonların konsantrasyonuna bağlı olarak değişir.

3.3.3.4 Ozonun bozunmasına etki eden diğer parametreler

Ozonun suda bozunmasına etki eden bir diğer önemli parametre suyun sıcaklığıdır. Suyun sıcaklığı arttıkça ozonun bozunma hızı da artar, bu artış logaritmiktir. Literatürde ozonun dekompozisyon hızı ile ilgili bazı denklemlerde sıcaklığa da yer verilmiştir (Tablo 3.9).

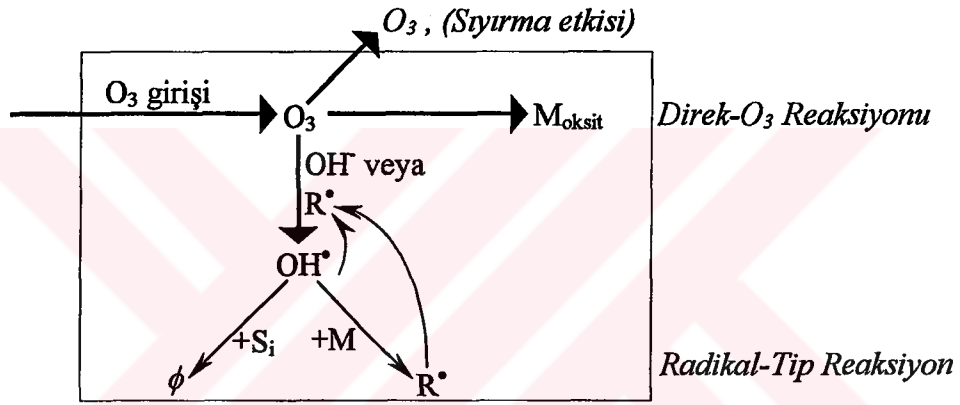
Çözeltinin iyonik kuvveti de ozon bozunmasını etkilemektedir. Sotelo ve diğ., (1989), sıcaklık, iyonik kuvvet ve hidroksil radikal süpürücülerine bağlı olarak ozon bozunmasına ait kinetik hız sabiti denklemleri bulmuşlardır (Tablo 3.9).

Tablo 3.9 Ozon bozunması için kinetik hız sabitleri (Sotelo ve diğ., 1989)

Çözeltideki Tuz Türü	pH, Sıcaklık	Kinetik Hız Sabiti, (l/M.s)
Sodyum fosfat	pH=2	$k=4.157 \times 10^7 \exp(-4900/T) I^{1.269} / [S]$
	pH=7	$k=7.120 \times 10^{10} \exp(-6858/T) I^{1.030} / [S]$
	pH=8.5	$k=4.77 \times 10^{12} \exp(-8211/T) I^{0.794} / [S]$
Sodyum fosfat ve sodyum karbonat	pH=7	$k=3.713 \times 10^{16} \exp(-10754/T) I^{0.929} / [S]$
Sodyum sülfat	pH=6, T=20 °C	$k=1.0114 I^{1.22} / [S]$
Sodyum klorür	pH=6, T=20 °C	$k=7.4710^{-2} I^{1.01} / [S]$
Sodyum klorür ve sodyum fosfat	pH=7, T=20 °C	$k=0.315 I^{0.59} / [S]$

3.4 Sulu Çözeltilerde Ozon Reaktivitesi

Suda ozon tarafından başlatılan oksidasyon reaksiyonları oldukça karmaşıktır. Ozonun sadece bir kısmı sudaki çözünmüş maddelerle reaksiyona girer, diğer kısım reaksiyona girmeden bozunur. Ozonun sudaki çözünmüş organik veya inorganik maddelerle olan reaksiyonları genel olarak iki yolla olur; ozon molekülünün direk reaksiyonu, ozonun bozunması sonucu ortaya çıkan ve oksidasyon potansiyeli ozondan daha büyük olan $\text{OH}^\bullet$ gibi serbest radikal reaksiyonu (Şekil 3.10). Bu radikaller ve reaksiyon ürünleri ozonun bozunmasını artırır. Ozonun çözünmüş maddelerle olan direk reaksiyonu ile beraber, ozon tüketen bir mekanizmaya sahip olan radikal tip reaksiyonlar da meydana gelebilir (Hoigné ve Bader, 1983a).



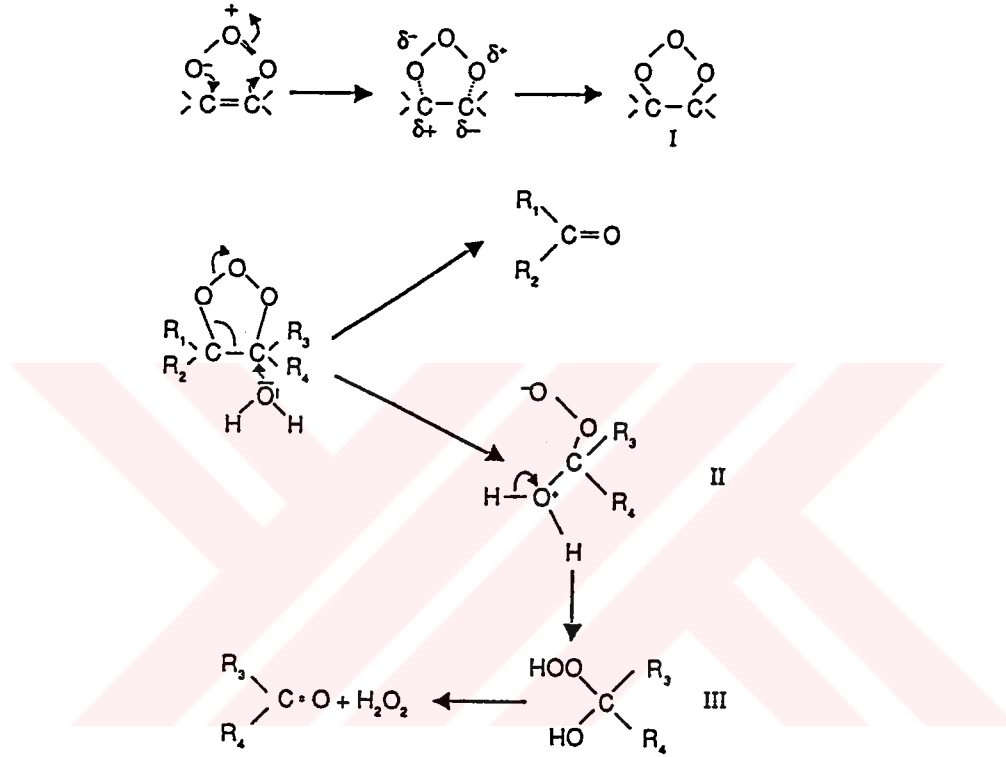
Şekil 3.10 Ozonun reaksiyon yolları. M=çözünmüş madde, M_{oksit}=oksitlenen çözünmüş madde, S_i=serbest radikal süpürücüleri, ϕ =ozonun bozulmasına katalizör olmayan ürünler, R•=ozonun bozulmasına katalizör olan serbest radikal (Hoigné and Bader, 1983a).

Ozonun direk reaksiyonunun olabilmesi için moleküler ozonun olması gereklidir, bu tip reaksiyon oldukça seçici ve serbest hidroksil radikalının reaksiyonuna göre oldukça yavaştır (hız sabiti, $1-10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Serbest radikal reaksiyonlarının olabilmesi için ozonun bozunması ve organik maddelerle çok hızlı reaksiyon veren (hız sabiti $10^8-10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) bir ara ürün olan ve reaksiyonlarında seçici olamayan hidroksil radikalının meydana gelmesi gerekir (Aieta ve diğ., 1988).

3.4.1 Ozonun direk reaksiyonları

Ozon direk reaksiyonlarında, dipol, elektrofilik ve nükleofilik davranışlar gösterir (Dore, 1985). Ozonun bu üç tip davranışı aşağıda açıklanmıştır.

Ozon bir dipol gibi davranarak, doymamış bağlara 1-3 dipolar cyclo ilavesine rehberlik eder ve birincil ozonid (I) oluşur. Su gibi protonik bir çözücünde, oluşan birincil ozonid (I) karbonil bileşiklerine (aldehit veya keton) ve zwitterion'a (II) bozunur. Zwitterion (II) çok çabuk hidroksi-hidroperoksit'e (III) dönüşür. Hidroksi-hidroperoksit'te (III) çok çabuk bozunarak karbonil bileşiklerine ve hidrojen peroksit'e dönüşür (Şekil 3.11).

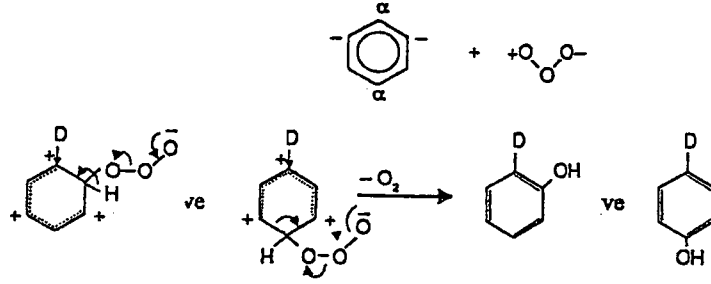


Şekil 3.11 1-3 dipolar ilavesi

Ozon molekülünün sudaki çözünmüş maddelerle reaksiyonlarındaki ikinci davranış türü elektrofilik ataktır. Ozonun bu davranış tarzı, yüksek elektron yoğunluğa sahip, özellikle aromatik bileşiklerin bulunduğu ortamda ortaya çıkar. Bu reaksiyonlarda, bir aromatik halkaya geçen elektron veren gruplar (OH , NH_2 ve benzer bileşikler), orto ve para pozisyonunda yerleşmiş karbonlar üzerinde yüksek elektron yoğunlukları gösterirler ve bu pozisyonlarıyla ozonla çok iyi reaksiyon verirler. Aksine elektron çeken gruplar ($-COOH$, $-NO_2$) deaktivatör olduklarından ozonla çok az reaksiyona girerler. Bu duruma iyi bir örnek asetofenondur.

Elektron veren grupları, D, (fenol ve anilin) halkasına alan aromatik bileşikler ozonla çok hızlı reaksiyon verirler. Bu reaksiyon Şekil 3.12'de şematik olarak verilmiştir. Ozon molekülünün başlangıçtaki bu atağı, orto ve para hidroksilli ara ürünleri ortaya

çıkartır. Hidroksillemeyi takiben aromatik halka açılır ve sıra ile karbonil ve karboksil fonksiyonlarla alifatik ürünlere dönüşür (Langlais ve diğ., 1991).



Şekil 3.12 Aromatik bileşikler üzerine elektrofilik atak (Langlais ve diğ., 1991)

Moleküler ozonun potansiyel davranış tiplerinden biri de nükleofilik ataktır. Nükleofilik reaksiyon, elektron eksikliği gösteren moleküler bölgelerde ve genellikle yapısında karbon taşıyan ve elektron alıcısı olan gruplarda görülür.

Sonuç olarak, ozon hangi biçimde davranırsa davranışın başlangıç reaksiyonları oldukça seçicidir ve doymamış aromatik ve alifatik bileşiklerle ve özel fonksiyonel gruplarla reaksiyonları sınırlıdır (Langlais ve diğ., 1991; Dore, 1985).

3.4.2 Ozonun indirek reaksiyonları

Ozonun bozunması sırasında oluşan serbest radikallerin sudaki çözünmüş maddelerle olan reaksiyonu, ozonun indirek reaksiyonu olarak adlandırılır (Şekil 3.10). Ozonun suda bozunması daha önce de açıklandığı gibi üç yolla olmaktadır. Bunlar:

- artan pH ile ortamdaki hidroksil iyonlarının artışı,
- ortamda hidrojen peroksitin bulunması,
- UV radyasyonu ile fotoliz.

Ozonun bozunma ürünü olan hidroksil radikallerin oksidasyon potansiyelleri oldukça yüksektir ve hemen bütün organiklerle ve bazı inorganikle zincir reaksiyonlar vererek okside ederler. Ozonun bozunması sırasında sadece hidroksil radikali meydana gelmez, birer ara ürün olan hidroperoksit, ozonid iyon, süperoksit iyon ve oksit iyon radikalleri de meydana gelir. Bunların aktiviteleri birbirinden çok farklıdır (Tablo 3.10) (Dore, 1985).

Tablo 3.10 Ozonun bozunması sırasında oluşan radikaller ve reaktiviteleri
(Dore, 1985)

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

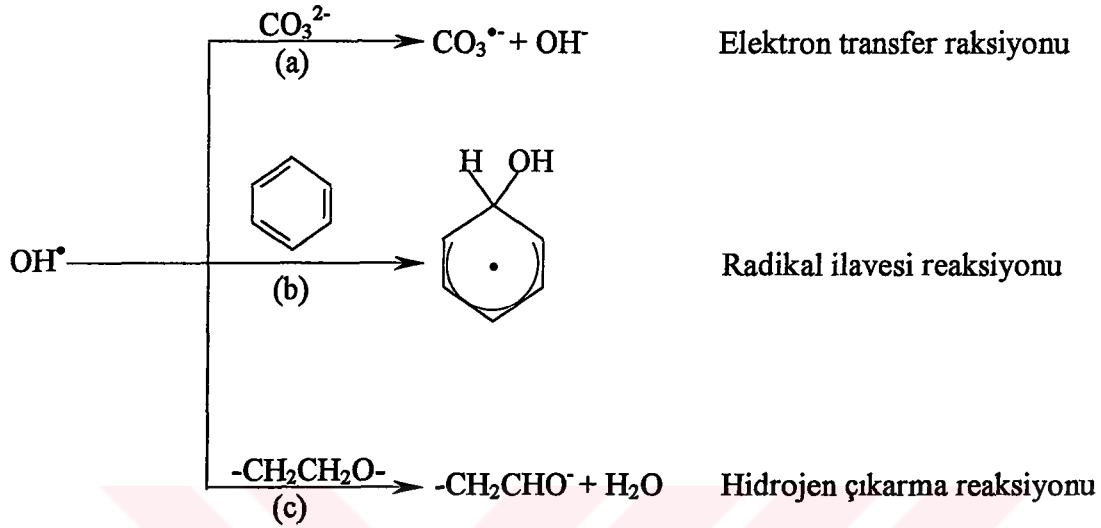
Ozonun bozunması sırasında ortaya çıkan radikaller, reaktiviteleri ne olursa olsun ozonun direk reaksiyonundan çok daha az seçicidir. Özellikle mineral radikal süpürücüler, ortamdaki bilhassa serbest radikallerle rekabet ederler ve reaktiviteleri çok düşüktür. Radikal süpürücülerden en önemli ikisi, bikarbonat ve karbonat iyonlarıdır. Bunların hidroksil radikaliyle verdiği reaksiyonlar denklem (3.26) ve (3.27)'de verilmiştir (Dore, 1985; von Sonntag ve diğ., 1997).



Sonuç olarak doğal sulara ozon ilave edildiği zaman aşağıdaki yollardan birisini kullanarak reaksiyon verir (Şekil 3.13):

- Serbest veya kompleks metalleri bir-elektron transfer prosesiyle oksitler ve ozonid radikal anyonları oluşur. Bu radikal, ozonun bozunma mekanizmasını başlatır (Calvosa ve diğ., 1991).
- Hidroksil radikaller humik moleküllerdeki aromatik gruplarla reaksiyona girerek ozonlamanın ileri safhaları için çok kırılğan ve hassas olan hidroksilli formları ortaya çıkarır (Gürol ve Singer, 1983).
- Hidroksil radikaller, hidrojen atomu çıkarma prosesi ile zincirin alifatik kısmı ile veya yağ asitleriyle reaksiyon vererek organik radikalleri oluşturur. Organik radikaller, genellikle süperoksit iyonlarını elimine ederek bozunan organik peroksite iki oksijen ilave eder. Oksijenlerin zincire girmesi daha fazla ozonun bozunmasına ve $\text{OH}^\bullet$ oluşumuna yol açar (Staehelin ve Hoigné, 1985).

(d) Ozon, hümik moleküllerdeki çift bağlı karbon-karbon ile reaksiyon vererek peroksidik ara ürünlerin meydana gelmesine ve sonrasında hidrojen peroksit ve karbonil gruplarının oluşmasına yol açar (Calvosa ve diğ., 1991).



Şekil 3.13 Hidroksil radikali tarafından başlatılan reaksiyonlar

Ozonun indirek reaksiyonu üzerinde değişik molekül madde ve bileşikler, başlatıcı, sürdürücü ve inhibitör olarak etki ederler. Bunlar Tablo 3.11’de verilmiştir (Stachelin ve Hoigné, 1985).

Tablo 3.11 Radikal reaksiyonlar için başlatıcı, sürdürücü ve inhibitörler

Başlatıcılar	Sürdürücüler	İnhibitörler
$\text{OH}^{\bullet}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^{\bullet}$ Fe^{2+} Glioksilik asit Formik asit Hümikler	$\text{R}_2-\text{C}=\text{H}-\text{OH}$ Aril grupları Formik asit Glioksilik asit Hümik asitler O_3	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^{\bullet-}$ Alkil grupları $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ Hümik maddeler

3.5 Ozonun İnorganik Bileşiklerle Olan Reaksiyonları

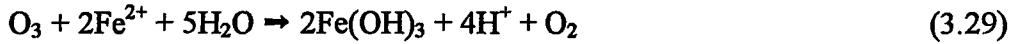
Demir, mangan, sülfid, nitrit, siyanür ve amonyum iyonları gibi su ve atıksuda sık rastlanan çözünmüş inorganik maddeler ozonla hızlı reaksiyonlar verirler. Ozonun sudaki inorganiklerle olan reaksiyonu, hem oksitlenen hem de ozon için genelde psedö birinci-derece kinetiği ile ifade edilmektedir (Langlais ve diğ., 1991). Oksitlenen inorganik madde için kinetik denklem;

$$-\frac{dM}{dt} = k_M [M][O_3] \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilir. Burada M , herhangi bir t anında oksitlenen inorganik madde konsantrasyonunu, k_M , oksitlenen maddenin kinetik hız sabitini, $[O_3]$, herhangi bir t anında çözeltideki çözünmüş ozon konsantrasyonunu göstermektedir.

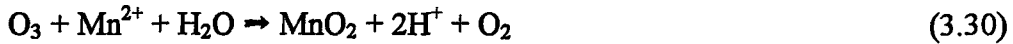
Demir ve mangan. Demir ve mangan yer kabuğunda bol miktarda bulunan metallerdir ve yaygın olarak oksitlenmiş formları olan Fe^{3+} ve Mn^{4+} olarak bulunurlar.

Demir suda esas olarak Fe^{2+} iyonu ve organik ve inorganik kompleksler ile bağlı halde bulunur. Fe^{2+} yeraltı sularında ve tabakalaşmış göl ve rezervuarların termoklin tabakası altından çekilen sularda bulunur. Kimyasal oksidasyon ile Fe^{3+} 'ya oksitlenen ve $Fe(OH)_3$ olarak çöken demir, yumaklaştırma-çökelme ve filtrasyon gibi proseslerle sudan ayrılır. Fe^{2+} 'nin ozonla olan oksidasyon reaksiyonu denklem (3.31)'de verilmiştir. Reaksiyon hızı artan pH ile artar. pH=2'de Fe^{2+} 'nin ozonla olan reaksiyonunun reaksiyon hız sabiti 5×10^5 l/M.s'den daha büyüktür. Çünkü Fe^{2+} ozon dekompozisyonunu başlatıcı ve zincir reaksiyonunu devam ettirici bir rol oynar (Hoigné ve Bader, 1985).



Bu reaksiyona göre 1 mg Fe^{2+} 'nin giderilmesi için 0.43 mg ozon gereklidir.

Mangan sularda başlıca Mn^{2+} iyonu olarak çözünmüş halde bulunur. Oksidasyon sonrası Mn^{4+} 'e dönüşerek çökebilir hale gelir (Denklem 3.30).



Denkleme göre, stokiyometrik olarak 1 mg Mn^{2+} 'nin Mn^{4+} haline dönüştürmek için 0.88 mg ozon gereklidir. Ancak hümik maddeler ozon kullanımı için manganla rekabet ederler. Bu sebepten stokiyometrik orandan daha fazlası gerekebilir. Mangan gideriminden önce organik maddelerin giderilmesi veya azaltılması bu durumu önleyecektir. Aşırı dozlama suya pembemsi bir renk veren permanganat oluşumuna

yol açar ve bu durumdaki 1 mg manganı gidermek için 2.20 mg ozona ihtiyaç olur (Langlais ve diğ., 1991).

Sülfür. Sülfür bileşikleri, çeşitli reaksiyonlar sonucunda oluşturdukları tad, koku, toksisite ve korozyon gibi problemler sebebiyle önemli bir çevre kirleticisi durumundadırlar. Sıcak yeraltı suları genellikle sülfür içerirler. Atıksularda ise ya inorganik ve organik SO_4^{2-} veya direk olarak endüstriyel proseslerden gelen sülfür bileşikleri halinde bulunurlar. Petrokimya, deri, kağıt ve tekstil endüstrileri önemli ölçüde sülfür içeren atıksuları olan endüstrilerdendir (Tünay, 1996).

Sülfür iyonu ozonla aşağıdaki reaksiyonları vererek, önce sülfid daha sonra da sülfata dönüşür.



Denklem (3.31) ve (3.32) toplam olarak;

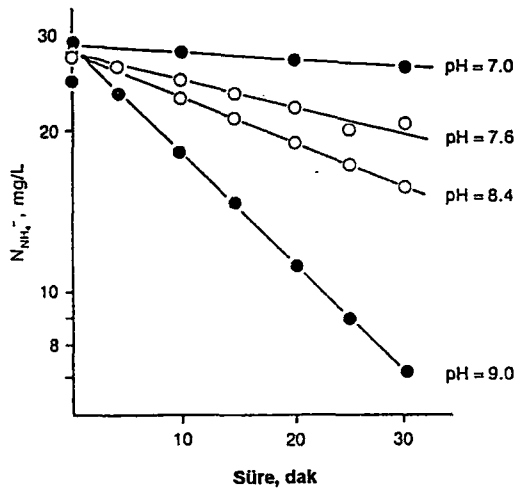


reaksiyonunu verir. Bu reaksiyona göre 1 mg S^{2-} 'nin oksitlenmesi için 6 mg ozon kullanılması gereklidir.

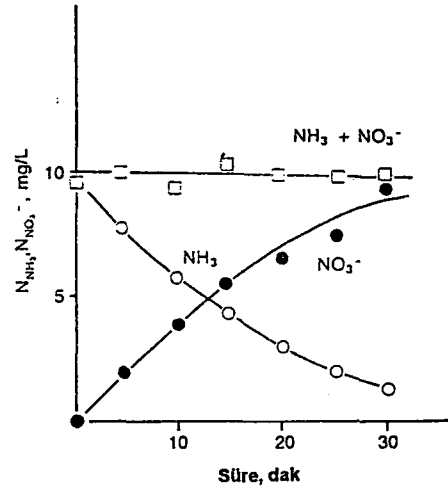
Amonyak. Amonyak, nitrit ve nitrat gibi inorganik azot bileşiklerine içme sularında ve evsel ve endüstriyel atıksularda sıklıkla rastlanır (Metcalf ve Eddy, 1991). Arıtılmadığı takdirde alıcı ortamda ötrofikasyona sebep olurlar. Ozon, nitriti nitrata tamamen oksitleyebilir, ancak amonyağın nitrata oksitlenmesinde aynı derecede başarılı değildir (Hoigné ve Bader, 1985; Lin ve Wu, 1996).

Amonyağın ozonla oksidasyon hızı oldukça yavaştır ve reaksiyon hızı pH'ya bağlı olarak değişir. pH arttıkça amonyak giderme verimi de artar. Şekil 3.14a ve 3.14b'de sırasıyla amonyağın ozonla oksitlenmesinde pH'nın etkisi ve amonyağın nitrata dönüşümü görülmektedir (Singer ve Zilli, 1975).

Amonyağın ozonla olan reaksiyonu denklem (3.34)'de verilmiştir (Langlais ve diğ. 1991).



(a) pH'nın etkisi



(b) Amonyanın nitrata dönüşümü

Şekil 3.14 Amonyanın ozon ile oksidasyonu (Singer ve Zilli, 1975)



Nitrit ozonla oksidasyonla çok hızlı bir şekilde nitrata dönüştürülür. Bu dönüşümün reaksiyon hız sabiti $3.3-3.7 \times 10^5$ l/M.s olarak verilmiştir (Langlais ve diğ. 1991). Nitritin ozon ile reaksiyonunun denklemi (3.35)'de verilmiştir. Denkleme göre 1 mg nitritin nitrata dönüşmesi için gerekli stokiyometrik ozon miktarı 1.04 mg olarak bulunur. Ancak Venosa 1 mg nitritin nitrata dönüşmesi için en az 2 mg ozon kullanılması gerektiğini belirtmiştir (EPA, 1986).



Siyanür. Ozon toksik olan siyanür iyonlarını tamamen oksitleyerek daha az toksik olan siyanat iyonlarına çevirir. Hidrojen siyanür (HCN/CN⁻) çözünmediği zaman ozonla reaksiyon vermez, çözünürlüğü arttıkça reaksiyon hızı da artar. CN⁻ ozon ile çok yüksek bir reaksiyon hızı ile reaksiyon verir. Reaksiyon derecesi CN⁻ konsantrasyonuna göre birinci ve ikinci derece arasındadır (Hoigné ve Bader, 1985). Ancak, Ertaş ve Talınlı (1998), pH=11.2'de ozonla siyanür giderme hızının birinci derece kinetiğine uymadığını ve sıfırcı dereceden bir reaksiyon verdiğini ifade etmişlerdir.

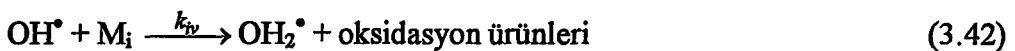
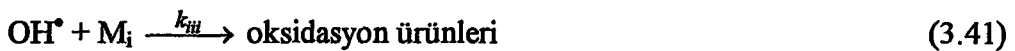
Düşük pH'da siyanat iyonu hidroliz olarak karbon dioksit ve azota dönüşür (EPA, 1986; Wada and Naoi, 1994). Siyanürün ozonla oksidasyonunda, birinci kademe siyanür siyanata oksitlenir ve ikinci kademe siyanat karbonat ve amonyağa oksitlenir. Birinci kademenin oksidasyon hızı ikinci kademenin oksidasyon hızından çok daha fazladır. Serbest siyanürün oksitlenmesinden sonraki reaksiyonlarda oksidasyon hızı, kalan siyanürün demir ve diğer metallerle kompleks bileşikler halinde bulunması dolayısıyla düşer. İkinci kademe ancak pH'nın düşük değerlerinde meydana gelir ve reaksiyon hızı yavaştır. Ozonun siyanürle olan reaksiyonları denklem (3.36), (3.37) ve (3.38)'de verilmiştir (Stopka, 1980).



3.6 Ozonun Organik Bileşiklerle Olan Reaksiyonları

Su ve atıksularda bulunan kirleticilerin büyük bir kısmı organik çözülmüş kirleticilerden oluşmaktadır. Bunlar, tabii organik maddeler (amino asitler, fulvik asitler ve karbonhidratlar) ve dönüştürülmemiş (untransformed) mikrokirleticilerden (aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, klorlu çözeltiler, fenoller ve polifenoller, pestisitler, yüzey aktif maddeler vb.) oluşmaktadır (Langlais ve diğ., 1991). Ham içme suyu kaynakları çoğu zaman giderilmesi veya azaltılması gereken oranlarda organik maddeler ihtiva ederler. Bu organik maddeler genellikle 254 nm veya 270 nm'de UV absorbanı, TOK, KOİ gibi genel parametrelerle karakterize edilirler.

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



şeklinde. Denklemlerden birincisi ozonun direk reaksiyonlarını, ikincisi, direk reaksiyonla beraber radikal oluşumunun başlangıcını, üçüncüsü, hidroksil radikalının organik madde ile olan reaksiyonunu ve dördüncüsü, hidroksil radikalının organik madde ile olan reaksiyonu ile radikal tip reaksiyonun tekrar başlamasını göstermektedir. Bu reaksiyonlar, birbirlerine bağlı olarak ortamda oksitleyici kalmayınca kadar devam eder. Buna göre bir organik maddenin ozonla giderilme reaksiyonu için kinetik denklem aşağıdaki gibi yazılabilir (Denklemler 3.39-3.42).

$$-\frac{dM_i}{dt} = (k_i + k_{ii})[M_i][O_3] + (k_{iii} + k_{iv})[OH^\bullet][M_i] \quad (3.43)$$

$[M_i]$:Organik maddenin konsantrasyonunu, (mg/L veya M/L),

$[O_3]$:Çözünmüş ozonun sudaki konsantrasyonunu, (mg/L veya M/L),

k_i, k_{ii} :Ozonun organik madde ile olan direk reaksiyonlarının oksidasyon hızı katsayılarını (denklemler 3.39 ve 3.40), (1/M.s),

k_{iii}, k_{iv} :Organik maddenin hidroksil radikali ile meydana gelen reaksiyonların hızı katsayılarını (denklemler 3.41 ve 3.42), (1/M.s)

göstermektedir. Reaksiyon hızı katsayıları, organik maddenin bir fonksiyonu olup, organik maddenin tipine, konsantrasyonuna ve oksidasyon şartlarına bağlı olarak değişirler. Yurteri ve Gürol (1988)'e göre:

$$[OH^\bullet] = \Psi[O_3] \quad (3.44)$$

olarak verilmektedir. Burada Ψ , hidroksil iyonları da dahil su matrisinde bulunan bütün çözünmüş maddelerin konsantrasyonlarının ve başlama ve inhibisyon reaksiyonları olarak adlandırılan reaksiyonların kinetiğini tanımlayan hız sabitlerinin bir fonksiyonudur (Denklemler 3.45).

$$\Psi = \frac{\sum_i k_{ii} [M_i] + 2k_l [OH^-]}{\sum_i k_{si} [S_i]} \quad (3.45)$$

Burada, k_l , OH^- iyonu tarafından bozundurulmuş ozonun başlangıç adımındaki hız sabitini, S_i ve k_{si} sırasıyla radikal süpürücülerin konsantrasyonunu ve bunların hız sabitlerini göstermektedir.

$k_i^{\bullet}$ ve $k_i^{\bullet\bullet}$, sırasıyla ozonun direk (Denklem 3.46) ve indirek (Denklem 3.47) reaksiyonlarının toplam reaksiyon hızı katsayılarını, k_t ise ozonun direk ve indirek reaksiyonlarının toplamını (Denklem 3.48) temsil eden reaksiyon hızı katsayısını göstermektedir.

$$k_i^{\bullet} = k_i + k_{ii} \quad (3.46)$$

$$k_i^{\bullet\bullet} = k_{iii} + k_{iv} \quad (3.47)$$

$$k_t = k_i^{\bullet} + \Psi \cdot k_i^{\bullet\bullet} \quad (3.48)$$

Buna göre organik maddenin toplam oksidasyon hızı, denklem (3.44), (3.46), (3.47) ve (3.48)'nin denklem (3.43)'te yerine konulması ile yeniden yazılırsa denklem (3.49) elde edilir.

$$-\frac{d[M_i]}{dt} = (k_i^{\bullet} + k_i^{\bullet\bullet} \Psi) [O_3] [M_i] = k_t [O_3] [M_i] \quad (3.49)$$

Reaksiyon hızı yüksekse, kirletici için gerekli stokiometrik ozon miktarını aşmamak şartıyla reaksiyon, uygulanan ozon dozuna bağlı olarak ortamda kirletici kalmayınca kadar devam eder ve ortamda çözünmüş ozon kalmaz (Şekil 3.6b). Eğer reaksiyon hızı yavaş ise reaksiyon, sıvıda çözünen ozon konsantrasyonuna bağlı olarak devam eder ve çözünmüş ozon konsantrasyonu çift film teorisine göre sıvı kısmında sabit kabul edilebilir (Şekil 3.6a) (Sotelo ve diğ., 1989). Her iki halde de reaksiyona giren ozon konsantrasyonu sabit olduğundan çözünmüş ozon konsantrasyonu ile reaksiyon hızı katsayısının çarpımını genel reaksiyon hızı sabiti olarak kabul edilebilir (Denklem 3.50).

$$k' = k_t [O_3] \quad (3.50)$$

Buna göre denklem (3.50), denklem (3.49)'da yerine konularak yeniden yazılırsa denklem (3.51) elde edilir.

$$-\frac{d[M_i]}{dt} = k' [M_i] \quad (3.51)$$

Tablo 3.12’de bazı mikrokirleticilerin ozonla direk veya indirek reaksiyon hız sabitleri verilmiştir. Tabloda k_{O_3} , mikrokirleticinin ozonla direk reaksiyonunun hız sabitini, k_{OH} ise radikal reaksiyonların hız sabitini göstermektedir.

Tablo 3.12 Bazı mikrokirleticilerin ozonla direk ve indirek reaksiyon hızı sabitleri

Ürün veya Grup	İyonize Olmuş Durum $k_{O_3} (M^{-1}s^{-1})$	İyonize Olmamış Durum $k_{O_3} (M^{-1}s^{-1})$	$k_{OH} (M^{-1}s^{-1})$
<i>Alkanlar</i>	-	$10^3 - 1$	$10^8 - 10^9$
Dibromokloropropan	-	-	1.47×10^8
Kloroform	-	0.1	8.5×10^6
Karbon tetraklorür	-	<0.005	-
<i>Olefinler</i>	-	$1 - 10^3$	$10^8 - 10^{11}$
Linolik asit	-	10^6	10^9
Sitren	-	3×10^5	-
1,1-Dikloretilen	-	1.1×10^2	4×10^9
cis-1,2- Dikloretilen	-	3.1×10^2	-
Trikloretilen	-	17	10^8
Tetrakloretilen	-	0.1	-
<i>Aromatikler</i>	-	$1 - 10^3$	$10^8 - 10^{10}$
Benzen	-	2	5×10^9
Klorobenzen	-	0.75	$1.5 \times 10^9 - 2 \times 10^9$
Naftalin	-	3×10^3	-
Nitrobenzen	-	9×10^{-2}	3×10^9
<i>Fenoller</i>	$10^5 - 10^9$	$10^5 - 10^6$	$10^9 - 10^{10}$
Fenol	1.4×10^9	1.3×10^3	5×10^9
4-Klorofenol	0.2×10^9	0.6×10^3	-
2-Klorofenol	2×10^8	1.1×10^3	-
2,4-Diklorofenol	8×10^9	$<1.5 \times 10^3$	-
2,3-Diklorofenol	-	$<2 \times 10^3$	-
2,4,5-Triklorofenol	$>10^9$	$<3 \times 10^3$	-
2,4,6-Triklorofenol	$>10^8$	$<10^4$	-
2-Krezol	-	1.2×10^4	-
3-Krezol	-	1.3×10^4	-
4-Krezol	-	3×10^4	-
4-Nitrofenol	1.6×10^7	50	-
Pentaklorofenol	-	3×10^5	-
Resorkinol	3×10^5	3×10^5	-
<i>Aldehitler</i>	-	1 - 10	10^9
Asetaldehit	-	1.5	-
Benzaldehit	-	2.5	-
<i>Ketonlar</i>	-	$10^{-2} - 1$	$10^9 - 10^{10}$
Aseton	-	0.03	-
<i>Alkoller</i>	-	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Metanol	-	2.4×10^{-2}	10^9
Etanol	-	0.37	-
Siklopentanol	-	2	-
Glikoz	-	0.5	2×10^9
Metil α -D glikosit	-	1.6	-
<i>Karboksilik asitler</i>	-	$10^{-5} - 10$	$10^7 - 10^9$
Formik asit	100	5	-
Asetik asit	3×10^{-5}	3×10^{-5}	2×10^8
Suksinik asit	3×10^{-2}	-	-
Glioksilik asit	1.9	0.17	-
<i>N-içeren organikler</i>	0 - 1	$10^2 - 10^7$	$10^9 - 10^{10}$
Metilamin	0	1.4×10^5	-
Dimetilamin	-	1.9×10^7	-
Trimetilamin	0.13	4.1×10^6	10^{10}
Piridin	0.01	3	-
Alanin	0.01	6.4×10^3	-
Anilin	3×10^{-3}	9×10^7	9×10^9
<i>S-içeren organikler</i>	-	$10 - 10^5$	$10^8 - 10^{10}$
Etilmerkaptan	-	$>2 \times 10^5$	-
Dipropilsülfid	-	$>2 \times 10^5$	-
<i>Pestisitler</i>	-	-	-
Metoksiklor	-	2.7×10^2	-
Atrazin	-	13	-
Paration	-	70	-

Teorik olarak bütün mikrokirleticilerin tek tek ozonla olan reaksiyonları incelenebilir. Ancak içme suyu temini gibi pratik uygulamalarda kaynaktaki mikrokirletici sayısı ve bunların birbirleriyle olan etkileşimi gibi sebeplerle gerekli ozon dozajı kinetik denklemlerden hesaplanamaz. Yurteri ve Gürol (1988), pratik uygulamalarda kullanmak üzere pH, alkalinite ve TOK'a bağlı olarak aşağıdaki denklemi teklif etmişlerdir. Denklemden w , spesifik ozon kullanım hızını (s^{-1}) göstermektedir.

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -w[O_3] \quad (3.52)$$

$$\log w = -3.98 + 0.66 \text{ pH} + 0.61 \log(TOK) - 0.42 \log\left(\frac{\text{alkalinite}}{10}\right) \quad (3.53)$$

Alifatik hidrokarbonlar ve halojenli türevler. Halojenli bileşikler genelde endüstriyel üretimlerden kaynaklanırlar. Suların klorlanması sırasında da halojenli bileşikler oluşabilmektedir.

Alkanların H ve C atomlarına tutunmuş elektronlarının yoğunluğu, bu organik grubun reaktif olmamasına sebep olmaktadır. Nitekim Yao ve Haag (1991) ve Masten ve Butler (1986), nötral pH'da alkanlardan 1,1-Dikloreten, 1,2-Dikloreten, 1,1,1-Trikloreten, 1,1,2-Trikloreten ve 1,2-Dikloropropan bileşiklerinin düşük ozon konsantrasyonlarında ya hiç reaksiyon vermediğini ya da ancak çok yüksek ozon dozlarında ihmal edilebilecek kadar düşük reaksiyon hızları verdiğini, Bromoform, Diklorobromometan ve Dibromoklorometan gibi bileşiklerin ise ozonla çok düşük hızlarda reaksiyon verdiğini belirtmişlerdir. Bu bileşiklerin reaksiyonları genelde psedö birinci-derece kinetiği ile ifade edilmektedir (Masten ve Butler, 1986; Glaze ve Kang, 1989; Kusakabe ve diğ., 1991).

Ozon, alkenlerle dipolar siklo ilavesi yoluyla elektrofilik atak reaksiyonu verir (Yao ve Haag, 1991). Alkenlerden 1,1-Dikloretilen ve 1,2-Dikloretilen çok hızlı, Trikloretilen hızlı ve Tetrakloretilen çok yavaş bir reaksiyon verir (Hoigné ve Bader, 1983b; Fronk, 1987; Yurteri ve Gürol, 1987). Tetrakloretilenin reaksiyon hızı ancak O_3/UV , O_3/H_2O_2 gibi ileri oksidasyon prosesleri ile artırılabilir (Aieta ve diğ., 1988; Kusakabe ve diğ., 1991).

Etilen-tipi çift bağı bir bileşikte, eğer çift bağla taşınan H atomları Cl atomları ile yer değiştirirse ozon bu yapıyı kolaylıkla bozamamaktadır. Çift bağ koparsa, bileşik aldehitlere ve asitlere dönüşmektedir. Konvansiyonel ozon uygulama şartlarında etilen ve vinilklorür kolaylıkla giderilebilmektedir (Langlais ve diğ., 1991).

Alkoller, eterler, aldehitler, karboksilik asitler. Alkoller, eterler, aldehitler ve karboksilik asitlerin ozonla olan reaksiyonları nükleofilik grup (-O-) oluşturan karakterlidir. Alkollerin ozonla olan reaksiyonunda, ozonun O üzerine olan atağı, peroksi bileşiğinin oluşmasına ve bunun da aldehitler veya ketonlar, asitler, esterler ve peresterlerin oluşumuna ilk adım olduğu düşünülmektedir (Langlais ve diğ., 1991). Yao ve Haag (1991), alkollerden *tert*-Butanol'un ozonla hiç reaksiyon vermediğini, etanolun ise çok zayıf bir reaksiyon ($k=0.46$ 1/M.s) verdiğini belirtmişlerdir. *tert*-Butanol'un ozonla olan indirek ($\text{OH}^\bullet$) reaksiyonu ise oldukça hızlıdır, bu reaksiyonun hız sabiti, $k=4 \times 10^8$ 1/M.s'dir (Ledon, 1992).

Karboksilik asit gurubundan asetik asit ve oksalik asit, ozon ile olan reaksiyonlarında çok düşük reaksiyon hızları verirler (sırasıyla: $k \leq 3 \times 10^{-5}$ 1/M.s ve $k \leq 4 \times 10^{-2}$ 1/M.s). En yüksek reaksiyonu salisilik ve fumarik asit vermektedir (Hoigné and Bader, 1983a). Keza format iyonları iyonize olmayan durumda inert, iyonize durumda ise çok zayıf reaksiyon verir ($k = 1.4 \times 10^2$ 1/M.s). Brambilla ve diğ. (1993), etoksilli alkollerle yaptıkları deneylerde, düşük pH değerlerinde TOK gideriminin olmadığını, ancak yüksek pH değerlerinde bir miktar giderilebildiğini belirtmişlerdir.

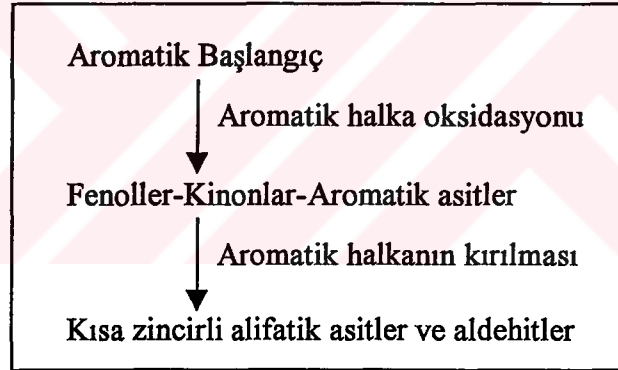
Poliols, şekerler, polisakkaritler ve eterler ozonla zayıf reaksiyonlar verirler (Langlais ve diğ., 1991). Polietilenglikol (PEG) düşük pH'da ozonla moleküler (direk) reaksiyon vermektedir, pH arttıkça reaksiyon radikaller vasıtasıyla ve direk reaksiyona oranla daha hızlı olmaktadır (Andreozzi ve diğ., 1996).

Leitner ve diğ. (1994), rafinerilerden kaynaklanan ve aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma sistemlerinde arıtılamayan eterlerden metil ter-bütül eter (MTBE) ve etil ter-bütül eter (ETBE)'in moleküler ozonla (direk reaksiyon) oksidasyonu sonucu ter-bütül format, ter-bütül asetat ve ter-bütül alkol gibi ara ürünlere dönüştüğünü belirtmişlerdir. Trietilen glikol dimetil eter oksidasyona karşı dirençli eterlerden birisidir. Yüksek dozda ozon gerektirir. Bununla birlikte oluşan asidik ara ürünler suyun biyolojik arıtılabilirliğini artırıcı özelliktedir (Beschkov ve diğ., 1996)

Aromatik bileşikler. Basit ve kompleks aromatik hidrokarbonlar (AH veya PAH) ham sulara sıkça karşılaşılan bileşiklerdendir. Ozonun aromatik halkayla direk reaksiyonu elektrofilik karakterlidir ve oldukça seçicidir. Halkasına çok miktarda elektron yerleştirmemiş aromatik bileşikler ozona karşı yüksek aktivite gösterirler (Hoigné ve Bader, 1983a). Bu durum kanserojen olarak düşünülen aromatiklerin oksidasyonunda önemli bir unsurdur. Oksidasyona karşı çok az reaktif olan aromatik bileşiklerin giderilmesi için serbest radikal oluşturan ozonlama prosesi gereklidir. Aromatik bileşikler, ozonla olan reaksiyonlarında iki türlü davranış sergilerler (Langlais ve diğ., 1991):

- OH, NH₂ gibi elektron veren gruplara sahip olan aromatikler ozonla çok çabuk reaksiyon verirler.
- Aromatik halkada Cl, NO₂ gibi elektron alan gruplar varsa bu durumda aromatik bileşik ozon ile çok yavaş reaksiyon verir.

Aromatik bileşiklerin ozonla bozunma mekanizması Şekil 3.15’de verilmiştir.



Şekil 3.15 Aromatik bileşiklerinin ozon ile bozunma adımları

Aromatiklerden *o*-ksilen, etilbenzen ve tolüen ozonla iyi reaksiyon verirler. Bunların ozonla olan reaksiyon hızı sabitleri sırasıyla, 90±20, 14±4 ve 14±3 l/M.s’dir. Benzen, 1,2,4-triklorobenzen, *p*-diklorobenzen ve klorobenzen zayıf, dietilbenzen, *o*-diklorobenzen, *m*-diklorobenzen ve triklorobenzen hiç reaksiyon vermezler (Hoigné ve Bader, 1983a; Fronk, 1987; Yurteri ve Gurol, 1989). Yurteri ve Gurol (1990), tolüenin toplam reaksiyon hız sabitini 285 l/M.s olarak bulmuşlardır.

Trapido ve diğ. (1995), yedi adet polisiklik aromatik hidrokarbonlu bileşik üzerinde yaptıkları deneylerde, asidik ve nötral ortamlarda ozonlamanın bu bileşiklerin (flore, antrasen, fenantren, floranten, piren, benzo(a)pren ve benzo(ghi)perilen)

giderilmesinde oldukça başarılı olduğunu ve bileşiklerin bir kaç dakika içinde tamamen giderildiğini ifade etmişlerdir. Bu sonuç bize, bu bileşiklerin oksidasyonunda moleküler ozon aktivitesinin yeterli olduğunu göstermektedir.

Nitroaromatik hidrokarbonlardan nitrobenzen ve 2,6-dinitrotoluen, ozonun moleküler reaksiyonuna oldukça yavaş cevap veren aromatik bileşiklerdir. Her ikisinin reaksiyon hızı sabiti 6 l/M.s'den küçüktür. Ozonun moleküler reaksiyonu için optimum pH 7-9 ve optimum sıcaklık 30 °C'nin altıdır. Reaksiyon hızları 30 °C'ye kadar artan sıcaklık ile artmaktadır. Reaksiyon radikal türden olursa, giderme hızları oldukça yüksek değerlere çıkmaktadır (Beltrán ve diğ., 1998).

Fenoller ve türevleri. Fenolik ürünler (fenol, substitut fenoller, kinonlar ve polifenoller), aromatik kök üzerinde OH elektron vericilerinin bulunmasıyla karakterize edilirler. Bu bileşikler ozonla çok kuvvetli reaksiyonlar verirler. Ancak tamamen oksitlenip CO₂ ve suya dönüşmeleri genellikle imkansızdır (Takahashi, 1990). Ozonun fenol ve türevleri ile olan reaksiyonları aşağıdaki iki mekanizma ile ifade edilmektedir:

- Ozon, asidik ve nötral pH'da orto ve para pozisyonundaki reaktif karbon üzerinde elektrofilik bir atak yapar (Eisenhauer, 1968; Gürol ve Vatistas, 1987).
- Nötral ve bazik pH'da, hem fenat iyonları üzerinde elektrofilik atak (Singer ve Gürol, 1983), hem de hidroksil ve fenat iyonları tarafından başlatılan OH• radikal reaksiyonu (Gürol ve Vatistas, 1987) olmaktadır.

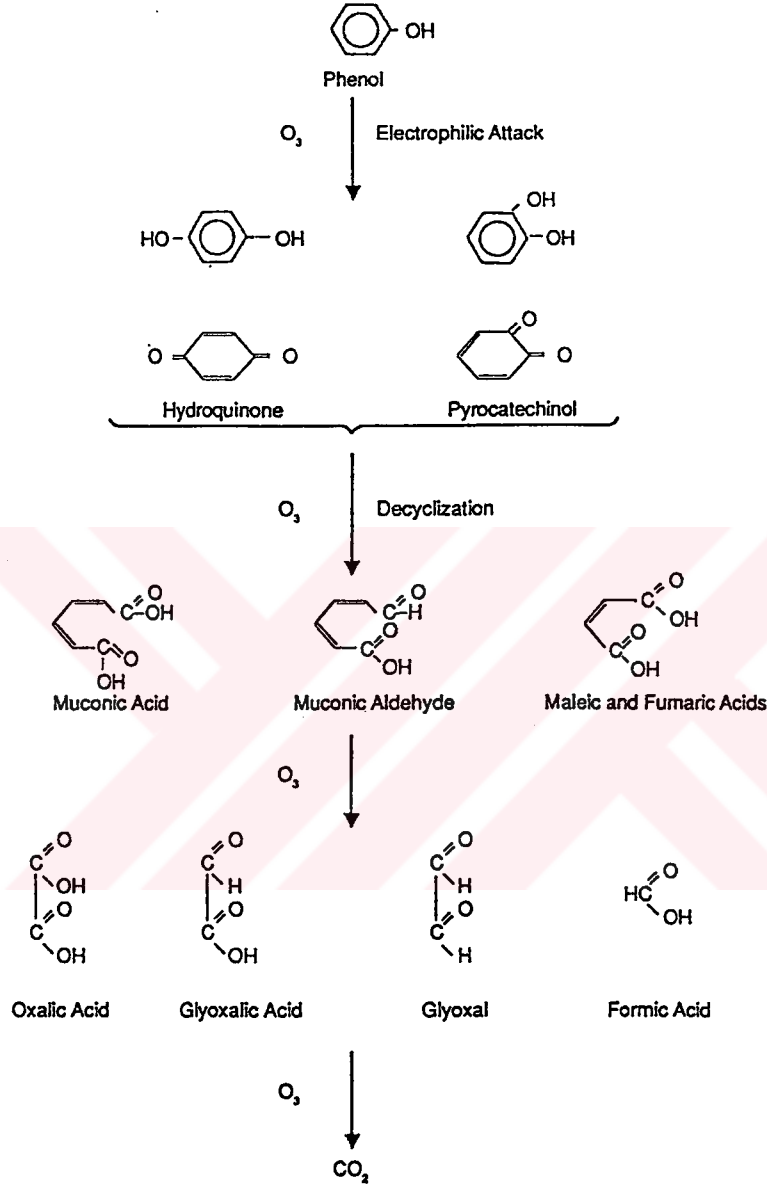
Fenol ve türevlerinin ozonla oksidasyonunda aşağıdaki ara ürünler oluşmaktadır:

- difenoller ve kinonlar gibi hidroksilli aromatik köklerden oluşan ürünler,
- mukonik asit ve türevleri gibi aromatik halkanın kırılmasından oluşan ürünler,
- glioksilik asit, oksalik ve formik asitler ile glioksal gibi son ürünler.

İster moleküler, isterse radikal tip reaksiyonlar meydana gelsin ara ve son ürünler aynı olmaktadır. Fenolün ozonla oksidasyonu, ara kademeler ve ürünleri Şekil 3.16'da verilmiştir.

Ozonun elektrofilik atağı psedö birinci-derece kinetiği ile ifade edilmektedir (Denklem 3.54) (Hoigné ve Bader 1983a, 1983b; Gürol ve Singer, 1983).

$$-\frac{d[\text{fenol}]}{dt} = k[\text{O}_3][\text{fenol}] \quad (3.54)$$



Şekil 3.16 Fenolün ozonla oksidasyonu

Yapısına bağlı olarak aromatik halkadaki elektron yoğunluğu arttıkça fenolik bileşiklerin ozonla olan reaksiyonu da artar. Fenolün iyonizasyonu sonucu oluşan fenat iyonunun ozonla olan reaksiyon hızı, fenole oranla çok daha fazladır. Hoigné ve Bader (1983a, 1983b) reaksiyon hızlarını:

$$k = (1.3 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ l/M.s (çözünmemiş fenol)}$$

$$k = (1.4 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ l/M.s (fenat iyonu)}$$

şeklinde vermişlerdir. Ayrıca, diğer çözünmemiş fenollerin reaksiyon hız sabitlerinin 10^3 - 10^4 1/M.s arasında ve çözünmüş fenollerin reaksiyon hız sabitlerinin ise 10^9 1/M.s mertebelerinde olduklarını ifade etmişlerdir.

Beltrán ve diğ. (1990), bir fenol türevi olan *o*-krezol üzerinde yaptıkları deneylerle, ozon-*o*-krezol reaksiyonunun elektrofilik karakterli olduğunu, aromatik halkada hidroksil ve metil gruplarının bulunmasının ozon absorpsiyon hızını artırdığını ifade etmişlerdir.

Beltrán ve diğ. (1993), içki üretim endüstrilerinden kaynaklanan ve fenol türevlerinden olan gallik asit ve epikatekin üzerinde yaptıkları çalışmalarda, gallik asitin ozonla olan reaksiyonunda yavaş bir kinetik rejim takip ettiğini, epikatekinin ise hızlı veya orta hızlı bir kinetik hıza sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Özet olarak, fenoller ozonla çok kolay ve hızlı reaksiyon verirler. Ara ürünler başlangıç ürünlerinden daha toksiktir. Bundan dolayı, kinon oluşana kadar yeterli sürede ozonlamanın yapılması gereklidir.

Yüzey aktif maddeler. Yüzey aktif maddeler deterjanların esasını oluştururlar. Dört guruba ayrılırlar: anyonik, katyonik, non-iyonik ve amfolit. Yüzey sularında düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Çözelti yüzey alanına adsorbe halde bulunurlar ve ozonla kolaylıkla okside olmazlar.

Alkilbenzen sülfonat anyonik serinin önemli yüzey aktif maddelerindendir. Ozon alkilbenzen sülfonatin aromatik halkası ile reaksiyona girer ve reaksiyon hızı halkanın yapısına bağlı olarak değişmektedir.

Aromatik halkanın kırılması, biyolojik arıtılabilirliği artırır. Anyonik formlar ozonla nötral formlara oranla daha iyi reaksiyon verirler. *p*-toluenin asit ortamda (pH=3) ozonla verdiği reaksiyon hızı, bazik ortama oranla beş kat daha fazladır (Langlais ve diğ., 1991).

Katyonik yüzey aktif maddeler oksidasyona karşı oldukça inert davranışlar gösterirler. Non-iyonik yüzey aktif maddelerin ozonla oksidasyonu sonucu polietilen glikoller ve polieterler meydana gelir. Bunlar ozonla oldukça yavaş reaksiyon verirler. Yüksek giderme verimi için yüksek ozon dozlarına ve uzun temas sürelerine ihtiyaç gösterirler (Langlais ve diğ., 1991). Non-iyonik yüzey aktif maddeler oksidasyonla tamamen son ürünlere (CO₂, su vb) kadar indirgenemezler. Yüzey

aktiflikleri bozulmasına rağmen yüksek organik yükleri kalır. Bütün bunlara rağmen küçük ozon dozları ile non-iyonik yüzey aktif maddelerin biyolojik arıtılabilirliğini arttırmak mümkündür (Brambilla ve diğ., 1993; Calvosa ve diğ., 1991).

Pestisitler. Ozonla pestisitlerin reaksiyonları, pestisit yapısına bağlı olarak değişmektedir. Phosalone ve aldrin küçük ozon dozları ile iyi okside olurken, dieldrin, klordan, lindan, diklorodifeniltrikloretan (DDT) ve endosülfan çok zayıf reaksiyonlar verirler. Klorlu organik pestisitler yavaş reaksiyon vermelerine rağmen ozonun direk reaksiyonları ile tamamen giderilebilirler. Ozonlama ile aldrin dieldrine ve heptaklor heptaklorperoksit dönüşür.

Organofosforlu pestisitler ozonlamaya çok iyi cevap verirler. Bunların ozonla olan reaksiyonlarında karşılaşılan esas reaksiyonlar:

- P = S bağı okside olur ve P = O bağı oluşur.
- Molekül, fosfor atomu bulunduran bağın kırılması ile parçalanır ve fosforik asitin basit esterleri oluşur. Organofosforlu pestisitlerin oksitlenmesinde son ürün H_3PO_4 'dür.

Fenoksiasetik sınıfındaki herbisitler ozonla hemen okside olurlar. Bu bileşiklerin ozonla ayrışma mekanizması fenole benzer. 4-kloro-2-metilfenoksiasetik asit (MCPA) fenoksialkil asit türevlerinden bir herbisittir. Ozon MCPA ile yavaş bir reaksiyon verir (Benoit-Guyod ve diğ., 1986). Reaksiyon hızı pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Benitez ve diğ. (1991), MCPA'nın ayrışma hız denklemini aşağıdaki gibi vermişlerdir.

$$k = 9377 \exp\left(-\frac{3276}{RT}\right) [OH^-]^{0.008} \quad (3.55)$$

Atrazin ve simazin, s-triazin grubu herbisitlerden en bilinenleridir. Bunlardan atrazin ozonla iyi bir reaksiyon vermez (Langlais ve diğ., 1991). Simazinin ozonla oksidasyon hızı, uygulanan ozon dozu ve çözeltinin pH'sı yükseldikçe artar. Lai ve diğ. (1995), pH=7.2'de 4 mg/L konsantrasyonundaki simazinin 34 mg/dak'lık bir ozon akısı ve 15 dakikalık bir temas süresinde tamamen giderildiğini ifade etmişlerdir.

Tabii organik maddeler (TOM). Sularda bulunan tabii organik maddeler (TOM), toprağın yıkanması, algler, hayvan ve bitki artıkları ve biyolojik, kimyasal ve fotokimyasal olaylarla meydana gelen ve oldukça kompleks kimyasal yapılara sahip olan bileşiklerdir. Esas organik bileşeni hümik asitlerdir. Bu guruba, karboksilik asitler, amino asitler ve karbonhidratlar da dahil edilebilir. Bu maddeler çözünmüş ve asılı halde bulunurlar. Tabii şartlarda bu maddeler kararlı haldedirler ve suyun renk ve diğer kalite parametrelerini etkilerler (Rozkov ve diğ., 1996).

Tabii olarak meydana gelen hümik asitler (HA) kısmi olarak aromatik bir yapıya sahiptirler ve uçucu aromatik bileşikleri de ihtiva ederler (Gilbert, 1988). Hümik maddelerin metallerle güçlü bir etkileşimi vardır ve pestisitleri absorpladığı bilinmektedir. Bundan dolayı bu maddelerin çevrede taşınması ve akıbeti hakkında önemli rol oynarlar (Killops, 1986).

Ozonlama ile hümik maddeler ihtiva eden sulardan etkili şekilde renk gidermek mümkündür. Ancak hümik maddeler ozonlamaya karşı dirençlidir ve küçük miktarlarda asetik, oksalik, formik ve tereftalik asit, karbondioksit ve fenolik bileşiklerin meydana gelmesi için yüksek ozon dozları ve uzun temas süreleri gereklidir (EPA, 1986). Ozonlama ile bileşenin matriksinde küçük kırılmalar olmaktadır, dolayısıyla ozonlamanın giderme etkisi de oldukça sınırlıdır. Ancak bu kırılmalar oldukça yüksek ozon dozlarına ihtiyaç göstermekte ve bu maddelerin biyolojik indirgenme kabiliyetini artırmaktadır (Gilbert, 1988). Oksidasyon sonucu karboksilik asit ve aldehit grupları meydana gelmektedir. Oluşan alifatik asitler ve aldehitler oksidasyona karşı neredeyse inert yapılardır (Killops, 1986).

Fulvik asit (FA) gibi sularda bulunan uçucular ozonlamadan önce oksijenli türler ihtiva ederler. FA'nın ozonlanması ile ürün olarak alifatik aldehitler ve kısa zincirli alkilbenzoik asitler ortaya çıkmaktadır. Fulvik asit oksidasyona karşı oldukça dirençlidir (Munter ve diğ., 1993). Hem HA hem de FA'nın ozonla olan reaksiyonları pH, hümik maddelerin ve ozon konsantrasyonu ile değişmektedir (Killops, 1986).

Ozon+UV radyasyonu, hümik maddelerin giderilmesi için uygun prosesi oluşturmaktadır. Bu metot aynı zamanda son klorlamadan sonra suda halojenli organik bileşiklerin oluşumunu kontrol altına almak için de etkilidir. Bu proseste radikal türü reaksiyonlar olmakta ve reaksiyon hızı artmaktadır (Arai ve diğ., 1986).

Aşağıda hümkik maddelerin ozonla reaksiyonlarındaki ozon tüketimi ile ilgili muhtemel sonuçlar maddeler halinde verilmiştir.

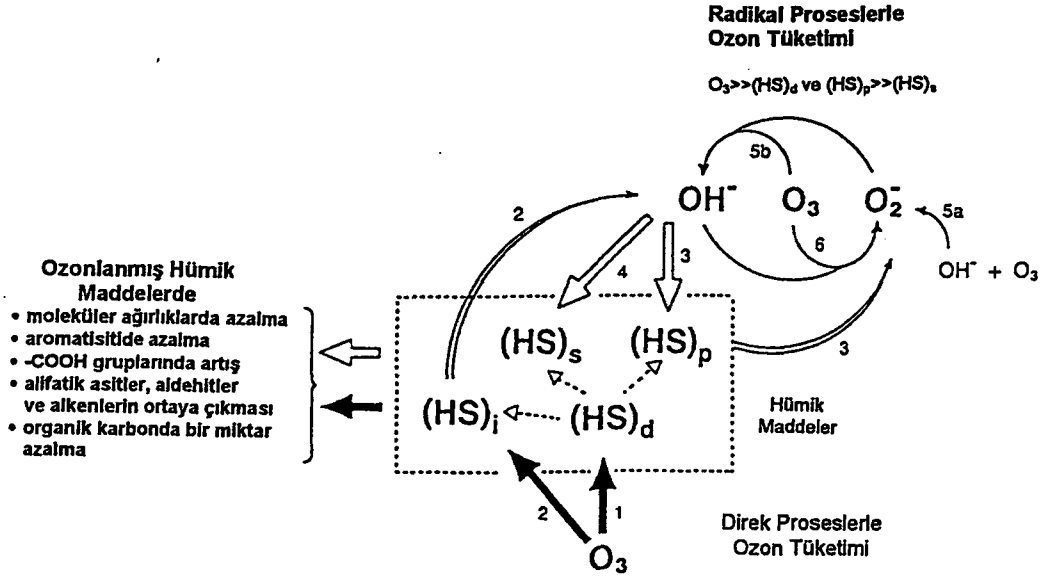
- Asidik veya nötral pH'da, radikal süpürücüler olsun ya da olmasın, hümkik türlerin giriş konsantrasyonuna karşı gelen ozon tüketimi sabittir.
- Fulvik asitin sabit giriş konsantrasyonunda, ozon konsantrasyonu artırılırsa rölatif olarak ozon tüketimi artar (nötral pH ve radikal süpürücülerin olmadığı ortam).
- Nötral pH'da bikarbonat iyonu (radikal süpürücü), ozonu stabilize eder ve ozon tüketim hızı bikarbonatın olmadığı duruma göre düşer.
- Reaksiyon iki muhtemel yolla olur: direk reaksiyon, radikal tip reaksiyon.
- Hümkik maddelerin UV absorpsiyonları yüksekse, direk reaksiyondan kaynaklanan ozon tüketimi artar.
- Radikal reaksiyonlar, hümkik maddelerde bulunan oksijenli türler veya hidroksil iyonu vasıtasıyla başlatılır.

Nötral bir ortamda ozonla hümkik maddelerin oksidasyonundan aşağıdaki sonuçlar elde edilebilir.

- TOK'ta az miktarda düşme,
- renk ve UV absorbansında çok kuvvetli azalma,
- yüksek moleküllü bileşiklerde düşme, düşük moleküllü bileşiklerde artış,
- karboksilik fonksiyonlarda önemli artışlar,
- tanımlanabilir bazı ürünlerin ortaya çıkışı.

Ozon hümkik maddelerle aşağıdaki iki tür prosesle reaksiyon verir (Şekil 3.17):

- ozonun davranışından kaynaklanan direk proses:
 - nükleofilik merkezlerde $(HS)_d$ (örnek olarak: aromatik çekirdek, diğer doymamış kısımlar)
 - mevcut olan ya da ozonlama sırasında oluşan ve radikal oluşumunu başlatan nükleofilik kısımlarda $(HS)_i$, (örnek olarak: organik asitler, hidrojen peroksit)
- hidroksil radikalinin davranışına ve aşağıda verilen bazı faktörlere bağlı olan radikal tip proses.
 - radikal sistemin reaksiyonu başlatma kapasitesi – pH, $(HS)_i$
 - uygulanan ozonun miktarı - $[O_3]/[HS]_d$;
 - başlatma ve sürdürme kısımlarının özellikleri



Şekil 3.17 Ozonun hümkik maddelerle olan reaksiyonu (Langlais ve diğ., 1991)

Sürdürücü kısımların nükleofilik merkezlere ihtiyacı yoktur. Oksijenli bileşikler, aromatikler ve ozonun kendisi radikal zinciri devam ettirici özellikler gösterebilirler. Hümkik maddelerin ihtiva ettiği alkil grupları ile ortama dışarıdan dahil olan karbonat-bikarbonat iyonları veya *t*-butanol radikal prosesinin başlatıcılarıdır.

Su arıtma proseslerinden dezenfeksiyon sırasında TOM dezenfektanla birleşerek dezenfeksiyon yan ürünlerini meydana getirirler. Dezenfektan olarak ozonun kullanıldığı durumlarda suda eğer brom varsa brom, TOM'le organobromin bileşiklerini oluşturur. Bu bileşiklerin oluşumu bromum ve TOM'in sudaki konsantrasyonlarına bağlı olarak gelişir (Westerhoff ve diğ., 1998).

3.7 Ozonla Oksidasyonla Renk, KOİ, TOK Gideriminde Kinetik Değerlendirme

Ozonla oksidasyonla renk, KOİ ve TOK gideriminde kinetik değerlendirme, ozonun organik bileşiklerle reaksiyonlarındakine benzer şekilde yapılabilmektedir (Wu ve diğ., 1998; Carrière ve diğ., 1993; Huang ve diğ., 1993; Beltrán ve diğ., 1997). Renk giderimi için, reaksiyonun birinci derece olması durumunda denklem (3.51)'de $[M_i]$ yerine rengi temsil etmek üzere C yazılır ve çözülürse;

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = k' t \quad (3.56)$$

$$C = C_0 e^{-k' t} \quad (3.57)$$

elde edilir. Eğer reaksiyon ikinci dereceden olursa bu durumda denklem;

$$\frac{dC}{dt} = -k' C^2 \quad (3.58)$$

şeklinde olur ve denklemin çözümü;

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k' t \quad (3.59)$$

$$C = \frac{C_0}{1 + C_0 k' t} \quad (3.60)$$

şeklindedir.

Atıksuyu oluşturan bütün organikler oksijen (KOİ, BOİ) ve karbon (TOK, ÇOK) eşdeğeri gibi ortak parametreler yardımıyla ölçülebilirler. Bu durumda denklem (3.56)'yı denklem (3.61) ve (3.62) şeklinde yazabiliriz.

$$\ln \left(\frac{[KOİ]}{[KOİ]_0} \right) = k' t \quad (3.61)$$

$$\ln \left(\frac{[TOK]}{[TOK]_0} \right) = k' t \quad (3.62)$$

Reaksiyonların kinetik katsayıları, k' , ($k't$)'ye karşılık gelen denklemin diğer yarısının zamana karşı bir grafikte gösterilmesi ve elde edilen doğrunun eğiminin bulunması ile elde edilir. Örnek olarak birinci ve ikinci dereceden reaksiyonların reaksiyon hızı sabitleri k' , sırasıyla $\ln(C/C_0)$ ve $1/C_0 - 1/C$ 'nin zamana karşı çizdirilmesi ile elde edilen doğruların eğimlerinden elde edilir.

3.8 Ozonun Pratik Uygulamaları

Çevre mühendisliğinde ozon, ilk olarak 1906 tarihinde dezenfeksiyon amacıyla kullanılmıştır. İçme suyunun dezenfeksiyonunda kullanılan klorun, sudaki organik maddelerle klorlu organik bileşikler (AOX) yapması ve bu bileşiklerin bir çoğunun

kanserojen nitelikte olması gibi sebepler suların dezenfeksiyonunda ozonlamanın önemini artırmıştır.

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

İçme suyu arıtımında:

- tat, koku ve renk giderimi,
- dezenfeksiyon,
- sterilizasyon,
- organik maddelerin oksidasyonu,
- alg giderimi,
- toksik maddelerin giderimi (fenoller, siyanür, deterjanlar ve kanserojenler vb)
- mikrokirleticilerin oksidasyonu,
- demir, mangan ve diğer ağır metallerin giderimi vb.

Atıksu arıtımında:

- KOİ ve BOİ giderimi,
- biyolojik arıtılabilirliğin artırılması (ön arıtma),
- renk giderimi,
- koku giderimi,
- uçucu organik maddelerin oksitlenmesi,
- organik ve inorganik maddelerin dekompozisyonu veya giderilmesi (siyanürler, fenoller, deterjanlar, ağır metal iyonları ve kompleksleri, kanserojen bileşikler, petrokimyasal kirleticiler, boyar maddeler, kağıt endüstrisi kirleticileri vb),
- çözünmüş oksijenin artırılması,
- bulanıklığın azaltılması,
- arıtma tesisi çıkış sularının dezenfeksiyonu,
- biyolojik çamur organiklerinin kısmi veya tamamen oksitlenmesi,
- biyolojik çamurun kısmi oksidasyon ile substrat olarak geri devredilmesi,
- çöktirmeyi önleyici mikroorganizmaların (filamentous) giderilmesi.

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

Ozonun avantajları:

- Ozon, su ve atıksu arıtımında kullanılan diğer oksidantlara oranla çok kuvvetli bir oksidandır (Tablo 3.2).
- Dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre daha iyi ve hızlıdır. Tek kademe ozonlama ile iki kademe klorlamadan daha iyi dezenfeksiyon etkisi elde etmek mümkündür. Dezenfeksiyon sırasında klor gibi suyun pH'sından ve NH_3 mevcudiyetinden etkilenmez. Ozona dayanıklı bir mikroorganizma olmadığı için suda bakiye ozon tam bir dezenfeksiyonun ispatıdır.
- Kısa reaksiyon süresinden dolayı, temas tankı hacmi (yer ihtiyacı) küçüktür,
- Çoğu organik ve inorganik bileşikler ozonlama ile suda daha zararsız bileşiklere dönüştürülebilir. Bu ürünler biyolojik ve kimyasal proseslerle kolayca bertaraf edilebilir.
- Ozon, klorun reaksiyona girmediği veya giremediği, suya renk, tat, koku veren maddeler, demir, mangan, siyanür, fenol, pestisitler ve endüstriden kaynaklanan ve ayrışması zor olan maddelerle kolayca reaksiyona girebilir.
- Ozonla oksidasyon, klorlama sonucu ortaya çıkan klorlu hidrokarbonlar, kloraminler ve klorofenoller gibi suya toksik veya zararlı ara ürünler vermez.
- Ozon kolloidal bulanıklığın giderilmesinde de kullanılır ve flokülant ihtiyacını azaltır (Jekel, 1994; Edwards ve diğ., 1994).
- Arıtma tesislerinde alg büyümesinin kontrolünde kullanılır. Havuz ve filtrelerdeki alg büyümesi ön ozonlama ile kontrol edilebilir.
- Arıtma sırasında ozonlama ile su veya atıksuya herhangi bir hacim ilavesi söz konusu değildir.
- Ozon gerektiği zaman ve yerinde üretildiğinden herhangi bir kimyasal depolanması söz konusu değildir.
- Ozon çok çabuk olarak oksijene indirgenir ve arıtılmış su veya atıksuyun oksijen konsantrasyonu artar, bundan dolayı bakiye ozonu uzaklaştırmak gerekmez.

Ozonun dezavantajları:

- Çok iyi bir dezenfektan olan ozon kararlı olmadığı için hızlı bir şekilde oksijene bozulma eğilimindedir. İçme suyu dezenfeksiyonunda ozon, suda bakiye bırakmadığı için son klorlamaya ihtiyaç gösterir.

- Ozon direk reaksiyonlarında seçici olduğu için bazı organiklerin giderilmesi için çok uzun süreler ve konsantrasyonlara ihtiyaç gösterir.
- Ozon direk olarak halojenli bileşikler üretmez, ancak ortamda brom iyonları varsa bromlu organik bileşikler üretir.
- Ozon tek başına bir arıtma prosesi değildir. Arıtma proseslerinde ancak bir adım olarak kullanılabilir.
- Ozon, diğer bazı oksidasyon proseslerine göre pahalı bir prostestir. Ozonatör ve temas tanklarının ilk yatırım maliyetleri ve ozonlama prosesinin işletme maliyeti yüksektir.



4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ KİRLİLİK ÖZELLİKLERİ

4.1 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Alt Kategorizasyon

Tekstil endüstrisi genel olarak üretim, hammadde, su kullanımı ve kullanılan teknolojiler yönünden farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar endüstriden kaynaklanan atıksu karakteri üzerinde de etkisini büyük ölçüde göstermektedir. Endüstriler, atıksu karakterizasyonu, tesis içi kontrol, proses farklılıkları gibi faktörler göz önüne alınarak bir sınıflandırmaya tabi tutulduğunda, arıtma sistemi seçiminde kolaylıklar sağlanacaktır. Arıtma kademelerinin belirlenmesinden sonra endüstrilerin sağlaması gereken standartlar oluşturulabilir. Bu yaklaşım, kirlenme bazlı alt kategorizasyonun amacını oluşturmaktadır.

Alt kategorizasyon yapılırken üretim prosesi ile ilgili değerlendirmelerin yanında atıksu karakterine ait tüm faktörler de dikkate alınmalıdır. Kirlenme bazlı alt kategorizasyon için alınacak faktörler aşağıda belirtilmiştir (Tünay ve diğ.,1984).

- Üretim teknolojisi
- Ürün cinsi
- Hammadde
- Su kullanımı
- Tesis büyüklükleri
- Tesis yaşı, verimleri
- Personel durumu
- Atıksu özellikleri
- Atıksu arıtma teknolojisi
- Yatırım maliyetleri
- Diğer kirleticilerin durumu

Tekstil endüstrisinde atıksu miktarı ve karakterini etkileyen en önemli faktör hammadde kullanımıdır. Bu hammaddeler pamuk, yün gibi doğal elyaflar ile suni olarak elde edilen elyaflar ve bunların karışımından oluşmaktadır. Atıksu miktar ve

karakterini etkileyen diğ er önemli faktör, kimyasal maddeler ve su kullanımındaki değişikliklerdir (Germirli ve diğ., 1990).

Endüstriye ait bilgilerle alt kategorizasyonun oluşturulmasında kullanılan metotların başında elyafın cinsine (yün, pamuk ve sentetik elyaf) göre sınıflandırma gelmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atıksuları yedi alt kategoriye ayrılmaktadır (SKKY, 1988).

1. Açık Elyaf, İplik  retimi ve Terbiye
2. Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
3. Pamuklu Tekstil ve Benzerleri
4. Y n Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri
5. Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
6. Halı Terbiyesi ve Benzerleri
7. Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atıksu özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınarak, EPA'ya (Environmental Protection Agency) ait tekstil endüstrisi alt kategorileri aşağıda verilmiştir (EPA, 1996).

1. Yapağı yıkama alt kategorisi
2. Y nl  kumaş son işlemleri
3. Az su kullanılan işlemler
4. Dokunmuş kumaş son işlemleri
5. Örgü kumaş son işlemleri
6. Halı  retimi son işlemleri
7. Stok ve elyaf, boyama ve son işlemleri
8. Dokusuz yüzeyli kumaş son işlemler
9. Keçeleştirilmiş (felted fabrik) son işlemler
10. Koza işleme ve doğal ipek  retimi

Halı  retimi dışında tüm y nl  kumaş işlemleri 1. ve 2. kategorilerin, pamuk ve sentetik üretimi 3, 4, 5 ve 7. kategorilerin, halı üretimi de 3 ve 6. kategorilerin kapsamındadır. Her bir alt kategoride yapılan işlemler aşağıda açıklanmıştır.

Yapağı yıkama alt kategorisi. Tekstil endüstrisinin bu alt kategorisi, ham yün elyafı ve diğer hayvan kıllarının temizlendiği tesisleri ihtiva eder. Yün elyafı ve kıllarının önemli ölçüde bir ön temizlemeyi gerektirmesinden dolayı, yapak yıkama, kendine has bir özellik taşımaktadır. Bu proseste, ham yapağı iplik üretimine sokulmadan önce yıkanmalıdır. Pamuk veya sentetikler bu aşamada yıkanmazlar.

Yünlü kumaş son işlemler alt kategorisi. Bu alt kategori, yün elyafı, diğer hayvansal kıl veya yün elyafı-hayvansal kıl karışımı kumaşlara ağartma, yıkama, boyama, ateşe dayanıklı hale getirme, güve yemelik vb işlemlerden birinin uygulanmasını kapsar. Karbonizlenmenin yer aldığı terbiye de bu alt kategori kapsamındadır. Yünlü kumaş son işlemleri, değişken kimyasal kullanımı ve yüksek kirlilik yükü oluşturması sebebiyle ayrı bir kategori olarak ele alınmıştır. Bu alt kategoride kendine has tekstil boyaları kullanılmaktadır. Bu alt kategoriye giren endüstrilerin atık sularında boyalardan kaynaklanan krom bulunabilir. Yapağı yıkama, yün elyafında bulunan ve istenmeyen maddeleri gidermek için uygulanır. Yıkamadan sonra su ortamına geçecek ot, saman, yem, tohum, diken, gübre, koyunun kendi dışkı maddeleri, kum, toprak, hayvanların tanınması için kullanılmış katran, boya ve yapıştırıcı maddeler ile hayvanları hastalık veya haşerelere karşı korumak için kullanılmış olan ilaçlı maddeler kirlilik meydana getirmektedir.

Az su kullanılan işlemler alt kategorisi. Bu alt kategori, iplik yapımı, dokuma, kumaş emprenyeleme, lastik kordu ve kord bezi emprenyeleme, halı tafting, halı tabanı yapımı gibi çok çeşitli kuru işlemleri kapsar. Bu alt kategoride esas atık kaynağı, kullanılan donanımdan sızma sonucu oluşan atıksu ve yıkama sularıdır.

Dokunmuş kumaş son işlemleri alt kategorisi. Bu alt kategori atıksu yükü bakımından tekstil endüstrisinin önemli bir alt kategorizasyonunu oluşturmaktadır. Dokunmuş kumaşlara uygulanan haşıl sökme, yıkama, ağartma, mersevizasyon, boyama, baskı, apre gibi işlemleri kapsar. Dokuma işlemi esnasında, çözgü ipliklerinin yüzeyindeki elyaf uçlarını yatırmak tüylenmeyi önlemek, iplik yüzeyini kaplayarak sürtünmeden dolayı olan zedelenmeyi azaltmak ve iplik bünyesine girerek mukavemet ve elastikiyeti arttırmak için yapılan haşılama işleminde ipliklere tatbik edilen haşıl maddesi ile birlikte küf gidericiler, mantar öldürücü ilaçlar gibi önceden koruyucu amaçla kullanılmış kimyasal maddeler ve diğer yabancı maddelerin uzaklaştırılması için haşıl sökme diye tanımlanan işlem uygulanır.

Örgü kumaş son işlemleri alt kategorisi. Bu alt kategori, çoğunluğu örgü olan pamuklu veya sentetik kumaşlara uygulanan yıkama, ağartma, boyama, baskı, apre işlemlerini kapsar. Dokunmuş kumaş son işlemlerinden farkı, haşıllama, haşıl sökme ve merserizasyon işlemlerine gerek duyulmamasıdır. Bu sebeplerden dolayı kirlilik yükü az olmaktadır.

Halı üretimi son işlemleri alt kategorisi. Halı üretiminde, bazı yün ve pamukluların dışında genellikle sentetik iplik (nylon, akrilik, polyester) kullanılmaktadır. Bu kategori, tekstil esaslı halılara uygulanan yıkama, boyama, baskı, ve apre işlemlerini ihtiva etmektedir. İşlemin çoğunluğu halı terbiyesi olup, halı tafting, halı tabanı yapımı veya iplik boyama işlemleri de bulunan tesisler bu alt kategori kapsamındadır. Sadece halı tafting ve/veya halı tabanı yapan işlemler ise az su kullanılan işlemler alt kategorisi kapsamındadır.

Stok ve elyaf son işlemler alt kategorisi. Elyaf boyama son işlemlerinde, dokunmuş kumaş son işlemlerinden farklı olarak, haşıllama ve haşıl sökme yoktur. Su kullanımı ve merserizasyon işleminden dolayı örgü kumaş son işlemlerinden farklılık gösterir. Bu kategori, elyafın yıkama, boyama ve son işlemlerini içerir. Dikiş ipliği, tekstil ve halı elyafı esas üretimi oluşturur. Elyaf, doğal, sentetik ve bunların karışımından elde edilmektedir. Yıkama, temizleme, ağartma, merserizasyon, boyama ve son işlemleri bu alt kategoride yer almaktadır.

Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi alt kategorisi. Bu alt kategori, yün, pamuk veya sentetik malzemenin tek başına veya karışım halinde mekanik termal ve/veya yapıştırıcılarla birleştirilerek dokusuz yüzeyli ürünlerin üretimini kapsamaktadır.

Keçeleştirilmiş yüzeyli kumaş üretimi alt kategorisi. Bu alt kategori, dinkleme ve keçeleştirme işlemleri ile dokusuz yüzeyli ürünlerin üretimini kapsamaktadır. Keçeleştirme işleminde kullanılan tipik elyaflar, yün, rayon ve yün-rayon-polyester karışımıdır.

Koza işleme ve doğal ipek üretimi alt kategorisi. Bu alt kategori, pişirme (koza kaynatma), ipek çekimi işlemleri ile ipek ipliği üretimini kapsamaktadır. Kozalardan lif uçlarının bulunarak çekilebilmesi için kozaların sıcak su ve buharla işlem görmesine pişirme veya koza kaynatma denir. Pişirmede amaç, liflerdeki serisin kısmını yumuşatmak ve bu sırada kozaların içerisinin suyla dolmasının

sağlanmasıdır. İpek çekimi, istenen numarada iplik elde edilmesi için belli sayıdaki kozadan gelen ipek tellerinin bir araya getirilerek sarılmasıdır.

Tekstil endüstrisi alt kategorilerinde yapılan işlemler genel olarak aşağıda verilmiştir.

Pişirme (scouring). Hem tabii hem de sentetik malzemelerde bulunması istenmeyen maddelerin çıkarılması işlemidir. Malzemenin görünümünü güzelleştirmek ve çırcırlama sırasında pamuk liflerinin içerisine giren yaprak, yağ, mum, parafin gibi yabancı maddeleri uzaklaştırmak için yapılır. Bu işlem için içinde deterjan veya sabun bulunan sıcak alkali çözeltiler (genellikle kostik soda veya soda külü) kullanılır. Pamuğun yetiştirilmesi sırasında kullanılan herbisitler, insektisitler, defolyantlar (yaprakların dökülmesi veya düşürülmesi için kullanılır), fungusitler ve desikantlar bu işlem sırasında atıksuya geçerler. Bundan dolayı ön terbiye atıksuları kimyasal olarak agresif ve toksik olabilirler.

Haşılama. Pamuk elyaflarının dokunma esnasında sağlamlık kazanması için üzerinin nişasta, modifiye nişasta, polivinil alkol, polivinil asetat, karboksimetil selüloz ve sakızlar gibi maddelerle kaplanmasıdır. Bu işlem sırasında haşılama kazanlarından, tamburlardan, haşıl karıştırıcıdan, haşılama alanından ve kalan haşılama çözeltilerinin drenajından atıksu kaynaklanmaktadır. Atıksuyun miktarı azdır ancak yüksek BOİ, KOİ ve AKM'ye sahiptir.

Haşıl sökme. Haşılama işleminden sonra kumaşa diğer işlemlerin (boyama, ağartma vb) uygulanabilmesi için haşıl sökme işlemi yapılır. Haşılamada kullanılan maddelerin büyük bir kısmı suda çözünmediklerinden yüzey aktif maddeler, enzimler, asitler ve alkaliler yardımıyla haşıl sökme işlemleri uygulanır. Haşıl sökme işleminden kaynaklanan atıksu karakteri, haşılama için kullanılan maddelere bağlıdır. Atıksular, yüksek BOİ ve toplam katı muhtevasına sahiptirler.

Kasar. Pamuk ve diğer elyafların parlaklıklarının artırılması ve yeşilvari olan tabii renklerinin giderilmesi için kasar işlemi uygulanır. Yünlü kumaşlar için sadece açık tonlarda boyanacak kumaş ve trikotajlara uygulanır. Kasar işleminde hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit veya sodyum klorür kullanılır. Bunun yanında sülfürik asit, hipoklorik asit, kostik soda, sodyum bisülfid, yüzey aktif maddeler vb. gibi yardımcı kimyasallar da kullanılır.

Merserizasyon. Bu işlemin esası kumaş veya elyafı (iplik) kuvvetli bir bazik çözeltiyle ıslatmak ve uygulanan işlem sırasında veya sonra germektir. Bu işlem malzemeye parlaklık kazandırmak için yapılır.

Aprenaj. Kumaşa istenilen özelliğin kazandırılması için yapılan işlemlerdir (Su geçirmezlik, buruşmazlık, ateşe dayanıklılık, metal kaplama, saydamlık, çekmezlik, vb). Yünlü kumaşa ise keçeleşme özelliğinin engellenmesidir.

Karbonizasyon. Kirli yün liflerinde bulunan bitkisel artıkların, yıkama ve diğer işlemler sırasında giderilemeyen kısmının uzaklaştırılması için yapılan işleme karbonizasyon (kömürleştirme) denir. Malzemenin inorganik asitlerle veya ısıtılınca asidik özellik gösteren tuzlarla yüksek sıcaklıklarda işlem görmesidir.

Dinkleme. Yün liflerinin keçeleşme özelliğinden faydalanılarak, kumaşa istenilen görünüm ve formun verilmesidir. Yağlı kumaş ve yıkanmış kumaş dinklenmesi olarak ikiye ayrılır.

Yukarıda anlatılan ve tekstil endüstrisi alt kategorisinde yapılan işlemlerden kaynaklanan kimyasallar, kompozisyonları ve fonksiyonları Tablo 4.1’de, bu işlemlerde elyaf cinsine göre kullanılan inorganik ve organik maddeler ve bunların biyolojik indirgenebilirlikleri de Tablo 4.2’de verilmiştir.

4.2 Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Karakterleri

Tekstil endüstrisi atıksuları, renk, yüksek sıcaklık, yüksek KOİ ve çözünmüş katı madde ve zaman zaman yüksek alkaliniteye sahip olmalarıyla bilinirler. Kullanılan proseslerin çeşitliliği, atıksuyun hem kirletici parametrelerinin hem de debisinin değişken olmasına sebep olmaktadır. Bu atıksularda, kimyasal proseslerden kaynaklanan toksik bileşikler de bulunabilmektedir (Tablo 4.2).

Tablo 4.1 Tekstil atıksularında bulunan kimyasallar (EPA, 1996; Buckley, 1992)

Tanımlama	Örnekler	Fonksiyon
Tuzlar	•Sodyum klorür •Sodyum sülfat •Magnezyum sülfat	•Boyanın elyafa geçirilmesi •Elyafın zeta potansiyelini nötralize etmek •Geciktirici
Asitler (mineral)	•Hidroklorik asit •Sülfürik asit •Fosforik asit •Borik asit	•pH kontrolü •Nötralizasyon •Reçine artıklarının temizlenmesi •Arta kalan boyaların temizlenmesi
Asitler (organik)	•Formik asit •Asetik asit •Oksalik asit •Sitrik asit	•pH kontrolü •Reçine küründe katalizör
Alkaliler	•Kostik •Soda külü •Trisodyum fosfat •Sodyum bikarbonat •Amonyak •Sodyum metasilikat •Potasyum ortosilikat •Sodyum pirofosfat •Boraks •Disodyum fosfat	•pH kontrolü •Peroksitle kasarda aktivatör •Reaktif boyalarla boyanan elyaflar için aktivatör •Nötralizasyon •Merseziyasyon
Tampon çözeltiler	•Monosodyum fosfat	•pH kontrolü
Ayraçlar	•Etildiamin tetraasetik asit	•Kompleks sertlik sağlama •Geciktirici •Boyanın elyafa uygulanmasını düzenleme
Disperse olan ve yüzey aktif maddeler	•Anyonik •Katyonik, •Non-iyonik	•Dispers boyalar •Yumuşatıcılar •Boyanın elyafa uygulanmasını düzenleme
Oksidanlar	•Peroksit •Sodyum klorit •Sodyum hipoklorit •Perkarbonat •Perborat •Periyodat •Permanganat •Dikromat	•Kasar •Arta kalan boyaların çıkartılması
İndirgeyici	•Sodyum hidrosülfid •Bisülfid •Tiyosülfat •Tiyoüre dioksit	•Vat ve sülfür boyaların çözündürülmesi •Arta kalan boyanın giderilmesi
Taşıyıcılar	•Fenil fenoller •Klorlu benzenler	•Absorbsiyonu artırıcı
Ağır metaller	•Bakır •Krom •Kobalt	•Boyanın elyafa tutunmasını artırmak
Bükücü (spinning) yağlar	-	•Bükme proseslerine ilave edilir
Boyar maddeler	•Çeşitli	•Elyafı boyamak için

Tablo 4.2 Tekstil işlemlerinden kaynaklanan kirleticiler (Correia ve diğ., 1994)

Proses/Elyaf	Kirleticiler		
	İnorganik Maddeler	Organik Maddeler (Biyolojik ayrışılabilirlik durumları)	
Haşıl Sökme			
Pamuk	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Karboksümetil selüloz (YA), Enzimler (A), Yağlar (YA),
Keten	Ca ²⁺	Cl ⁻	Yarıselülozlar (A), Modifiye nişasta (BA), Non-iyonik yüzey
Viskon	NH ₄ ⁺		aktif maddeler (A), Nişasta (BA), Mumlar (YA)
İpek	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	Karboksümetil selüloz (YA), Enzimler (A), Yağlar (YA),
Asetatlar	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Jelatin (A), Polimerik haşılalar (X), Polivinil alkol (A),
Sentetikler			Nişasta (BA), Balmumu (YA)
Piştirme (scouring)			
Pamuk	Na ⁺	CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Anyonik yüzey aktif maddeler (A), Pamuk mumları (X), Yağlar (YA), Gliserol (BA), Yarıselülozlar (A), Non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), Peptik maddeler (A), Haşılalar (A), Sabunlar (A), Nişasta (BA)
Viskon Asetat	Na ⁺	CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Anyonik deterjanlar (BA), Yağlar (YA), Sabunlar (BA), Non-iyonik deterjanlar (BA), Haşılalar (BA), Mumlar (A)
Sentetikler	Na ⁺	CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Anyonik yüzey aktif maddeler (A), Anti-statik maddeler (X), Yağlar (YA), Non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), Petrol türevleri (A), Haşılalar (BA), Sabunlar (A), Mumlar (YA)
Yün	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	Anyonik deterjanlar (A), Glikol (YA), Mineral yağlar (YA),
(iplik ve kumaş)	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Non-iyonik deterjanlar (A), Sabunlar (A)
Yün (elyaf)	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	Asetat (BA), Anyonik yüzey aktif maddeler (A), Format (BA),
	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Azotlu maddeler (B), Sabunlar (A), Lanolin (A),
	K ⁺	Cl ⁻	Yün gresi (YA), Yün mumu (YA)
	Ca ²⁺		
Kasar			
Pamuk	Na ⁺	ClO ⁻	Format (BA)
Keten	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	
Viskon		O ₂ ²⁻	
Jüt		F ⁻	
		SiO ₃ ²⁻	
Sentetik		SiO ₃ ²⁻	
Asetatlar		PO ₄ ³⁻	
		F ⁻	
Yün	Na ⁺	O ₂ ²⁻	Oksalat (BA)
Merserizasyon			
Pamuk	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	Alkol sülfatlar (A), Anyonik yüzey aktif maddeler (A),
Keten	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Krezoller (A), Siklohezanol (A)
Karbonizasyon			
Yün	Na ⁺	Cl ⁻	Lanolin (A), Yüzey aktif maddeler (A), Yün gresi (YA)
	Mn ²⁺	CO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻	
Kabartma (Fulling)			
Yün	Na ⁺	CO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻	Asetat (BA), Format (BA), Sabunlar (A), Lanolin (A), Yün gresi (YA)
Yanmaya karşı dayanıklılık (Fireproofing)			
Pamuk	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	F Klorlu plastikler (X), Melamin reçinesi (X),
Yün	Na ⁺	B ⁻	Sentetik reçineli tutkallar (B),
	Sb ³⁺	Cl ⁻	Tetrabisihidroksümetil-fosfonyumklorür (B),
	Ti ²⁺	Br ⁻	Tiyore reçinesi (X)
	Zn ²⁺	NO ³⁻	
Güve yenmesine karşı dayanıklılık			
Yün	Na ⁺	F ⁻	Klorlu bileşikler (X), Format (BA), Pentaklor fenol lorat (X)
	K ⁺	Al ³⁺	

BA: Biyolojik olarak ayrışır

YA: Biyolojik olarak yavaş ayrışır

B: Bilinmiyor

A: Aklimasyondan sonra biyolojik olarak ayrışır

X: Biyolojik olarak ayrışamaz

Tablo 4.2 devam

Proses/Elyaf	Kirleticiler		
	İnorganik Maddeler		Organik Maddeler (Biyolojik ayrışabilirlik durumları)
Su geçirmezlik			
Pamuk	Na ⁺	Cl ⁻	Asetat (BA), Disperse olan maddeler (B),
Yün	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Floroakrilik esterleri (B), Format (BA), Jelatin (BA),
	Al ³⁺		Malamin reçinesi (X), Parafin mumu (X),
			Silikon reçineler (X), Steramidmetil piridinyum klorür (X),
			Sterat (BA), Titanatlar (X)
Boyama			
	Na ⁺	Cl ⁻	Naftol (A), Asetat (BA), Naftolik asitin amidleri (BA),
Pamuk	Cr ³⁺	CO ₃ ²⁻	Anyonik disperse olan maddeler (A),
Viskon	Cu ²⁺	CO ₄ ²⁻	Anyonik yüzey aktif maddeler (A),
Keten	Sb ³⁺	F ⁻	Katyonik fikse olan maddeler (X), Kloro aminler (YA),
	K ⁺	NO ₂ ⁻	Formaldehit (A), Format (BA), Nitro aminler (YA),
	NH ₄ ⁺	O ₂ ²⁻	Non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), Artan boyalar (X),
		S ²⁻	Sabunlar (A), Çözünebilen yağlar (YA), Sülfatlı yağlar (A),
		S ₂ O ₃ ²⁻	Tannik asit (A), Tartrat (BA), Üre (BA)
		SO ₃ ²⁻	
		SO ₄ ²⁻	
Yün	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Asetat (BA), Disperse olan maddeler (B), Format (BA)
	K ⁺	NH ₄ ⁺	Laktat (BA), Artan boyalar (X), Sülfatlı yağlar (A),
	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Tartrat (BA)
	Al ³⁺	Sb ³⁺	
Poliamid	Na ⁺	Cl ⁻	Asetat (BA), Format (BA), Poliamid oliginler (B),
		CO ₃ ²⁻	Artan boyalar (X), Sülfatlı yağlar (A)
Akrilik	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Asetat (BA), Aromatik aminler (A), Format (BA),
	Cu ²⁺		Yüzey düzelticiler (B), Fenolik bileşikler (A),
	NH ₄ ⁺		Artan boyalar (X), Geciktiriciler (B),
			Yüzey aktif maddeler (A), Tiyore reçinesi (A)
Polyester	Na ⁺	S ₄ O ₆ ²⁻	Asetat (BA), Anyonik yüzey aktif maddeler (A),
	NH ₄ ⁺	ClO ⁻	Antistatik maddeler (X), Disperse olan maddeler (A),
		NO ₃ ⁻	Boya taşıyıcılar (YA), EDTA (X), Etilen oksit (B),
		Cl ⁻	Format (BA), Mineral yağlar (YA),
		SO ₃ ²⁻	Non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), Artan boyalar (X),
			Sabunlar (A), Solventler (A)
BA: Biyolojik olarak ayrışır YA: Biyolojik olarak yavaş ayrışır B: Bilinmiyor			
A: Aklimesyondan sonra biyolojik olarak ayrışır X: Biyolojik olarak ayrışamaz			

Ham madde ve üretim şemalarının çok fazla olması, tekstil endüstrisi atıksularının karakteristiklerinin tahmin edilmesini ve kirlenme kontrolü teknolojilerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. EPA (Environmental Protection Agency) tekstil endüstrisinde atıksu oluşturan işlemleri Tablo 4.3'deki şekilde belirlemiştir (EPA, 1978). EPA'nın alt kategoriler için atıksu karakterizasyonu ve su kullanımı ortalama değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir (EPA, 1996). Türkiye'de tekstil endüstrisi için yapılan çalışmalardan elde edilen karakterizasyon, Tablo 4.5'de özetlenmiştir (Orhon ve diğ., 1996).

Tablo 4.3 Tekstil endüstrisi alt kategorisinde atıksu kaynakları (EPA, 1978)

ALT KATEGORİLER	İŞLEMLER
Yapağı Yıkama	yıkama durulama
Yünlü kumaş son işlemler	boyama ağartma yıkama durulama karboniz ve yıkama dinkleme ve yıkama
Az su kullanan işlemler	haşıllama
Dokunmuş kumaş son işlemler	haşıl sökme pişirme-yıkama merserizasyon-yıkama ağartma-yıkama boyama-yıkama baskı apre-ikmal
Örgü kumaş son işlemler	yıkama pişirme-ağartma boyama baskı apre-ikmal
Halı üretimi son işlemler	boyama ve baskı kurutma lateks kaplama
Stok ve elyaf son işlemler	boyama ağartma merserizasyon yıkama
Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi	yapıştırma
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	durulamalar
Koza işleme ve doğal ipek üretimi	pişirme ipek çekimi serisin giderme ağartma boyama yıkama avivaj şarj

Tablo 4.4 Alt kategorizasyona göre ortalama atıksu konsantrasyon değerleri ve su kullanımları (EPA, 1996)

ALT KATEGORİLER	Su Kul. L/kg	pH*	Sıcaklık* °C	BOİ ₅ mg/L	KOİ mg/L	KOİ/ BOİ ₅	AKM mg/L	Yağ-Gres mg/L	Fenol µg/L	Krom µg/L	Sülfür µg/L	Renk ADMI
Yapağı yıkama	11.7	8.0	28	2,270	7,030	3.1	3,310	580	YD	YD	YD	YD
Yünlü kumaş son işlemler	283.6	7.0	62	170	590	3.5	60	YD	YD	YD	YD	YD
Az su kullanan işlemler	9.2	10	21	293	692	2.4	185	YD	YD	YD	YD	YD
Dokunmuş kumaş son işlemler												
Basit proses	78.4	10	37	270	900	3.3	60	70	50	40	70	800
Kompleks proses	86.7			350	1,060	3.0	110	45	55	110	100	YD
Kompleks proses + haşıl sökme	113.4			420	1,240	3.0	155	70	145	1,100	YD	YD
Örgü kumaş son işlemler												
Basit proses	135.9	8.0	39	210	870	4.1	55	85	110	80	55	400
Kompleks proses	83.4			270	790	2.9	60	50	100	80	150	750
Çorap işlemleri	69.2			320	1,370	4.5	80	100	60	80	560	450
Halı üretimi son işlemler	46.7	8.0	20	440	1,190	2.7	65	20	130	30	180	490
Stok ve elyaf son işlemler	100.1	11	38	180	680	3.77	40	20	170	100	200	570
Dokusuz yüzeyli kumaş son işlemler	40	-	-	180	2,360	13.1	80	YD	YD	YD	YD	YD
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	212.7	-	-	200	550	2.75	120	30	580	YD	YD	YD

*Bu veriler için kaynak (EPA, 1978)

^aYD: Yetersiz data

Tablo 4.5 Türkiye için uygulanan literatür değerleri (Orhon ve diğ., 1996)

	Ortalama Konsantrasyon, mg/L						
	KOİ	BOİ ₅	AKM	Y-G	Krom	Fenol	Sülfür
Yün yıkama	9,000	3,000	4,000	3,000	-	-	-
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	1,200	300	200	-	-	-	1.0
Örgü kumaş son işlemler	1,000	350	300	53	0.5	0.24	0.2
Stok ve iplik son işlemler	1,200	500	40	100	5.0	-	2.0
Dokunmuş kumaş son işlemler	1,200	650	300	14	0.04	0.04	3.0
Halı son işlemler	2,000	700	100	30	0.005	0.001	0.002
Dokusuz yüzeyli kumaş işlemler	3,850	1,230	80	-	-	-	-
Jean yıkama işlemi	1,000	300	300	-	-	-	-

Çeşitli elyafların ürüne dönüştürülmesi sırasında geçtiği işlemler ve bu işlemlerden kaynaklanan atıksuların pH, BOİ₅, Toplam Katı Madde ve su kullanım aralıkları Tablo 4.6'da verilmiştir (Correia ve diğ., 1994).

Tablo 4.6 Tekstil endüstrisi su kullanan proseslerden kaynaklanan kirlilik yükleri (Correia ve diğ., 1994)

Elyaf	Proses	pH	BOİ ₅ mg/L	TKM mg/L	Su Kulla. L/kg
Pamuk	Haşıl sökme	—	1,700-5,200	16,000-32,000	3-9
	Piştirme (scouring)	10-13	50-2,900	7,600-17,400	26-43
	Kasar	8.5-9.6	90-1,700	2,300-14,400	3-124
	Merserizasyon	5.5-9.5	45-65	600-1,900	232-308
	Boyama	5-10	11-1,800	500-14,100	8-300
Yün	Piştirme	9-14	30,000-40,000	1,129-64,448	46-100
	Boyama	4.8-8	380-2,200	3,855-8,315	16-22
	Yıkama	7.3-10.3	4,000-11,455	4,830-19,267	334-835
	Nötralizasyon	1.9-9	28	1,241-4,830	104-313
	Kasar	6	390	908	3-22
Naylon	Piştirme	10.4	1,360	1,882	50-67
	Boyama	8.4	368	641	17-33
Akrilik	Piştirme	9.7	2,190	1,874	50-67
	Boyama	1.5-3.7	175-2,000	833-1,968	17-33
	Son durulama	7.1	668	1,191	67-83
Polyester	Ön terbiye	—	500-800	—	25-42
	Boyama	—	480-27,000	—	17-33
	Son durulama	—	650	—	17-33
Viskon	Ön yıkama ve boyama	8.5	2,832	3,334	17-33
	Tuz banyosu	6.8	58	4,890	4-13
Asetat	Ön yıkama ve boyama	9.3	2,000	1,778	33-50

4.3 Renk ve Boyar Maddeler

Renk, organik bileşiğin yapısında yer alan ve “kromofor grup” adı verilen grupların özelliklerine bağlı olarak görünür ışığın belli dalga boyundaki kısımlarını yutması ve geri kalan dalga boylarını yansıtması sonucunda göz tarafından karakteristik renkte görülmesi şeklinde tanımlanabilir. Kromofor grupların görünür ışığı oluşturan dalga boylarında yuttuğu kısımlara “absorblanan renk”, yansıttığı kısımlara ise “komplementer renk” adları verilir. Örnek olarak kromofor gruplar sadece sarı-yeşil renge karşı gelen ışınlarla ait dalga boyunu absorblarsa, diğer renklere karşı gelen dalga boylarını yansıtacağından menekşe renkli olarak görünür. O halde göze çarpan renk (komplementer renk) tayfin absorblanmayan kısımlarının bıraktığı etkidir. Tablo 4.7’de absorblanan dalga boylarına göre yansıtılan (komplementer) renkler verilmiştir (Vigo, 1994).

Tablo 4.7 Absorblanan ve yansıtılan dalga boylarına göre renk oluşumu
(Vigo, 1994)

Dalga Boyu, nm	Absorbe Edilen Renk	Komplementer Renk
400-435	Menekşe	Sarı-yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil-mavi	Oranj
490-500	Mavi-yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Mor
560-580	Sarı-yeşil	Menekşe
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Oranj	Yeşil-mavi
605-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

Işık absorpsiyonu için molekülde doymamışlık şarttır. Absorpsiyonun tarifi için maddenin belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonunun maksimum şiddeti verilir. 2500-10000 Å° arası seçimli absorpsiyon yapan gruplara daha öncede belirtildiği gibi “kromofor gruplar” denir. Üzerinde kromofor bir grup taşıyan bileşiğe ise “kromojen” adı verilir. Kromofor grupları, nitro ($R.NO_2$), nitrozo ($-N_2O$), azo ($-N=N-$), karbonil ($C=O$), etilenik çifte bağ ($-C=C-$), tiyokarbonil ($-C=S$) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur.

Organik bir bileşiğin boyar madde için olması molekülde kromofordan başka oksokrom amino ($-NH_2$), yer değiştiren amino (NHR , $-NR_2$), hidroksil ($-OH$), metoksil ($-OCH_3$), sülfonik (SO_3H) ve karboksil ($COOH$) gruplarının da bulunması gerekir. Asidik boyar maddelerin oksokrom grupları genellikle fenol hidroksili, bazik

boyar maddelerin oksokromları ise $-NH_2$, $-NR_2$, NHR gibi bazik gruplardır. Oksokromlar renkli organik bir bileşiğe iki sebeple boyar madde özelliği kazandırır:

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

4.4 Boya ve Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyalar, üzerlerinde bulundurdıkları kromofor gruplarına göre (nitrozo, nitro, azo, azoik, antrakinon, indigoit vb.) veya uygulama metotlarına göre (asit, bazik, dispers, vat, reaktif, direk vb.) sınıflara ayrılırlar. Tablo 4.8’de boyaların kimyasal yapılarına ve elyafa uygulanişına göre sınıflandırması görülmektedir (Correia ve diğ., 1994). Tablo 4.9’da ise çok sık kullanılan ve elyafa uygulanişına göre sınıflandırılmış boyaların, karakteristikleri, uygulama metotları ve diğ er özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.8 Boyaların kimyasal yapıları ve kullanımlarına göre sınıflandırılması (Correia ve diğ., 1994)

Kimyasal Sınıf*	Elyaf tipi/Boya sınıfı															
	Selülozik					Protein		Selüloz ester	Poliamid			Polyester		Poliakrilik		
	Direk	Sülfür	Naftol	Vat	Reaktif	Asit	Mordan	Dispers	Asit	Dispers	Katyonik	Dispers	Katyonik	Asit	Dispers	Katyonik
Nitroso						✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓	
Nitro						✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓	
Azo	✓				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Azoik			✓													
Stilben	✓				✓											
Karotenoid	✓				✓											
Triarilmetan						✓	✓		✓		✓		✓	✓		✓
Ksanten						✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓
Akridin		✓									✓		✓			✓
Kinolin	✓					✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Metin	✓										✓		✓			✓
Tiazol		✓			✓		✓				✓		✓			✓
Azin		✓				✓			✓		✓		✓	✓		✓
Oksazin	✓	✓					✓				✓		✓			✓
Tiazin		✓		✓							✓		✓			✓
Sülfür		✓		✓												
Antrakinon	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
İndigoit				✓		✓			✓					✓		
Fitalokyanin	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓		✓		✓	✓		✓

*Bütün kimyasal sınıfları içermez

Tablo 4.9 Uygulanmalarına göre boya sınıflaması

Boya sınıfı	Karakteristikleri	Elyaf tipi	Boya-elyaf tutunma mekanizması
Asit	• anyonik • suda çözünürlüğü yüksek • yaş haslıkları zayıftır.	• naylon • yün	• iyonik bağ
Metal kompleks asit boya (boya molekülleri krom ve kobaltla kompleks halde bulunur)	• anyonik • suda çözünürlüğü düşük • yaş haslıkları iyidir	• naylon • yün	• iyonik bağ
Direk	• anyonik • suda çözünürlüğü yüksek • yaş haslıkları zayıftır	• pamuk • viskon	• iyonik bağ
Bazik veya katyonik	• katyonik • suda çözünürlüğü yüksek	• akrilik	• iyonik bağ
Dispers	• kolloidal dispersiyon • suda çok düşük çözünürlük • yaş haslıkları iyidir	• polyester • naylon • akrilik, • selüloz asetat	• kolloidal impregnasyon • adsorpsiyon
Reaktif	• anyonik • suda çözünürlüğü yüksek • yaş haslıkları iyidir	• pamuk • viskon • yün	• kovalent bağ
Sülfür	• iplikte reaksiyonundan sonra kolloidal • suda çözünmez • yaş haslıkları iyidir	• pamuk • viskos	• boya banyoda ipliğe çöktürülür
Vat	sülfür boya gibi	• pamuk • viskos	• boya banyoda ipliğe çöktürülür
Azoik	sülfür boya gibi	• pamuk • viskos	• boya banyoda ipliğe çöktürülür
Mordan veya krom	• anyonik • suda çözünür • yaş haslıkları iyidir	• yün	• iplik-krom-boya kompleksi

Bu sınıflamalardan farklı olarak boyar maddeler, boyama şartlarındaki iyonitelerine göre de sınıflandırılırlar (Bayduz, 1996).

İyonojen grup içermeyen (noniyonik) boyarmaddeler. Pigment boyaları, OH, -NH₂, -SO₂CH₃, -SO₂NH₂ grupları içeren dispers boyar maddeler, bazı 1:2 metal kompleks boyar maddeleri.

Anyonik grup içeren boyar maddeler. -SO₃Na, -OSO₃Na, -COONa gibi dissosiye olunca anyon oluşturan gruplar içeren direk, asit, krom, reaktif, 1:1 metal kompleks, loyko-küp esteri, suda çözünen sülfür, naftol ve küp boyar maddeler de bu grupta toplanabilirler.

Katyonik grup içeren boyar maddeler. Bm-NR₃⁺Cl⁻ gibi gruplar içeren bazik boyar maddeler bu gruba girerler.

Boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil boyar maddenin hangi metotla elyafı boyadığına bakılır ve boyar maddelerin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre yapılır.

4.4.1 Bazik (Katyonik) boyar maddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri şeklinde veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon halinde olduğundan katyonik boyar maddeler de denilir. Pozitif yük taşıyıcısı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik olarak etki ettiklerinden sulu çözeltide boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla elyaf boyar madde tuzunu meydana getirirler.

Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla zayıf asidik ortamda boyama yapılır. 80-90 °C'de poliakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyar ve kumaştan ayrılmazlar. Bazik boyalarla akrilik, modakrilik, modifiye naylon ve polyesterler gibi sentetik elyaflar boyanmaktadır.

Bazik boyar maddeler su ortamında yüksek toksisite etkisi yaparlar. Ancak uygun şartlarda boyar maddenin % 100'e yakın kısmı boyanacak materyale geçer.

4.4.2 Asit boyar maddeler

Molekülde bir veya birden fazla sülfonil grubu veya karboksilik asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyar madde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Suda çözünür ve boyama 60-80 °C'de asit veya nötr pH'da yapılır. Asit boyaların yaş haslıkları zayıftır ve iyileştirmek için mordanlar kullanılır. Mordanlar Cr, Sn, Cu ve Al ihtiva ederler. Elyafa fiksasyonu boya çeşidine göre %80-93 arasında değişmektedir.

Yün, ipek, naylon gibi nitrojenik elyafa ve asit veya nötr banyolardan modifiye edilen akrilik elyafa uygulanabilmektedirler. Genellikle selülozik elyafa karşı afiniteleri yoktur. Boya elyaf afinitesi, boyanın sülfonik asit kısmı ile yün, ipek ve naylon elyafların amino grupları arasındaki iyonik bağın bir sonucudur. Çoğunluğu parlak olan çok miktarda renk tonları elde edilmektedir. Bazı asit boyalar kağıt ve gıda boyamalarında da kullanılmaktadır.

4.4.3 Direk boyar maddeler

Substansif boyar maddeler olarak da adlandırılırlar ve genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Bu sebeple $(B.M.SO_3)-Na^+$ genel formülü ile gösterilebilirler. Direk boyar maddelerin çoğu disazo-, poliazo grubu taşıyan azo boyar maddeleridir. Thiazol, ftalosiyenin, antrakinon yapısında da direk boyar madde vardır. Bu açıdan kimyasal yapıları asit boyar maddelerinkine çok benzer (Bayduz, 1996).

Direk boyar maddelerin ucuz oluşu, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Çok yaygın olarak kağıt boyamada kullanılırlar. Pamuk, rayon, keten, jüt, kendir, ipek ve naylon elyaf ve bazı türleri de deri boyamada kullanılırlar.

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

4.4.4 Mordan boyar maddeler

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordanlama yapılır, mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir. İpek, naylon, selülozik elyaf ve esas olarak yün boyamada kullanılırlar. Bu boyar maddeler çeşitli renklerdeki metal kompleksleri oluşturmak için alüminyum, krom, kobalt, bakır, nikel veya demir tuzlarını bağlayıcı kabiliyeti olan bağlayıcı gruplar ihtiva ederler (EPA, 1996).

4.4.5 Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler, diğer bütün boyar maddelerden farklı olarak lif makromolekülleriyle reaksiyona girebilen ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen boyar maddelerdir. Selülozdaki hidroksil, yündeki amino ve hidroksil ve poliamidlerdeki amino grupları aktif gruplardır. Reaktif boyar maddeler bu gruplarla bağ yapabilen fonksiyonel gruplar bulundururlar. Kovalent bağ alkali

ortamda oluşur ve mordanlardaki metal kompleks bağlarından daha sağlamdır. Reaktif boyar maddeler kimyasal yapılarında elyafa bağlanan ve renk veren bir kromofor grubu, elyafın aktif grubuyla reaksiyona giren bir reaktif grup, reaktif ve kromofor gruplarını bağlayan bir köprü grup ve kromofor gruba tutunmuş suda çözünürlüğü artıran bir veya daha fazla sülfonik asit grubu bulundururlar. Dünyada üretilen reaktif boyar maddelerin %90'nına yakını vinilsülfon veya monoklorotriazinil grubu içermektedir.

Reaktif boyar maddeler genellikle pamuk ve rayon gibi selülozik elyafların boyanmasında, bazen de yün, ipek, naylon ve deri boyanmasında kullanılırlar. Fiksasyonun sağlanması için çok miktarda tuz kullanılır. Buna rağmen boya banyolarından önemli miktarda fikse olmamış reaktif boya, tuz ve banyonun reaktif boyadan temizlenmesi için kullanılan anyonik deterjan deşarj edilir. Tipik olarak elyafa fiksasyonu %60-90 arasında değişmektedir.

4.4.6 Vat boyar maddeler

Vat boyar maddeler moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Suda çözünmezler, ancak sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid (ditiyonit) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilir. Loyko bileşiklerine dönüşürler. Loyko bileşiği elyaf tarafından adsorplandıktan sonra hemen oksitlenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülür.

Vat boyar maddeler en eski boyar maddelerden birisidir ve kimyasal olarak kompleks boyar maddeler arasındadır. Genellikle pamuk ve selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılmasına rağmen, naylon ve polyester-selülozik karışımlarına da uygulanabilir ve hatta çok nadir olarak yün ve asetat boyamasında da kullanılırlar. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı mukavemetleri oldukça yüksektir. Bu sebepten boyanan ürünler, havluluk kumaş, endüstriyel üniformalar, askeri üniformalar ve çadır bezi olarak kullanılırlar. Haslıkları çok iyidir. Vat boyar maddeleri kimyasal yapısına göre soğukta, ılıkta ve sıcakta boyanan boyar maddeler olmak üzere üç grupta değerlendirilebilir. Vat boyar maddelerinin aralarındaki farklılık sadece sıcaklık değildir. Banyoda kullanılan tuz miktarına göre az tuz kullanan boyar maddeler ve çok tuz kullanan boyar maddeler olarak da ayrılırlar.

4.4.7 Dispers boyar maddeler

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Suda çözünürlükleri çok düşüktür. Sentetik elyaf polimerlerine dispersiyonla transfer edilirler. Dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat elyafa difüzyonu çok yavaştır. Bundan dolayı boyama uzun sürede gerçekleşir. Uygulama için bazen yüksek sıcaklık ve çok yüksek basınç gereklidir. Bu durum kimyasal reaksiyonun ivmesini azaltır, zira bu tip boyalar için düşük sıcaklık dereceleri daha iyidir. %80-92 arasında elyafa fikse olabilirler. Dispers boyar maddeler suda çözünen boyaları kabul etmeyen olefilik elyaflarda (polyester ve diğer sentetikler) kullanılabilirler. Yaygın olarak sentetik elyaflarda, esas olarak polyesterde ve selüloz asetat rayon, naylon, akrilik elyaf gibi malzemelerin boyanmasında kullanılır. Sınırlı uygulama özelliği, koyu renklerde ışık hasılığının zayıf olması gibi dezavantajlarına rağmen naylon ve akriliklerde pastel renkler elde etmek için kullanılırlar.

4.4.8 Kükürt boyar maddeler

Sülfür boyalar nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Selülozik elyafın, özellikle pamuğun renklendirilmesinde kullanılan bu boyar maddelerin günümüzde kullanılan renk paleti içinde önemli bir yeri vardır.

“Colour Index”teki sınıflandırmaya göre üç sınıfa ayrılırlar: suda çözünmeyen, loyko ve suda çözünen kükürt boyar maddeler. Suda çözünmeyen kükürt boyar maddeler sodyumsülfür veya sülfidratla kaynatılarak çözülürler. Bu yol çok zahmetli olduğundan az kullanılır. Ticari önemi olan bir kaç özel tip ve siyah renkler bu şekilde uygulanmaktadır. Sıvı formda bulunan loyko-kükürt boyar maddelerin çözülmesi üretimleri sırasında gerçekleştiğinden boyama işlemi için ayrıca bir çözme işlemine gerek yoktur. Renk kuvvetleri toz halindeki boyar maddelere oranla daha zayıftır. Suda çözünen kükürt boyar maddeler tiyosülfür asitlerinin türevleri ya da bunte tuzları (tiyosülfatoester) formunda bulunurlar. Sıcak suyla çözülüp alkali ve indirgen madde katkısıyla elyafa afiniteli duruma getirilirler. Bu tip boyar maddelerin elyafa fiksasyonları düşüktür (%60-70).

4.4.9 Azoik boyar maddeler

Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Naftol boyalar olarak da bilinen azoik boyar maddeler, selülozik elyaf (özellikle pamuk), rayon, selüloz asetat, keten, jüt, kendir ve bazen de polyesterlerin boyanmasında kullanılırlar. Azoik boyalar iki kimyasal reaktif bileşikten oluşurlar ve bunlar kumaşa iki ayrı kademede uygulanırlar. Bu iki bileşiğin reaksiyonu elyafta renkli azo kromoforunu oluştururlar. Boyama esnasında azoik boyalar elyafın içinde oluşurlar.

Colour Index, azoik boyalarda kullanılan bileşenleri, azoik bağlanan bileşenler ve azoik diazo bileşenler olarak tanımlamaktadır. Bağlanan bileşenler genellikle β -naftol türevleridir ve diazo bileşenleri serbest bazda (hızlı renk bazı) ve diazonyum tuzları (hızlı renk tuzları) halinde iken toz veya sıvı halde uygulanmaları uygundur.

Azoik boyalar, parlak ve koyu yeşil, oranj, kırmızı, maron (kestane rengi), deniz mavisi, kahverengi ve siyah renkler oluştururlar. Yaş ve ışık haslıkları iyidir.

4.4.10 Metal kompleks boyar maddeler

Bileşimlerinde azo ve anyonik gruplar bulundurdıklarından ve protein ve poliamid elyaflarda dayanıklı olduklarından asit boyalar olarak da sınıflandırılırlar. Anyonik gruplar metal boya oranına bağlı olarak değişir. Metal kompleks boyalarda en çok kullanılan krom ve kobalt tuzlarıdır. 1:1 metal kompleks boyalar bir veya iki adet $-\text{SO}_3\text{H}$ grubu taşırlar ve kuvvetli asidik ortamda uygulanırlar. 1:2 metal kompleks boyalar iyonize grup taşımazlar, ancak boyanın suda yeterli çözünürlüğünü sağlamak için $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ veya $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ gibi yüksek dereceden polar gruplar taşırlar. Bu tip boyalar zayıf asit veya nötral ortamlarda uygulanırlar (Vigo, 1994).

4.5 Boyama Prosesinden Kaynaklanan Atıksu Özellikleri

Boyama prosesinden çıkan atıksuların kirlilik yüklerini sadece prosesin kimyası değil işlemin kesikli yada sürekli oluşu da etkilemektedir. Su boya oranı ve boyanın ne kadarının elyafa tutunduğu da atıksu karakterini belirlemektedir. Boyama işlemine bağlı atıksu karakteristikleri, elyaf cinsine ve boyama metoduna da bağlıdır.

Elyafa fikse olamayan boyalar, inorganik ve organik yardımcı kimyasallar, boyama prosesinden kaynaklanan atıksuda renk, yüksek çözünmüş katı madde, yüksek KOİ,

bazen yüksek BOİ₅'e sebep olurlar. Tablo 4.10'da yirmi değişik boyama operasyonundan kaynaklanan atıksuların kirletici özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.10 Boyama atıksularının karakteristikleri (EPA, 1996)

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

Bazı boya moleküllerinin parçası olarak boya bileşiminde bulunan asit boyalardaki krom, direk boyalardaki bakır veya boyama prosesinde kullanılan cıva gibi ağır metaller atıksuya toksisite özelliği kazandırır. Yapısında metal bulundurmeyen boyama prosesi atıksularında toplam metal seviyesi 100 µg/L'den daha az olmaktadır. Tablo 4.11'de çeşitli boyama proseslerinden kaynaklanan atıksudaki metal miktarları verilmiştir.

Tablo 4.11 Boyama proseslerinden kaynaklanan metaller (Correia, 1994)

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

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

5. MATERYAL VE METOT

5.1 Deneylerin Planlanması

Deneyisel çalışmalar beş bölüm altında gerçekleştirilmiştir:

1. Yünlü tekstil endüstrisi atıksularında ozonla renk ve organik madde gideriminin ozon dozuna ve pH'ya bağlı olarak incelenmesi.
2. Boyama işleri yapan bir tekstil işletmesi ve pamuklu ve viskon kumaşların boyandığı bir tekstil endüstrisi ikinci kademe arıtma tesisi çıkışı atıksularında renk giderim deneyleri.
3. Sentetik numunelerde renk gideriminin incelenmesi. Boyar madde konsantrasyonunun ozonla oksidasyon kinetiğine etkisinin araştırılması.
4. Pamuklu tekstil endüstrisi dengeleme tankı atıksularında ozonlamanın biyolojik bazlı atıksu karakterizasyonuna etkisinin incelenmesi.

Deneylerin birinci bölümünde, yünlü tekstil endüstriden boyama artığı atıksuları ve dengeleme tankından alınan atıksularda ozonla oksidasyon ile atıksuyun renk ve organik madde muhtevastaki değişim süreye bağlı olarak incelenmiştir. Deneylerde atıksuyun ozonlanması, değişik pH ve giriş ozon konsantrasyonu altında gerçekleştirilerek, bu parametrelerin ozonla oksidasyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

İkinci bölümde, birbirlerine oldukça yakın konumlarda bulunan ve boyama işlemi yapan iki tekstil işletmesinin biyolojik arıtma çıkışı atıksularında ozonlama çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda ozonlama süresine bağlı olarak renk ve KOİ parametresi izlenmiştir. Ayrıca, debileri oranında birleştirilerek kompozit numuneler hazırlanan bu işletmelerin atıksularında yapılan deneylerle müstakil ve müşterek arıtma arasındaki farklar araştırılmıştır.

Üçüncü bölümde değişik konsantrasyonlarda hazırlanan sentetik boya numuneleri ile ozonla oksidasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneylerde metal kompleks boyalardan

Neolan Red REG, Neolan Blue 2G, Lanasan Yellow CF-A, Lanasan Red CF-B ve Lanasan Blue CF-A ile Reactive Orange 16, Basic Blue 3 ve Acid Red 337 boyları kullanılmıştır.

Deneylerin dördüncü bölümünde, bir pamuklu tekstil endüstrisi arıtma tesisi dengeleme tankından alınan atıksularda ozonlamanın biyolojik bazlı atıksu karakterizasyonuna etkileri incelenmiş, ozonla kısmi oksidasyona tabi tutulmuş ve tutulmamış atıksuların KOİ fraksiyonları tespit edilmiştir.

5.2 Ozonla Oksidasyon Deney Düzenegi

Deneylerde PCI marka, GL-1 modeli, laboratuvar ölçekli bir ozonatör kullanılmıştır. Ozonatörde besleme gazı olarak hem hava hem de oksijen kullanılabilmektedir. Deneylerde besleme gazı olarak nemi ve partikül maddeleri alınmış hava kullanılmıştır. Hava hazırlama ünitesi, PCI marka, AP-05 model, 220 Volt, 5 amper ve 50 Hz'lik bir kompresör ile buna monte vaziyette Puregas marka PHF300A106-011 model 150 PSIG (15.56 kg/cm^2) basınca kadar dayanabilen bir kurutucu/soğutucu ve besleme gazındaki partikülleri tutan bir filtreden oluşmaktadır. Besleme gazı debisi ve ozon üretim miktarı ayarlanabilen ozonatörün özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Ozonatörün özellikleri

	Hava ile besleme	Oksijen ile besleme
Ozon üretim hızı (ayarlanabilir)	0.454 kg/gün	1.14 kg/gün
Ozonun gaz içindeki konsantrasyonu	%2	%3
Besleme gazı debisi (ayarlanabilir)	0.566 m ³ /saat	0.906 m ³ /saat
Gaz basıncı (ayarlanabilir)	15 PSIG = 1.06 kg/cm^2 , 1.04 bar	
Giriş akımı ve gücü	220 V, 50/60 Hz, 20 Amp.	
Dew Point	-60 °C ve daha aşağısı	

Kompresör, ortamdan aldığı havayı partikül tutucu bir filtreden geçirdikten sonra kurutucu/soğutucu ünitesine göndermekte, nemi alınmış ve soğutulmuş hava ozonatöre gönderilmektedir. Ozonatörde 8000 voltluk bir yüksek akım altından geçen hava içindeki oksijen, ozonatördeki iki elektrot arasındaki potansiyel farkı ile tahrik edilerek atomlarına ayrılmakta ve böylece kararsız bir gaz olan ozon meydana gelmektedir.

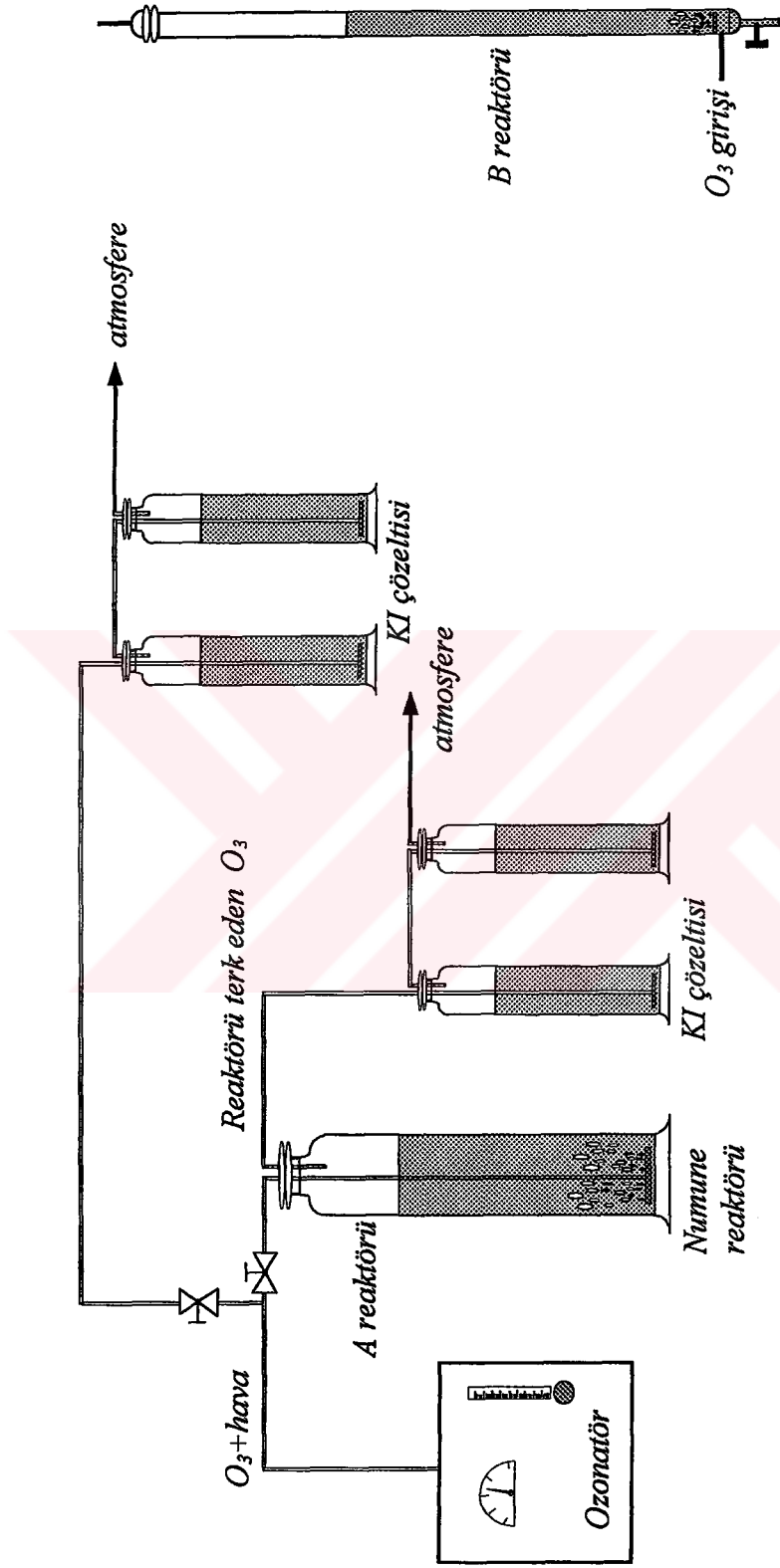
Deneylerde iki çeşit reaktör kullanılmıştır. Her iki reaktör de bir litre numune alacak şekilde dizayn edilmiştir.

Birinci reaktör (Şekil 5.1’de A reaktörü), iç çapı 82 mm (dış çapı 85 mm) ve yüksekliği 365 mm olan bir gaz yıkama şişesidir. Numune reaktörün yaklaşık 20 cm’lik kısmını işgal etmektedir. Geri kalan kısmı ozonlama sırasında atıksu numunelerinde bulunan yüzey aktif maddelerin oluşturduğu köpük için ayrılmıştır. Ancak bu hacim yeterli olmadığından sisteme bir köpük tutucu ilave edilmiştir. Ozon+hava numuneye, ince kabarcıklar üreten bir taban difüzörü vasıtasıyla verilmiştir.

İkinci reaktör (Şekil 5.1’de B reaktörü), iç çapı 40 mm (dış çap 43 mm) ve yüksekliği 1100 mm olan bir cam reaktördür. İnce kabarcıklar üreten, 30 mm çapında bir difüzör tabandan yaklaşık 80 mm yüksekliğine sabit olarak yerleştirilmiştir. Bu reaktörün tabanında numune alma musluğu da bulunmaktadır. Numune bu reaktörde yaklaşık 800 mm’lik bir yükseklik işgal etmektedir.

Ozonatöre bağlı ve içerisinden ozon+hava geçen boru iki hatta ayrılmaktadır. Birisi başlangıç şartlarının bilinmesi amacıyla (numuneye verilen ozon miktarının ölçülmesi) birbirine seri bağlı içinde potasyum iyodür (KI) bulunan iki adet 250 mL’lik gaz yıkama şişesine, diğeri ise reaktörü terk eden ozon miktarının ölçülmesi için reaktöre seri bağlı aynı boyutlarda iki adet gaz yıkama şişesine bağlanmıştır.

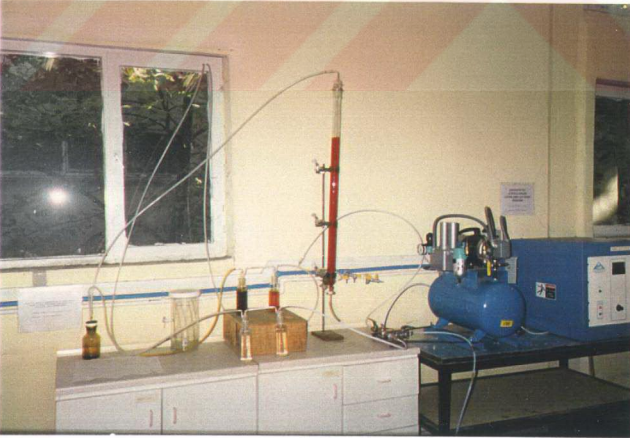
Ozonatöre hava taşıyan ve ozonatörden çıkan ozon+hava’yı taşıyan borular ile reaktör ve gaz yıkama şişelerine olan bütün bağlantılar teflon borular vasıtasıyla yapılmıştır. Ozona dayanıklı bağlantılar genellikle teflon, paslanmaz çelik ve PVC borular vasıtasıyla yapılmaktadır. Ozonatörden çıkan ozon+hava iki hatta iki adet 316 paslanmaz çelikten yapılmış vanalar yardımıyla ayrılmaktadır. Vanalar arasındaki birleşim parçaları da aynı malzemeden yapılmıştır. Deneysel çalışma düzeneği Şekil 5.1’de ve deney seti fotoğrafları da Şekil 5.2 ve 5.3’de görülmektedir.



Şekil 5.1 Deneyisel çalışma düzeniği



Şekil 5.2 Ozonatör ve kompresör



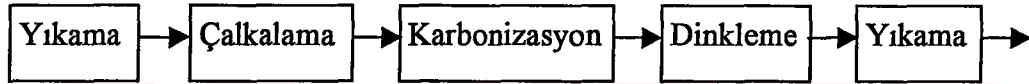
Şekil 5.3 Deney setinin görünüşü

5.3 Deneylerde Kullanılan Atıksular, Kaynakları ve Oksidasyon Şartları

5.3.1 Yünlü tekstil endüstrisi atıksuları

Deneylerin birinci bölümünde yünlü kumaş üreten Altınyıldız Mensucat ve Konfeksiyon A.Ş'nin boyama artığı atıksularından ve dengeleme tankından alınan atıksulardan faydalanılmıştır.

Fabrika üç vardiya halinde sürekli çalışan ve mevsimsel değişikliği olmayan bir işletmedir. Fabrikada yılda yaklaşık 10 milyon metre kumaş işlenmektedir. İşletme yünlü tekstil endüstrisine dahildir ve Yün Terbiyesi alt kategorisinde değerlendirilmektedir. İşletmedeki üretim akım şeması Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4 Atıksu kaynağı yünlü tekstil işletmesinin üretim akım şeması

Bu üretim adımlarında bir günde 2655 m³ su tüketilmekte ve aynı miktar atıksu kaynaklanmaktadır (Kocaman ve diğ., 1998). Kumaş üretimi için temiz yapak ve polyester elyaflar kullanılmaktadır. Yapak yıkama pahalı ve zor bir işlem olduğu için işletme yapığıyı temizlenmiş halde almaktadır. Dolayısıyla yapak yıkamadan kaynaklanan bir atıksu söz konusu değildir.

İşletmede elyaf veya iplik boyama yapılmaktadır. Boyamada asit, dispers ve metal kompleks boyalar kullanılmaktadır. Apre ve boyahanede Kieralon (noniyonik; alkali fenol etakolat), Roma Silikon 271 (katyonik; silikon eoaol, yumuşatıcı), Romapon 311 (anyonik; poliglikoleter+aktif sülfat amit karışımı), Reservol 170 (katyonik; modifiye etoksilat) ve Sandoclean PC likit (noniyonik; alkil poliglikoleter) gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Kocaman ve diğ., 1998).

Üretim faaliyetlerinden kaynaklanan atıksular kimyasal koagülasyonla ön arıtmaya tabi tutulduktan sonra kanalizasyona deşarj edilmektedir. Arıtma tesisi girişi atıksu özellikleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 Atıksu kaynağı ynl tekstil işletmesi atıksu zellikleri
(Kocaman ve diğ., 1994)

Parametre	Konsantrasyon, mg/L*
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	871
Askıda Katı Madde (AKM)	148
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	28
Toplam Fosfor (P)	0.5
Yağ - Gres	18
Arsenik (As)	-
Antimon (Sb)	-
Kalay (Sn)	<1
Bor (B)	0.4
Kadmiyum (Cd)	<0.2
Toplam Krom (Cr)	<0.5
Bakır (Cu)	<0.5
Kurşun (Pb)	0.5
Nikel (Ni)	<0.5
Çinko (Zn)	<0.5
Cıva (Hg)	<0.2
Gümüş (Ag)	0.4
Toplam Siyanür (CN ⁻)	0.1
Fenol	0.5
Toplam Sülfür	2
Sülfat (SO ₄ ²⁻)	270
pH	7.0

* pH hariç

5.3.1.1 Ynl tekstil endüstrisi arıtma tesisi, dengeleme tankı atıksuları

İşletmeden kaynaklanan atıksular, tankın girişinde bulunan ve atıksuda bulunan elyaf parçalarını tutan bir elekten geçtikten sonra dengeleme tankına ulaşmaktadır. İşletmede apreden kaynaklanan atıksular geri kazanıldığı için dengeleme tankına boyahane ve diğer kısımlardan atıksular gelmektedir. Dengeleme tankından alınan dört adet atıksu numunesinin karakteristik zellikleri Tablo 5.3’de ve bu numunelerle yapılan ozonla oksidasyon çalışmalarının deneysel şartları Tablo 5.4-5.7’de verilmiştir.

Tablo 5.3 Dengeleme tankından alınan numunelerin karakteristik özellikleri

	pH	KOİ mg/L	BOİ ₅ mg/L	TOK mg/L	TKN mg/L	TP mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Alkalinite mg/L	AKM mg/L	Renk Pt-Co
Birinci Set (Doz)	7.57	605	118	92	13	1.0	715	260	90	210
İkinci Set (Doz)	6.68	665	233	126	20	1.0	405	235	37	230
Birinci Set (pH)	7.54	574	205	131	23	1.0	385	218	48	340
İkinci Set (pH)	7.22	729	200	128	26	1.0	520	290	25	290

Tablo 5.4 Birinci set ozon dozu deneyleri, ozonla oksidasyon şartları

PARAMETRE	BİRİM	DEĞER				
Ozon Dozu	mgO ₃ /L.dak	14.2	24.8	38.9	81	140
Besleme Gazı Debisi	L/dak	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
Ozon Konsantrasyonu (Besleme gazı içerisinde)	mg/L	10	17.5	27.4	57.0	98.6
Reaksiyon Süresi	dak	0-15	0-15	0-15	0-15	0-15
Sıcaklık	°C	20	20	20	20	20
Numune Hacmi	L	1	1	1	1	1

Tablo 5.5 İkinci set ozon dozu deneyleri, ozonla oksidasyon şartları

PARAMETRE	BİRİM	DEĞER			
Ozon Dozu	mgO ₃ /L.dak	11.6	22.5	48.2	92.1
Besleme Gazı Debisi	L/dak	1.42	1.42	1.42	1.42
Ozon Konsantrasyonu (Besleme gazı içerisinde)	mg/L	8.17	15.9	33.9	6.49
Reaksiyon Süresi	dak	0-8	0-8	0-8	0-8
Sıcaklık	°C	20	20	20	20
Numune Hacmi	L	1	1	1	1

Tablo 5.6 Birinci set pH deneyleri, ozonla oksidasyon şartları

PARAMETRE	BİRİM	pH=3.0	pH=5.0	pH=7.54	pH=9.0	pH=11.0
Ozon Dozu	mgO ₃ /L.dak	24.1	23.34	23.33	22.61	23.76
Besleme Gazı Debisi	L/dak	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
Ozon Konsantrasyonu (Besleme gazı içerisinde)	mg/L	17.0	16.4	16.4	15.9	16.7
Reaksiyon Süresi	dak	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
Sıcaklık	°C	20	20	20	20	20
Numune Hacmi	L	1	1	1	1	1

Tablo 5.7 İkinci set pH deneyleri, ozonla oksidasyon şartları

PARAMETRE	BİRİM	pH=2.5	pH=6.0	pH=8.5	pH=10.0
Ozon Dozu	mgO ₃ /L.dak	22.5	22.7	22.1	23.1
Besleme Gazı Debisi	L/dak	1.42	1.42	1.42	1.42
Ozon Konsantrasyonu (Besleme gazı içerisinde)	mg/L	15.8	16.0	15.6	16.3
Reaksiyon Süresi	dak	0-10	0-10	0-10	0-10
Sıcaklık	°C	20	20	20	20
Numune Hacmi	L	1	1	1	1

Tabloda görülen ozon dozu birimi mgO₃/L.dak, atıksuyun litresi başına dakikada verilen ozon miktarını göstermektedir. Bu değer ozonlama süresi ile çarpılırsa uygulanan ozon dozu tespit edilmiş olur.

5.3.1.2 Yünlü tekstil endüstrisi, boyama artığı atıksuları

Boyahaneden iki tür boyama artığı atıksu numunesi alınmıştır. Alınan numuneler boyama işleminde kullanılan boyanın ve boyamada kullanılan diğer kimyasalların elyafa geçmeyen kısmını içeren bir atıksuyu temsil etmektedir. Her bir numunenin boya banyosu bileşimleri Tablo 5.8’de ve alınan numunelerin kirletici özellikleri Tablo 5.9’da verilmiştir. Boyama banyolarında kullanılan 1:2 ve 1:1 metal kompleks boyaların Colour Index’te kayıtları yoktur. Son yıllarda yeni üretilen boyalar rekabet nedeniyle formülasyonları gizli tutularak Colour Index’e kaydettirilmemektedir. Bundan dolayı sadece ticari isimleri verilmiştir.

Tablo 5.8 Numunelerin boya banyosu bileşimleri ve oranları

Boya Banyosu Bileşimi	Niteliği	Oranı, %
1:2 Metal Kompleks Boyalar		
Acid Yellow KM-F (BASF)	1:2 Metal Kompleks Boya	0.455
Acid Red KM-S (BASF)	1:2 Metal Kompleks Boya	0.343
Acid Dark Blue M-TR (BASF)	1:2 Metal Kompleks Boya	3.12
Sodyum Sülfat		2.5
Formik Asit		1
Uniperol SE	Dengeleyici	1
Lanasan PW	Yün Koruyucu	1.95
1:1 Metal Kompleks Boyalar		
Neolan Yellow GR (CIBA)	1-1 Metal Kompleks Boya	0.198
Neolan Rose BE (CIBA)	1-1 Metal Kompleks Boya	0.137
Neolan Blue 2G (CIBA)	1-1 Metal Kompleks Boya	1.0
Neolan Blue 3R (CIBA)	1-1 Metal Kompleks Boya	0.065
İrgasol P	Dispergator	1.0
Sülfürik Asit		5.0
Sodyum Sülfat		0.5
Formik Asit		1
Cibafluid C	Kırık Önleyici	0.2
Lanasan PW	Yün Koruyucu	2.0

% oranları kumaş ağırlığına göredir.

Boyama artığı atıksularının ozonla oksidasyon şartları Tablo 5.10-5.13’de verilmiştir. Deneylerde pH ayarlamaları 1 ve 6 N NaOH ve H₂SO₄ ile ve ± 0.05 hassasiyetle yapılmıştır.

Tablo 5.9 Boyahaneden alınan numunelerin karakteristik özellikleri

Boyar madde Türleri	pH	KOİ mg/L	BOİ ₅ mg/L	TOK mg/L	TKN mg/L	TP mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	AKM mg/L	Renk Pt-Co
1:2 Metal Kompleks Boya Banyosu Artığı Atıksuyu	4.72	2,480	1,430	795	220	8.1	2,265	18	500
1:1 Metal Kompleks Boya Banyosu Artığı Atıksuyu	2.38	2,256	1,270	798	125	2.2	2,205	60	1,240

**Tablo 5.10 1:2 metal kompleks boyama artığı atıksuyu,
ozon dozu deneyleri oksidasyon şartları**

PARAMETRE	BİRİM	MİKTAR				
Ozon Dozu	mgO ₃ /L.dak	11.8	28.6	46.6	70	110.7
Besleme Gazı Debisi	L/dak	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
Ozon Konsantrasyonu (Besleme gazı içerisinde)	mg/L	8.31	20.1	32.8	49.3	78.0
Reaksiyon Süresi	dak	0-30	0-30	0-30	0-30	0-30
Sıcaklık	°C	20	20	20	20	20
Numune Hacmi	L	1	1	1	1	1

**Tablo 5.11 1:1 metal kompleks boyama artığı atıksuyu,
ozon dozu deneyleri oksidasyon şartları**

PARAMETRE	BİRİM	MİKTAR			
Ozon Dozu	mgO ₃ /L.dak	24.1	39.8	61.6	82.7
Besleme Gazı Debisi	L/dak	1.42	1.42	1.42	1.42
Ozon Konsantrasyonu (Besleme gazı içerisinde)	mg/L	17.0	28.0	43.4	58.2
Reaksiyon Süresi	dak	0-15	0-15	0-15	0-15
Sıcaklık	°C	20	20	20	20
Numune Hacmi	L	1	1	1	1

**Tablo 5.12 1:1 metal kompleks boyama artığı atıksuyu,
pH deneyleri ozonla oksidasyon şartları**

PARAMETRE	BİRİM	pH=2.38	pH=5.0	pH=7.0	pH=9.0	pH=11.0
Ozon Dozu	mgO ₃ /L.dak	24.1	24.1	24.4	23.5	23.0
Besleme Gazı Debisi	L/dak	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
Ozon Konsantrasyonu (Besleme gazı içerisinde)	mg/L	17.0	17.0	17.2	16.5	16.2
Reaksiyon Süresi	dak	0-15	0-15	0-15	0-15	0-15
Sıcaklık	°C	20	20	20	20	20
Numune Hacmi	L	1	1	1	1	1

**Tablo 5.13 1:2 metal kompleks boyama artığı atıksuyu,
pH deneyleri ozonla oksidasyon şartları**

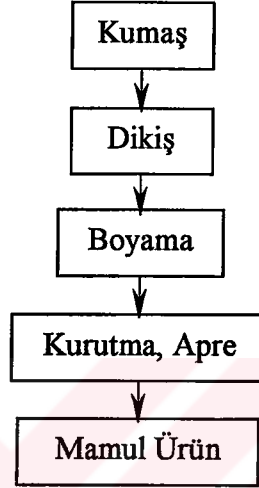
PARAMETRE	BİRİM	pH=3.0	pH=4.72	pH=7.0	pH=10.0
Ozon Dozu	mgO ₃ /L.dak	24.2	23.6	23.9	23.4
Besleme Gazı Debisi	L/dak	1.42	1.42	1.42	1.42
Ozon Konsantrasyonu (Besleme gazı içerisinde)	mg/L	17.0	16.6	16.8	16.5
Reaksiyon Süresi	dak	0-30	0-30	0-30	0-30
Sıcaklık	°C	20	20	20	20
Numune Hacmi	L	1	1	1	1

5.3.2 Pamuklu tekstil endüstrisi atıksuları

TNB Tekstil Sanayi ve Ticaret A.Ş., Pamuklu boyama (PB1). Bu işletme ağırlıklı olarak boyama işleri yapmaktadır. Kullanılan boyalar talebe göre değişmekle birlikte daha çok reaktif ve direk boyalarla çalışılmaktadır. Yıllık boyama kapasitesi 6,000

ton kumaş olan işletmeden ortalama 1,000 m³/gün atıksu kaynaklanmaktadır. Tesisin üretim akım şeması Şekil 5.5’de verilmiştir.

Tesisin aktif çamur prosesi ile çalışan bir arıtma tesisi mevcuttur. İşletmeden kaynaklanan atıksuların arıtma tesisi giriş ve çıkış karakterizasyonu Tablo 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5.5 Pamuklu boyama (PB1) yapan tesisin üretim akım şeması

Tablo 5.14 Birinci tesisin (PB1) arıtma tesisi giriş ve çıkış değerleri

Parametre	Arıtma Tesisi Girişi		Arıtma Tesisi Çıkışı		
	29.04.1998	06.06.1998	16.04.1998	06.06.1998	14.07.1998
pH	9.7	9.6	8.47	3.5	7.1
Renk (Pt-Co)	1,440	500	850	600	-
İletkenlik, $\mu\text{S}/\text{cm}$	-	-	-	-	-
AKM, mg/L	445	1,080	100	175	40
KOİ, mg/L	1,100	1,380	490	750	450
Çöz. KOİ, mg/L	690	1,040	270	410	-
BOİ ₅ , mg/L	590	400	55	180	60
TKN, mg/L	29	92	15	40	-
TP, mg/L	4.5	13	1.7	5.6	-
SO ₄ ²⁻ , mg/L	1,690	-	2,130	-	-
Sülfür, mg/L	-	4.8	-	-	0.2
Sülfür, mg/L	-	4.5	-	-	<0.1
Fenol, mg/L	-	-	-	-	0.03
Top. Cr, mg/L	-	0.6	-	-	-

Alateks Tekstil Sanayi ve Ticaret A.Ş., Pamuklu boyama (PB2). Bu işletmede pamuklu ve viskon kumaşların boyama işlemleri yapılmaktadır. Boyama kapasitesi 15 ton/gün kumaş olan bu firmanın boyama prosesi PB1 tesisinin işletmesindekine benzerdir ve boyamada genellikle direk ve reaktif boyalar kullanılmaktadır. Tesisteki

üretim faaliyetlerinden 500 m³/gün atıksu oluşmaktadır. Aktif çamur prosesi ile çalışan biyolojik bir arıtma tesisi olan işletmenin arıtma tesisi giriş ve çıkış atıksu özellikleri Tablo 5.15’de verilmiştir.

Tablo 5.15 İkinci tesisin (PB2) arıtma tesisi giriş ve çıkış değerleri

Parametre	Arıtma Tesisi Girişi		Arıtma Tesisi Çıkışı	
	06.06.1998	29.04.1998	06.06.1998	03.11.1998
pH	9.8	9.8	8.4	7.7
Renk (Pt-Co)	2,600	270	1,900	900
İletkenlik, µS/cm	-	6,500	-	-
AKM, mg/L	35	90	15	25
KOI, mg/L	945	415	267	110
Çöz. KOI, mg/L	895	275	218	-
BOI ₅ , mg/L	300	165	40	25
TKN, mg/L	18	12	16	-
TP, mg/L	6.2	4.0	7.6	-
Sülfid, mg/L	-	0.7	-	<1
Sülfür, mg/L	-	0.45	-	<0.1
Fenol, mg/L	-	<0.001	-	0.02
Top. Cr, mg/L	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05

Fason pamuklu boyama işleri yapan bu iki tekstil işletmesinin biyolojik arıtma tesislerinin çıkışlarından alınan numuneler üzerinde yapılan ozonla oksidasyon deneylerinin şartları aynıdır ve Tablo 5.16’da verilmiştir.

Tablo 5.16 Ozonla oksidasyon deney şartları

PARAMETRE	Birim	Değer
Ozon Dozu	mgO ₃ /L.dak	22.4
Besleme Gazı Debisi	L/dak	1.42
Ozon Konsantrasyonu (Besleme gazı içerisinde)	mg/L	15.8
Reaksiyon Süresi	dak	0-4
Sıcaklık	°C	20
Numune Hacmi	L	1

5.3.3 Boyar maddelerle sentetik olarak hazırlanan atıksular

Sentetik olarak hazırlanan numuneler, boyama prosesinde kullanılan boya numunelerinin distile su içinde çözündürülmesi suretiyle hazırlanmıştır. Sentetik numunelerde 1:1 metal kompleks boyalardan Neolan Red REG ve Neolan Blue 2G, 1:2 metal kompleks boyalardan Lanasan Yellow CF-B, Lanasan Red CF-B ve Lanasan Blue CF-A ile Reactive Orange 16, Basic Blue 3 ve Acid Red 337 kullanılmıştır.

1:1 metal kompleks boyalardan Neolan Red REG'in 500, 250, 100 ve 50 mg/L'lik ve Neolan Blue 2G'nin 200, 100 ve 50 mg/L'lik çözeltileri hazırlanarak sabit ozon dozu ve pH'da boya konsantrasyonun ozonla oksidasyonu nasıl etkilediği araştırılmıştır. Deneylerde konsantrasyon değişikliği spektrofotometrik olarak tespit edilmiştir. Her iki tür boya ile hazırlanan boya çözeltilerinin ozonla oksidasyonu, çözeltinin giriş pH'sı 1 N NaOH veya H₂SO₄ ile ~7.0'ye ayarlanarak yapılmıştır.

1:2 metal kompleks boyalardan Lanasan Yellow CF-B, Lanasan Red CF-B ve Lanasan Blue CF-A ile Reactive Orange 16, Basic Blue 3 ve Acid Red 337 boyalarının 100 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmış ve pH $\approx$ 7'de ozonla oksidasyona tabi tutulmuştur. Renk ölçümleri platin-kobalt metodu ile yapılmıştır. Boyar maddelerle hazırlanan sentetik numuneler, oksidasyon şartları ve ölçüm metotları Tablo 5.17'de verilmiştir.

Tablo 5.17 Deneylerde kullanılan boyalar, konsantrasyonları ve oksidasyon şartları

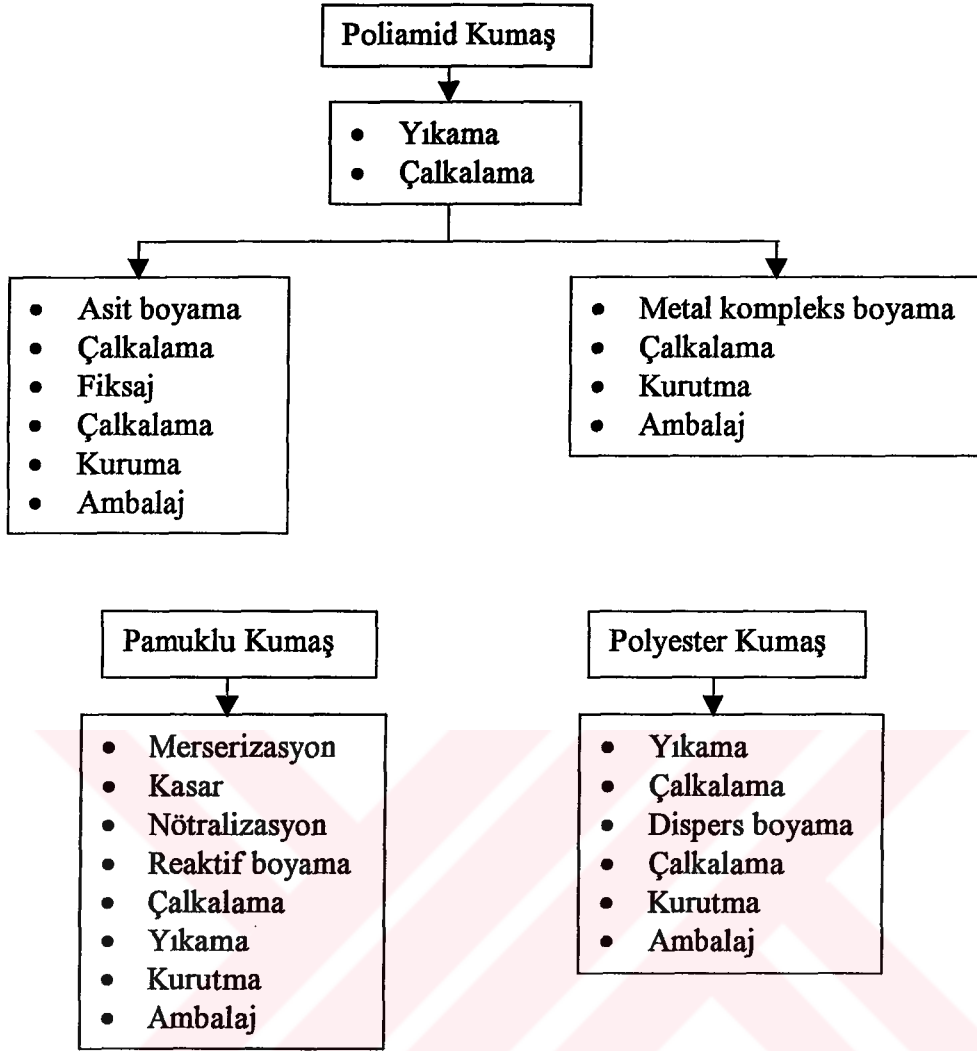
Boya Türü	Sınıfı	Konsantrasyon (mg/L)	pH	Ölçüm metodu	Ozon Dozu mgO ₃ /L.dak
Neolan Red REG	1:1 Metal kompleks	50, 100, 250, 500	7.0	Spektrofotometrik	22.6
Neolan Blue 2G	1:1 Metal kompleks	50, 100, 200	7.0	Spektrofotometrik	22.6
Lanasan Yellow CF-B	1:2 Metal kompleks	100	7.0	Pt-Co	21.5
Lanasan Red CF-B	1:2 Metal kompleks	100	7.0	Pt-Co	21.5
Lanasan Blue CF-A	1:2 Metal kompleks	100	7.0	Pt-Co	19.0
Reactive Orange 16	Monoazo	100	7.0	Pt-Co	19.0
Basic Blue 3	Triarilmetan	100	7.0	Pt-Co	23.8
Acid Red 337	Monoazo	100	7.0	Pt-Co	23.8

5.3.4 Pamuklu tekstil (PT) endüstrisi atıksuları

PİSA Tekstil ve Boya Fabrikaları A.Ş. firması fason olarak %80-90 pamuklu, %10-20 sentetik kumaş boyama ve son işlemleri yapmaktadır. Tesisin üretim akım şeması Şekil 5.6'da verilmiştir. Tesisin üretimi Örgü Kumaş Terbiyesi sınıfına girmektedir. İşletmeye ait genel özellikler Tablo 5.18'de verilmiştir.

Tablo 5.18 Pamuklu tekstil işletmesinin genel özellikleri

Alt Kategori	Örgü Kumaş Terbiyesi
Kumaş cinsi	Pamuklu (%80-90), Polyester (%10-20)
Boyama Tipi	Reaktif, Asit, Direk, Kükürt, Dispers, Metal Kompleks boyalar
Fikse Malzemesi	Sodyum klorür
Arıtma tipi	Ardışık kesitli aktif çamur sistemi
Atıksu debisi	750 m ³ /gün



Şekil 5.6 Pamuklu tekstil işletmesi (PT) üretim akım şeması

Şekil 5.6'dan da görüleceği üzere, poliamid kumaşların bir kısmı yıkama işleminden sonra asit boya, çalkalama, fiksaj, ambalajlama işlemine girerken, diğer kısım metal boyama ve çalkalama işlemlerinden sonra kurutma ve ambalajlamaya alınmaktadır.

Pamuklu kumaşlarda ham ürün merserizasyon işleminden geçtikten veya kasarlanıp asetik asit ile nötralize olduktan sonra reaktif boya, çalkalama, yıkama işlemlerini müteakip kurutma ve ambalajlamaya alınmaktadır. Polyester kumaşlarda ham ürün, yıkama işleminden sonra dispers boya ile boyanıp, fiksaj, çalkalama işlemlerinden sonra kurutma ve ambalajlamaya girmektedir.

Üretim faaliyetlerinden kaynaklanan atıksu debisi ve karakterizasyonu Tablo 5.19'da verilmiştir. Bu atıksu numuneleri, ozonlamanın atıksu karakterizasyonuna (KOİ fraksiyonları) etkisinin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Tablo 5.19 Pamuklu tekstil işletmesi atıksu karakterizasyonu

pH	BOİ ₅ mg/L	KOİ mg/L	AKM mg/L	TKN mg/L	TP mg/L	Yağ-Gres mg/L	Sülfat mg/L
9.9	373	1100	347	35	1.5	67	1150

5.4 Deneylerde Kullanılan Ölçüm Metotları

5.4.1 Ozon dozu/konsantrasyonu ölçümleri

Ozon konsantrasyonu (besleme gazı içerisindeki) ölçümleri için literatürde bir çok yöntem mevcuttur. Tarif edilen her metodun ölçümden kaynaklanan bir takım avantaj ve dezavantajları vardır. Tablo 5.20’de gaz akımı içindeki ozon konsantrasyonunu ölçmeye yarayan analitik metotlar ile bunların avantaj ve dezavantajları verilmiştir. Bu metotlar içerisinde literatürde en çok kullanılanı potasyum iyodür oksidasyonu metodudur. Standart Metotlar’da (APHA ve diğ., 1995) da ölçüm yöntemi olarak bu metot tarif edilmiştir.

Tablo 5.20 Gaz içerisindeki ozon konsantrasyonu ölçüm metotları
(Adams ve diğ., 1981; Evans, 1972)

Analitik Metot	Oksidasyon metodu	Girişim ve Sınırlamalar
Potasyum İyodür; asidik, nötral ve alkali şartlarda	$2KI \rightarrow I_2$	O ₂ , NO ₂ ve SO ₂ gibi bir çok oksidan girişim yapabilir.
Demir iyonu oksidasyonu	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	Sonuçların güvenliği düşüktür.
Mangan oksidasyonu ve ortolidin	$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$	
Loyko Kristal Violet	Redoks indikatör: Loyko Kristal Violet	Yeni teknik, hala araştırılıyor
Sodyum difenilaminosülfonat	Tanımlanamayan renk oluşumu, 593 nm’de ölçüm	NO ₂ girişim yapar.
Fenolfitaleyn oksidasyonu	Renkli indikatörün oksidasyonu	Herhangi bir oksidan girişim yapar.

Metodun esasını, iyodürün ozonla oksidasyonla iyodata yükseltgenmesi ve asidik ortamda tiyosülfatla geri titrasyonu oluşturur. Ozon ve iyodürün oksidasyon reaksiyonları:



şeklinde dir. Bu denkleme göre stokiyometrik olarak 1 g O₃ ile 6.92 g I⁻ oksitlenir. Tiyosülfatla geri titrasyon denklem (5.2)’deki gibi olur. Bu denkleme göre, 0.1 N 1 mL tiyosülfat 2.4 mg O₃’e karşı gelmektedir.



Deneylerde ozon dozu ölçümleri için Standart Metotlarda tarif edilen yol izlenmiştir. Ancak, metotta önerilen sodyum tiyosülfat normalitesi (0.005 N) ile çok düşük ozon dozları ölçülebilmektedir. Bu sebepten titrasyonlarda 0.1 N sodyum tiyosülfat kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve hazırlanışları aşağıda verilmiştir.

0.1 N Sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) çözeltisi. 25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ henüz kaynamış bir litre çift distile suda çözündürülerek hazırlanmıştır. Kullanılacağı her gün dikromat metoduyla standardize edilmiştir.

Standardizasyon. Standardizasyon 0.1 N potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile yapılmıştır. 100 mL'lik behere konulan 80 mL çift distile su sabit şekilde karıştırılırken 1 mL konsantre sülfürik asit ve 10 mL 0.1 N potasyum dikromat ilave edilmiş, üzerine 1 g KI konularak karanlık bir ortamda 6 dakika bekletildikten sonra nişasta indikatörü eşliğinde normalitesi belirlenecek sodyum tiyosülfatla titre edilmiştir. Sodyum tiyosülfatın normalitesi denklem (5.3)'deki gibi hesaplanmıştır.

$$Na_2S_2O_3 \text{ Normalitesi} = \frac{I}{\text{harcanan titrant (mL)}} \quad (5.3)$$

Potasyum iyodür (KI) çözeltisi. Uygulanan ozon dozunu tespit etmek ve atıksu ile reaksiyona girmeden reaktörü terk eden ozon miktarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Bunun için 250 mL'lik gaz yıkama şişelerine %2'lik (20 g/L) KI çözeltisi konulmuştur. KI çözeltileri çift distile su ile hazırlanmıştır.

Ozon dozunun belirlenmesi. İçerisinden belirli bir süre ozon geçirilen ve içinde %2'lik KI çözeltisi bulunan gaz yıkama şişeleri tek bir beherde toplanmış, sabit bir karışım altında içerisine 20-30 mL 2 N sülfürik asit ilave edilerek, nişasta indikatörü eşliğinde normalitesi belirlenmiş sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. Titrasyon sonunda hesaplamalar denklem (5.4) ile yapılmıştır.

$$\text{Ozon dozu (mg/dak)} = \frac{A \times N \times 24}{t} \quad (5.4)$$

Burada:

A :Harcanan titrant (sodyum tiyosülfat) miktarı (mL)

N :Sodyum tiyosülfat normalitesi

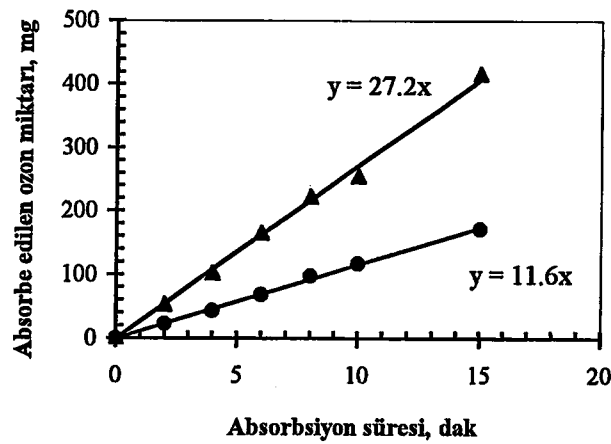
t :Ozonlama süresi (dak)

Çözeltiye ilave edilen asit miktarının yeterli olup olmadığı, titrasyon bitiminde çözeltiye bir miktar daha asit ilave edilerek rengi tamamen kaybolan çözeltinin renginin tekrar yeşile dönüp dönmediği kontrol edilerek yapılmıştır. Renk tekrar yeşile dönmüşse titrasyona devam edilmiştir. Buradaki belirsizliğin sebebi, Standart Metotlar'ın titrasyonda kullanılan tiyosülfatın normalitesini 0.005 N olarak önermesi ve asit miktarını da buna göre belirlemesidir.

5.4.2 Ozonatörün ve ozonatör besleme gazı debisinin kalibrasyonu

Ozonatör her açılışında birim zamanda verdiği ozon miktarı kontrol edilmiştir. Aynı şartlarda çalışılsa bile hava sıcaklığı gibi şartların ozonatör verimini etkilemesi söz konusudur. Ancak yapılan gözlemler ozonatörün verimindeki değişikliğin %4-6 civarında kaldığını göstermiştir.

Deneylerin başlangıcında, ozonatörün ozon üretme kapasitesinin doğrusal olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bunun için artan sürelerle ozon miktarları ölçülerek iki ayrı verim için kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır. Sonuçlar, ozonatörün ozon miktarını süreye bağlı olarak lineer arttırdığını göstermiştir (Şekil 5.7). Eğrilerin eğimleri mg/dak cinsinden ozon dozunu vermektedir.

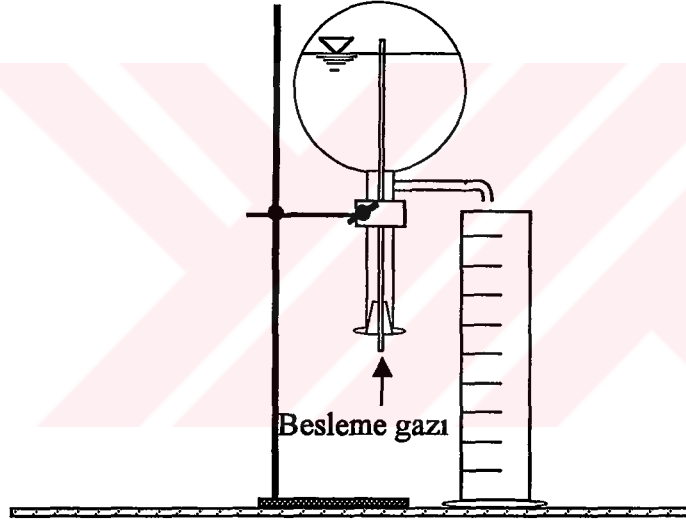


Şekil 5.7 Ozonatörün ozon üretme kalibrasyon eğrisi

Ozonatör cihazının üzerinde besleme gazının debisini ayarlamak için debi vanası bulunmakla birlikte, göstergenin kaba ölçekli olması sebebiyle besleme gazı debisinin de kalibrasyonu yapılmıştır. Besleme gazı debisinin tespiti, hava-su yer değiştirme metoduna göre yapılmıştır (Şekil 5.8). Ölçüm sonuçları Tablo 5.21’de verilmiştir.

Tablo 5.21 Ozonatör besleme gazı debisi ölçüm sonuçları

Deneme Sayısı	Süre s	Su miktarı mL	Debi	
			L/dak	L/sa
1	15	360	1.44	86.4
2	15	355	1.42	85.2
3	15	350	1.40	84.0
4	15	350	1.40	84.0
5	15	360	1.44	86.4
Ortalama	15	355	1.42	85.2



Şekil 5.8 Ozonatör besleme gazı debisinin belirlenmesi düzeneği

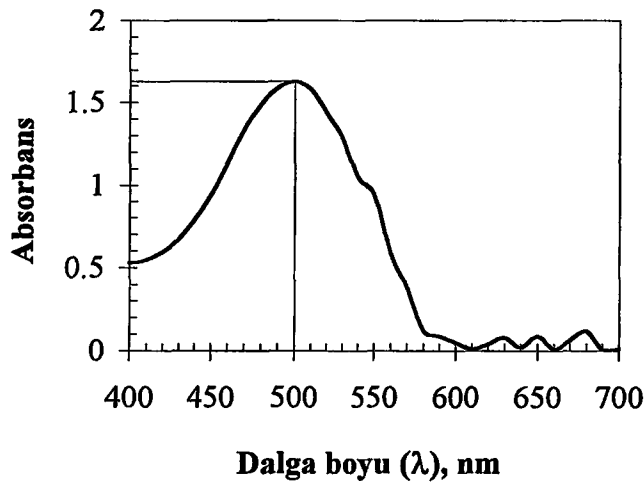
Metodun esası, içi su dolu ve ters olarak sabitlenmiş bir balon jojeye alt kısımdaki girişinden besleme gazı verilerek balon jojenin içerisindeki suyun dışarı akmasının sağlanmasıdır. Havanın dışarı çıkmaya zorladığı suyun akımı düzenli hale gelince (3-5 saniye sonra) kronometreye basılmış ve su akımının altına konulan mezür vasıtasıyla 15 saniye kadar akan su toplanarak ölçülmüştür. Bu işlem bir kaç defa tekrar edilmiş ve ölçüm sonuçlarının ortalamaları alınarak debi tayin edilmiştir.

5.4.3 Deneylerde izlenen parametrelerin ölçüm metotları

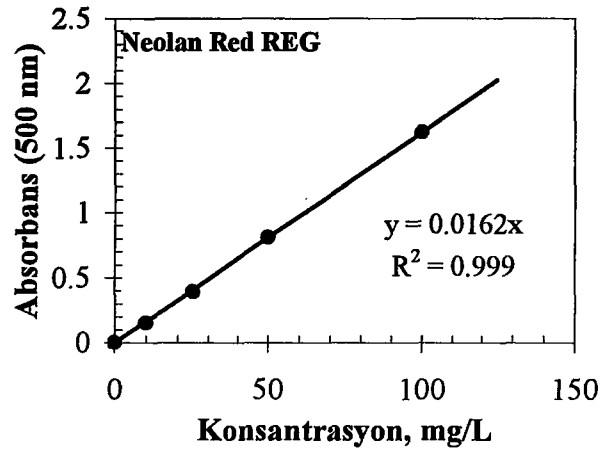
Deneylerde, Renk, KOİ, BOİ₅, TOK ve pH parametreleri izlenmiş, atıksu karakterizasyonu için diğer konvansiyonel parametreler de ölçülmüştür. Bu parametrelerin tayininde Standart Metotlar'daki yöntemler izlenmiştir (APHA ve diğ., 1995).

Sentetik olarak hazırlanan numunelerden Neolan Red REG ve Neolan Blue 2G'nin ozonlama ile değişen konsantrasyonları spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Bu metot, boyanın yüksek olmayan herhangi bir konsantrasyondaki çözeltisinin, pH=7.6'da 400-700 nm arasındaki absorbans değerlerinden maksimum olanının belirlenmesi ve bilinen konsantrasyonlardaki çözeltilerin maksimum dalga boyundaki absorbans ölçümlerinden anahtar eğrisinin elde edilmesi ile yapılmıştır.

Neolan Red REG'in maksimum dalga boyunun bulunabilmesi için 10-100 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmış, bu çözeltilerin pH'ları 7.6'ya ayarlanarak 400-700 nm arasında dalga boyları taramıştır. Tarama sonucu boyanın maksimum dalga boyu 500 nm olarak bulunmuştur. Ozonlama sonrası numunelerin pH'ları 7.6'ya ayarlanarak maksimum dalga boylarındaki absorbansları ölçülmüş ve hazırlanan kalibrasyon eğrisinden, kalan boya konsantrasyonu hesaplanmıştır. Boyanın 400-700 nm arası absorbans değerleri Şekil 5.9'da ve 500 nm'de hazırlanan kalibrasyon eğrisi de Şekil 5.10'da verilmiştir.

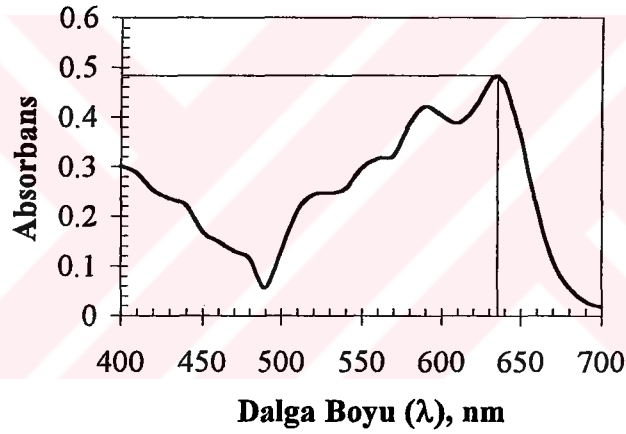


Şekil 5.9 Neolan Red REG'in maksimum dalga boyunun bulunması

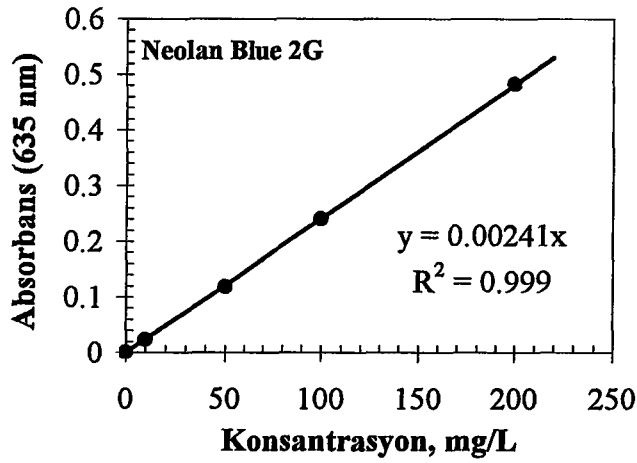


Şekil 5.10 Neolan Red REG için hazırlanan kalibrasyon eğrisi

Neolan Blue 2G isimli boyanın maksimum dalga boyu 635 nm'dir (Şekil 5.11). Boya için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.11 Neolan Blue 2G'in maksimum dalga boyunun bulunması



Şekil 5.12 Neolan Blue 2G için hazırlanan kalibrasyon eğrisi

1:1 metal kompleks boyalarda olduğu gibi 1:2 metal kompleks boyaların da maksimum dalga boyları ve kalibrasyon eğrileri hazırlanmış, ancak ozonlama sonrası yapılan kontrollerde bu boyaların maksimum dalga boylarının önceden tespit edilen dalga boyundan saptığı görülerek konsantrasyon değişimi tespitinden vazgeçilmiş, çözeltinin renk değişimi platin-kobalt metoduyla ölçülmüştür.

Platin-Kobalt metoduyla yapılan renk ölçümleri HACH-DR marka bir spektrofotometre ile yapılmıştır. Rengi ölçülecek bütün numuneler 0.45 µm delik çapı olan membran filtreden geçirilmiştir.

5.5 KOİ Bileşenlerinin Hesaplanması

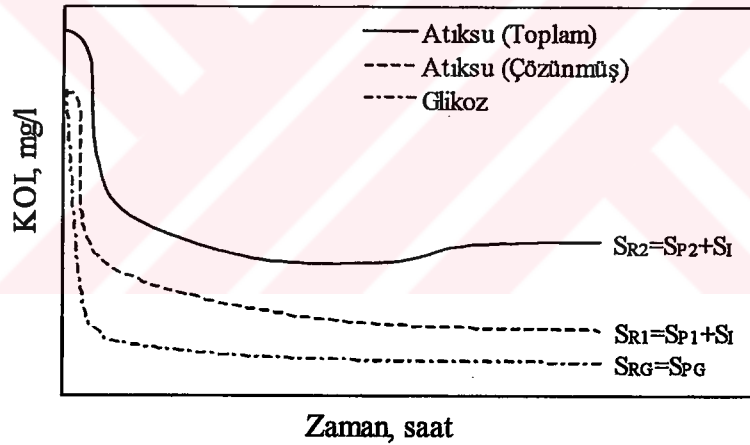
Pamuklu tekstil (PT) işletmesi atıksularında, ozonlamanın KOİ'nin inert fraksiyonları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ozonlanmış ve ozonlanmamış atıksular için iki ayrı doldur-boşalt biyolojik reaktör kurulmuştur. Aklımasyon için işletmenin havalandırma tankından alınan mikroorganizmalar kullanılmıştır. İki litrelik reaktörlerde yapılan aklımasyon deneylerinde, ozonlanmamış ve ozonlanmış atıksular için çamur yaşı (θ_x) 10-12.5 gün ve F/M oranı her iki reaktör için de ~0.40 mg-KOİ/mg-UAKM-gün olarak alınmıştır. Reaktörler kararlı hale geldikten sonra iki ayrı reaktör daha kurulmuş (ozonlanmış ve ham atıksu için) ve bu reaktörler aynı KOİ eşdeğerine sahip %50 glikoz ve %50 atıksu karışımı ile beslenmiştir. pH salınımlarını engellemek ve besi maddesi eksikliğini gidermek için reaktörlere 1000 mg KOİ için 10'ar mL Çözelti A ve Çözelti B'den ilave edilmiştir. Çözelti A ve Çözelti B'nin bileşenleri Tablo 5.22'de verilmiştir.

Tablo 5.22 Çözeltilerin bileşenleri

Çözelti B	MgSO ₄ .7H ₂ O	15 g/L
	FeSO ₄ .7H ₂ O	0.5 g/L
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.5 g/L
	MnSO ₄ .3H ₂ O	0.5 g/L
	CaCl ₂	2.0 g/L
Çözelti A	K ₂ HPO ₄	320 g/L
	KH ₂ PO ₄	160 g/L
	NH ₄ Cl	120 g/L

Atıksuyun ozonlanması tezin diğer çalışmalarında uygulanan yöntemle ve 1 litrelik numunelerle yapılmıştır. Ozonlama, giriş ozon dozu 11.4 mg/dak ve ozonlama süresi 3 dakika olarak uygulanmıştır. Buna göre atıksuya 34.2 mg/L ozon verilmiştir.

KOI bileşenlerinin hesaplanmasında Germirli ve diğ. (1991)'in önerdikleri metodun modifikasyonu kullanılmıştır. Bu metoda göre kurulan üç adet reaktörün birincisi toplam KOİ'si C_{T0} olan toplam atıksu reaktörü, ikincisi toplam çözünmüş KOİ'si S_{T0} olan çözünmüş atıksu reaktörü ve üçüncüsü de başlangıç KOİ'si, süzölmüş atıksu reaktörünün KOİ'si S_{T0} 'a eşit olan glikoz reaktörüdür. Reaktörlerdeki glikoz ve atıksuların ayrışabilir kısmı sona erene kadar çözünmüş KOİ profilindeki değişimler incelenmiştir. Glikoz reaktörü içindeki çözünmüş KOİ, gözlenen süre sonunda S_{PG} ile karakterize edilen kararlı bir seviyeye, aynı zaman zarfında toplam atıksu reaktöründeki KOİ ise S_{RI} ile ifade edilen bir minimum seviyeye ulaşmaktadır (Şekil 5.13). S_{RI} , inert KOİ (S_I) ile mikrobiyal inert KOİ'nin (S_{PI}) toplamına eşittir.



Şekil 5.13 KOİ fraksiyonlarının bulunması için kullanılan modelin simülasyonu

$$(S_P)_{atıksu} \approx (S_R)_{glikoz} \quad (5.5)$$

kabulüne göre toplam atıksudaki S_I ;

$$S_I = S_{RI} - S_{PG} \quad (5.6)$$

denklemini ile hesaplanmaktadır. S_I ile S_{T0} arasındaki bağıntı Y_I katsayısı ile ifade edilir (Denklem 5.7).

$$Y_I = \frac{S_I}{S_{T0}} \quad (5.7)$$

Diğer stokiometrik katsayı Y_{SP} de aşağıdaki şekilde hesaplanır. Çözünmüş atıksu reaktöründe:

$$Y_{SP} = \frac{S_{R1} - S_I}{S_{T0} - S_I} = \frac{S_{P1}}{S_{S0}} \quad (5.8)$$

ve toplam atıksu reaktöründe:

$$Y_{SP} = \frac{S_{P2}}{C_{S0}} \quad (5.9)$$

olmalıdır. Buna göre:

$$C_{S0} = \frac{S_{P2}}{S_{P1}} S_{S0} \quad (5.10)$$

olur.

Atıksuyun ayrışabilir çözünmüş ve partiküler KOİ fraksiyonları (C_{S0}) ile başlayan ilk reaktör yüksek S_{P2} 'den dolayı yüksek kalıntı çözünmüş KOİ (S_{R2}) değerini ortaya çıkarır. S_I 'nin denklem (5.6)'dan hesaplanmasından sonra diğer KOİ bileşenleri aşağıdaki denklemlerle hesaplanırlar.

$$S_{P2} = S_{R2} - S_I \quad (5.11)$$

$$X_I = C_{T0} - C_{S0} - S_I \quad (5.12)$$

5.5.1 Kolay ayrışan organik maddenin (S_S) belirlenmesi

Kolay ayrışabilir KOİ (S_S)'in belirlenmesinde respirometrik metot kullanılmıştır. Bu amaçla kesikli olarak çalışan bir reaktöre belirli bir F/M (0.4-0.5) oranında atıksu/biyokitle beslemesi yapılmış ve çözelti A ve B'den (Tablo 5.22) ilave edilmiştir. Nitrifikasyonun engellenmesi için reaktörlere Formula 2533 inhibitörü ilave edilmiştir. Tam karışım, magnetik karıştırıcılarla sağlanmış ve ortamda 6-8 mg/L oksijen konsantrasyonu sağlanacak şekilde havalandırma yapılmıştır. Yaklaşık

4-5 saat boyunca her 5-10 dakikada bir 50 mL'lik numuneler alınarak oksijen tüketim hızındaki değişim gözlenmiş ve çizilen profilden S_s belirlenmiştir.

Kolay ayrışabilir KOİ S_s , sentez için doğrudan absorplanabilen uçucu yağ asitleri, alkoller, amino asitler ve basit karbonhidratlar gibi çözülmüş bileşiklerden oluşmaktadır (Ekama ve diğ., 1986). Kolay ayrışabilir KOİ, toplam KOİ'nin bir fraksiyonudur ve yavaş ayrışabilir KOİ, X_s 'in belirlenmesini sağlayan bir parametredir.

$$S_{SI} = f_{SS} \cdot C_{TI} \quad (5.13)$$

Burada f_{SS} , başlangıç KOİ'sinin kolay ayrışan kısmıdır. Bu çalışmada Ekama ve diğ. (1986) tarafından aerobik kesikli reaktörlerde Oksijen Tüketim Hızına (OTH) dayanan bir metot kullanılmıştır. Bu metotta, OTH profili incelendiğinde, kolay ve yavaş ayrışabilen substrat türleri üzerindeki çoğalmadan kaynaklanan oksijen tüketim hızı ile içsel solunumdan kaynaklanan tüketim hızının toplamı olan ilk fazın yatay olarak sabit bir değerde olduğu, daha sonra OTH'nın kolay ayrışan substrat tüketilinceye kadar azaldığı ve tükendiği anda da hidroliz hızının belirlendiği ikinci bir seviyeye düştüğü görülmektedir. Gerekli olan süre verilirse OTH profili içsel solunum fazını belirleyen üçüncü seviyeye kadar düşebilmektedir (Şekil 5.14).

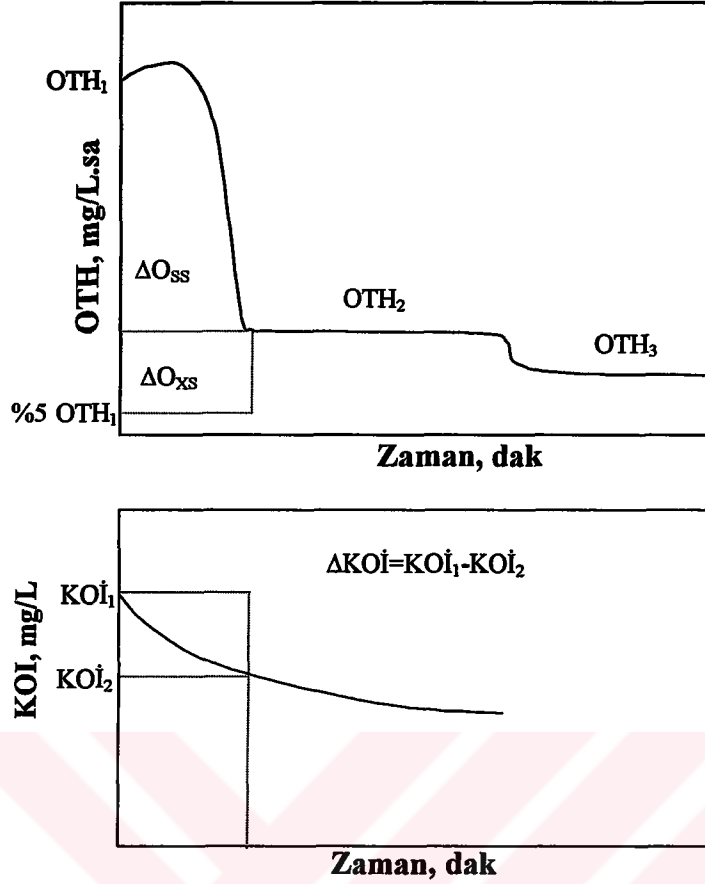
Dönüşüm oranı bilindiği takdirde kolay ayrışan organik madde miktarı:

$$S_s = \frac{\Delta O_{SS}}{1 - Y_H} \quad (5.14)$$

olarak hesaplanabilir. Burada ΔO_{SS} , Şekil 5.14'de OTH_1 ve OTH_2 seviyeleri arasında tüketilen oksijen miktarını göstermekte ve seviyeler arasındaki alan olarak hesaplanmaktadır. Dönüşüm oranı Y_H ise:

$$Y_H = 1 - \frac{\Delta O_{SS} + \Delta O_{XS}}{\Delta KOI} \quad (5.15)$$

denkleminde hesaplanabilir. Bu denklemde ΔKOI , başlangıç KOİ değeri ile (KOI_1) kolay ayrışan organik maddenin bittiği andaki KOİ değeri (KOI_2) arasındaki farkı göstermektedir (Şekil 5.14).



Şekil 5.14 OTH ve süzölmüş KOİ grafiğı ile S_{s0} 'ın belirlenmesi

Atıksu içinde biyolojik olarak ayrışabilir kısmın büyük bir oranı yavaş ayrışan substrattan oluşmaktadır. Yavaş ayrışabilen substrat hidroliz olarak kolay ayrışabilen substrata dönüşür ve bu hali ile çoğalmada kullanılır. Giriş atıksuyunda ölçölen organik madde miktarı partiköler (yavaş ayrışan organik madde ve kalıcı organik madde) ve çözönmüş (kolay ayrışan organik madde, yavaş ayrışan organik madde ve kalıcı organik madde) bileşenlerinin toplamından oluşmaktadır.

$$C_T = S_{s0} + S_I + X_S + X_I \quad (5.16)$$

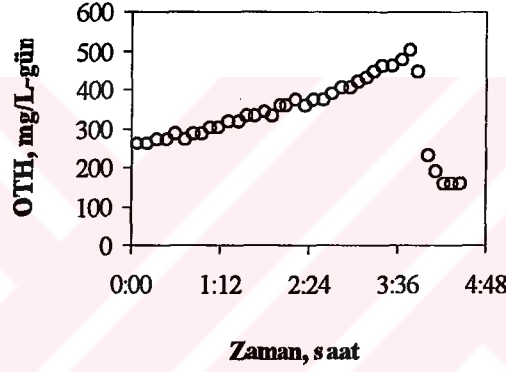
Süzölmüş atıksuda ise sadece çözönmüş bileşikler dikkate alınmaktadır.

$$S_{T0} = S_S + S_H + S_I \quad (5.17)$$

KOİ kütle dengesi yardımıyla atıksulardaki yavaş ayrışan organik madde bileşenleri belirlenir.

5.5.2 Maksimum çoğalma hızının ($\hat{\mu}_H$) belirlenmesi

Heterotrofik biyokütlenin maksimum çoğalma hızı, Kappeler ve Gujer'in (1992) önerdiği metotla belirlenmiştir. Kesikli yürütülen bu deneylerde çok düşük konsantrasyonlarda biyokütle aşılanarak (yüksek F/M) ve nütrient eksikliği giderilerek, aerobik ortamda zamana karşı oksijen tüketim hızlarının (OTH) ölçülmesi esasına dayanır. Deneyin ilk periyodunda çoğalma kolay ayrışan organik madde üzerinden olduğundan çok hızlı yürümekte, düşük mikroorganizma konsantrasyonları ile deneye başlandığından, çoğalan biyokütle miktarına bağlı olarak artan oksijen tüketim hızları (OTH) elde edilmektedir. Çoğalma, kolay ayrışan organik madde tükendiğinde hidroliz mekanizmasına bağlı olarak yürümektedir (Şekil 5.15).



Şekil 5.15 Yüksek F/M oranında elde edilen OTH profili

Başlangıç anında ölçülen OTH kolay ayrışan organik maddenin ve biyokütlenin bir fonksiyonudur. Bu durumda başlangıç ve t anında OTH değerleri;

$$OTH_0 = \frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H \cdot X_{H0} + (1-f_E) \cdot b_H \cdot X_{H0} \quad (5.18)$$

$$OTH_t = \frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H \cdot X_H + (1-f_E) \cdot b_H \cdot X_H \quad (5.19)$$

şeklinde yazılabilir. Bu iki denklemin ortak kullanımıyla;

$$\ln\left(\frac{OTH_0}{OTH_t}\right) = \frac{\left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H + (1-f_E) b_H\right) X_{H0}}{\left(\frac{1-Y_H}{Y_H} \hat{\mu}_H + (1-f_E) b_H\right) X_H} \quad (5.20)$$

$$\ln\left(\frac{OTH_0}{OTH_t}\right) = \frac{X_{H0}}{X_H} \quad (5.21)$$

çözümü elde edilir. Biyokütlenin net çoğalması;

$$X_H = X_{H0} \cdot e^{-(\hat{\mu}_H - b_H)t} \quad (5.22)$$

şeklinde ifade edilerek bu eşitlik denklem (5.23)'de yerine konulduğunda;

$$\ln\left(\frac{OTH_0}{OTH_t}\right) = (\hat{\mu}_H - b_H)t \quad (5.23)$$

denklemini elde edilmektedir. Elde edilen bu bağıntı grafik olarak eğimi $\hat{\mu}_H - b_H$ olan doğruyu vermektedir.

Bu yöntem ile net maksimum çoğalma hızı bulunduğundan μ_H ve b_H 'ın belirlenmesi için yaklaşık $\hat{\mu}_H / b_H$ oranının %5 olduğu kabul edilmektedir. Bu durumda maksimum çoğalma hızı denklem (5.24) ile hesaplanabilmektedir.

$$\hat{\mu}_H = 1.05(\hat{\mu}_H - b_H) \quad (5.24)$$

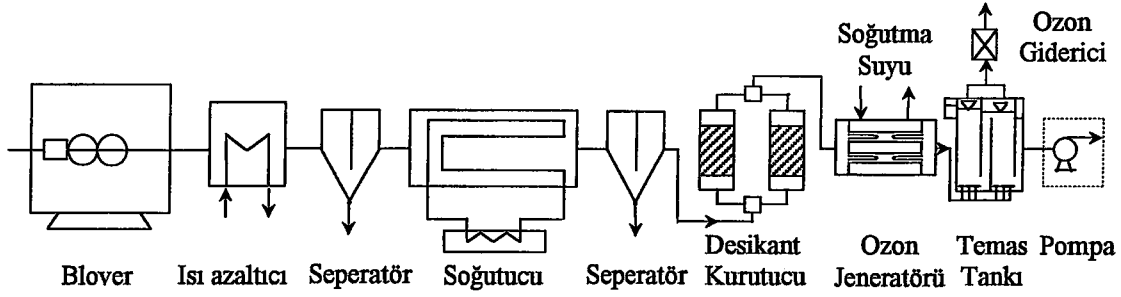
5.6 Ozonlama İle Renk Gideriminde Birim Maliyet Eğrilerinin Elde Edilmesi

Su veya atıksu arıtımında veya dezenfeksiyonda kullanılmak üzere tesis edilecek bir ozonlama sisteminde ozonatör, hava hazırlama üniteleri, temas tankı, temas tankını terk eden fazla ozonun imha edilmesi için ozon giderici gibi birimler bulunmaktadır. Şekil 5.16'da düşük basınçlı hava hazırlamalı bir ozonlama prosesi akım şeması görülmektedir. Şekilde kesikli çizgi içinde bulunan terfi merkezi gereken durumlarda tesis edilmektedir.

5.6.1 Ozon üretim sistemi

Ozon üretim sistemi, ozon jeneratörü ve ozon jeneratörüne oksijen sağlayacak sistem (blover, ısı düşürücü, nem tutucu, partikül ayırıcı vb) ile üretimi kontrol etmek ve

izlemek için yapılmış ekipmanlardan oluşmaktadır. Ozon jeneratörü yüksek voltaj altında oksijeni ozona çevirmektedir. Ozon jeneratörüne verilecek oksijen iki şekilde temin edilebilir: saf oksijenden veya oksijence zenginleştirilmiş havadan. Ozon üretim sistemi maliyet hesaplarına ozon jeneratörü ve jeneratöre oksijen sağlayan hava hazırlama ve besleme üniteleri ile kontrol ve izleme üniteleri de dahildir.



Şekil 5.16 Düşük basınçlı hava hazırlama ve ozonlama sistemi

5.6.2 Ozon temas tankı

Ozon temas tankı, ozon jeneratöründen gelen “ozon+hava/ozon+oksijen” karışımını su veya atıksuya transfer etmek için tesis edilir. Ozonun suya transfer edilmesi için kabarcıklı difüzyon, dolgu kolonlar, türbin karıştırıcı sistemler, statik karıştırıcılar ve venturi ejektörler, püskürtme odaları vb gibi çok çeşitli metotlar mevcuttur (Lee ve diğ., 1999, Langlais ve diğ., 1991). Temas tankı etkili bir karışım, dağıtım ve çözünürlüğü sağlamalı, dezenfeksiyon amacıyla kullanılıyorsa çözünmüş ozon suda en uzun süre kalacak şekilde tasarım yapılmalıdır.

5.6.3 Ozon gidericiler (destraktör)

Personel, ekipmanlar, yapısal bileşenler ve genel çevrenin yüksek konsantrasyon seviyesindeki ozondan korunması gereklidir. Bunun için temas tankını terk eden gazların imha edilmesi için ozon gidericiler gereklidir. Çok değişik tipte ozon giderici mevcuttur. En çok kullanılan tipleri, katalitik ve termal ozon gidericilerdir. Bazı durumlarda temas tankını terk eden gaz ozon jeneratörüne geri devrettirilmekte veya temas tankından sonraki birimlere su/atıksuyun oksijen muhtevasını artırmak amacıyla verilmektedir. Bu durumda ozon gidericiye gerek olmamaktadır.

5.6.4 Ozonlama sistemi maliyet bileşenlerinin hesaplama esasları

5.6.4.1 İlk yatırım maliyeti

İlk yatırım maliyetinin hesaplanmasında, ozon jeneratör sistemi, ozon jeneratör sistemi odası ve ozon-su/atıksu temas tankı göz önüne alınmıştır. Maliyet hesaplarında Hyde ve Walker'in (1985) İngiliz Sterlinine bağlı olarak önerdiği hesap esasları, özellikle işletme maliyeti parametreleri açısından Türkiye şartları da göz önüne alınarak yeniden düzenlenmiş, sonuçlar Amerikan Doları olarak verilmiştir.

Ozon Jeneratör Sistemi Maliyeti (OJSM). Ozon jeneratör sisteminin maliyetini, hava hazırlama sistemi, ozon jeneratörü, ozon gidericiler, kontrol ve izleme birimleri ile difüzörler ve ara bağlantıları oluşturmaktadır. Maliyet hesaplarında taban difüzörlü kabarcıklı sistem seçilmiştir. Ozon jeneratör sisteminin ilk yatırım maliyeti denklem (5.25) ile hesaplanmıştır. Denklemden G, her bir ozon jeneratörünün tasarım kapasitesini (kg/saat) ve n, ozon jeneratörü sayısını göstermektedir.

$$OJSM (\$) = n \times (99 + 91G^{0.8}) \times 10^3 \quad (5.25)$$

Ozon jeneratörünün tasarım kapasitesi bulunurken, gerekli ozon dozu %20 artırılarak uygulanacak ozon dozu belirlenmiştir. Bu artış, reaksiyona girmeden reaktörü terk eden kısım olarak da kabul edilebilir.

Ozonatör Odası Maliyeti (OOM). Ozon jeneratörünü ve hava hazırlama ünitelerini dış etkilerden korumak amacıyla bir oda içine almak gerekmektedir. Bu oda, oldukça gürültülü çalışan kompresörlerin gürültülerini de azaltacak şekilde yapılmaktadır. Ozon üretim sistemini korumak için yapılan odanın maliyeti denklem (5.26) ile hesaplanmıştır. Denklemden, C tesisin toplam tasarım kapasitesini (n×G) kg/saat cinsinden göstermektedir.

$$OOM (\$) = 14600 \times C^{0.64} \quad (5.26)$$

Temas Tankı Maliyeti (TTM). Maliyet hesaplarında denklem (5.27) kullanılmıştır. Maliyete difüzörler arasındaki bağlantılar ve vanalar da dahildir. Burada V, temas tankının hacmini göstermektedir.

$$TTM (\$) = 8000 \times V^{0.48} \quad (5.27)$$

Pompa Maliyeti (PM) ve Terfi Merkezi (TM).Yukarıda sıralanan maliyetlerden ayrı olmak üzere, bazı durumlarda temas tankında meydana gelen yük kayıplarının telafi edilmesi için pompaj yapılması gerekebilir. Bu durumda yatırım maliyetlerine, Pompa Maliyetleri ile Terfi Merkezi de ilave edilmelidir. Eğimin yeterli olduğu arazilerde terfi söz konusu olmayabilir. Bundan dolayı bu çalışmada pompa yatırım ve işletme maliyetleri hesaplarda göz önüne alınmamıştır.

Toplam Yatırım Maliyeti (TYM). Yukarıda ayrı ayrı hesaplanan yatırım maliyetlerinin toplamı toplam yatırım maliyetini (TYM) vermektedir.

$$TYM (\$) = OJSM + OOM + TTM \quad (5.28)$$

Toplam maliyetin Yıllık Maliyete (YM) dönüştürülmesi hesabında 15 yıl geri ödeme (amortisman) ve dolar bazında %10 faiz düşünülmüştür. Buna göre ilk yatırım maliyetinin yıllık bazdaki tutarı denklem (5.29) ile hesaplanmıştır.

$$YM (\$/yıl) = k \times TYM \quad (5.29)$$

Burada k, 15 yıl geri ödeme ve %10 faiz hesabına göre ilk yatırım maliyetinin yıllık ödemelerinin bulunmasına ait sermaye ödeme faktörüdür ve 0.13147 olarak alınmıştır.

5.6.4.2 İşletme maliyetleri

Elektrik Tüketim Maliyeti (ETM). Bir ozonlama prosesinin en önemli işletme gideri elektrik tüketimidir. 1 kg ozon üretmek için 22-26.5 kW enerji tüketilmektedir (Langlais ve diğ.,1991; Rice ve diğ., 1981). Bu miktara, ozon jeneratörü, kompresör ve soğutucuların tükettikleri enerjiler de dahildir. Bu çalışmada hesaplamalar, 25 kW-saat/kg-ozon değeri esas alınarak yapılmıştır. Hesaplamalarda tesisin yılda 365 gün hizmet verdiği ve ozon jeneratörünün %85 kapasitede çalıştırıldığı kabul edilmiştir. Endüstriyel tesisler için, elektriğin kW-saati, Ekim 1999 tarihi itibarıyla 25,000 TL (~0.052 \$)'dir. Hesaplarda bu miktar emniyetli olarak 0.06 \$ alınmıştır.

Ozon üretiminden kaynaklanan yıllık elektrik tüketim maliyeti denklem (5.30)'den hesaplanmıştır.

$$ETM (\$/ yıl) = 24 \frac{saat}{gün} \times C \frac{kg}{saat} \times 365 \frac{gün}{yıl} \times 0.85 \times 25 \frac{kW \cdot saat}{g \cdot O_3} \times 0.06 \frac{\$}{kW \cdot saat} \quad (5.30)$$

Soğutma Suyu Maliyeti (SSM). 1 kg ozon üretimi için 2 m³ soğutma suyu gereklidir. Ancak buharlaşan su miktarı kadar suyun ilave edilmesi suretiyle soğutma suyunun tekrar kullanılması mümkündür. Dolayısıyla diğer birimlerin yanında ihmal edilecek küçüklükte olan soğutma suyu temini bu çalışmada hesaba katılmamıştır.

Bakım-Onarım Maliyeti (BOM). Yıllık bakım-onarım maliyeti olarak, ozon jeneratör sistemi maliyetinin %3-5'i alınmaktadır (Hyde and Walker, 1985). Büyük tesislerde oran küçük, küçük tesislerde oran yüksek alınmalıdır. Bu çalışmada bakım-onarım yıllık maliyeti ozon jeneratörü sistemi maliyetinin %4'ü alınmıştır.

$$BOM(\$/yıl) = 0.04 \times OJSM \quad (5.31)$$

Pompa İşletme Maliyeti (PİM). Daha önce de belirtildiği üzere ozonlama sonrası pompaj gerekirse hesaplara ilave edilmelidir. Temas tanklarındaki yük kaybı 0.8-1 m arasında olmaktadır. İşletme maliyetlerinin hesaplanmasında bu miktar 1 m olarak alınabilir.

Yıllık İşletme Maliyeti (YİM). Yıllık işletme maliyeti (YİM), yıllık elektrik tüketimi maliyeti (ETM) ile yıllık bakım-onarım masraflarından (BOM) oluşturmaktadır.

$$YİM (\$/yıl) = ETM + BOM \quad (5.32)$$

5.6.4.3 Birim arıtma maliyeti (BAM)

Birim arıtma maliyeti, yatırım maliyetinin bir yıla düşen kısmı ile yıllık işletme maliyeti toplamının, yıllık debiye bölünmesi ile elde edilmiştir.

$$BAM (\$/m^3) = [YM (\$/yıl) + YİM (\$/yıl)] / Q (m^3/yıl) \quad (5.33)$$

birim maliyet bedeli ordinatta olmak üzere çizdirilmiştir.

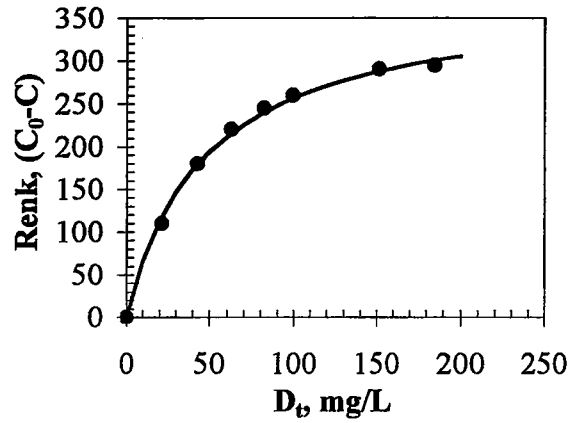
6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Tüketilen Ozon ve Renk Giderimi Arasındaki İlişki

Kinetik değerlendirmeler, organik madde veya rengin zamanla değişimine bağlı olarak yapılır ve bu değerlendirme, reaksiyon hızı ve süresi hakkında bilgi verir. Laboratuvar ortamında yapılan deneylerde, dizayn edilen reaktörün tipine ve ozonun suya transfer metoduna bağlı olarak, uygulanan ozonun bazen büyük bir kısmı reaksiyona girmeden reaktörü terk etmektedir. Ancak uygulamada, işletme maliyetleri yüksek olan ozonlama sistemlerinde bu tip büyük kaçakların olması istenmeyen bir durumdur. Çeşitli araştırmacılar, ozonun suya transferi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır (Lee ve diğ., 1999; Hsu ve Huang, 1997; Mariñas ve diğ., 1993). Bu çalışmalardan da anlaşılabacağı üzere reaksiyona giren ozon miktarı, pratikte uygulanacak ozon dozunun tespiti açısından önemlidir.

Bu çalışmanın en önemli bulgularından birisi tüketilen ozon ve renk giderimi arasındaki ilişkinin bir matematik modelle ifade edilmiş olmasıdır. Literatürde bu ve benzeri bir modele rastlanmamıştır. Bu model yardımı ile renk giderimi için gerekli stokiyometrik ozon dozu tespit edilebilmektedir. Ancak bu dozun ne kadar sürede atıksuya uygulanacağını belirlemek için kinetik değerlendirmelere ihtiyaç bulunmaktadır. Gerekli ozon dozunun ve ozonlama süresinin tespit edilmesi ile atıksuya birim zamanda verilecek ozon dozu bulunabilir. Bu çalışmada laboratuvar ortamında elde edilen deneysel veriler hem kinetik değerlendirmelere hem de tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanmıştır. Deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan tüketilen ozon-renk giderimi arasındaki ilişkiyi ifade eden model aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

Laboratuvar ortamında yapılan renk giderimi deneylerinden elde edilen veriler, tüketilen ozon dozu D_t apsiste (X), renk giderimi (C_0-C) ordinatta (Y) olacak şekilde çizilmiş ve genellikle Şekil 6.1'dekine benzer eğriler elde edilmiştir. Bu eğriler, Denklem (6.1)'deki gibi bir matematik bağıntı ile ifade edilmiştir.



Şekil 6.1 Tüketilen ozon miktarı ile giderilen renk arasındaki ilişki

$$C = C_0 - \frac{D_t}{m + nD_t} \quad (6.1)$$

Denklemdaki m ve n katsayılarının bulunabilmesi için eğri, bir doğruya dönüştürülmüştür. Bunun için $Y = D_s = D_t / (C_0 - C)$ (spesifik ozon dozu) ve $X = D_t$ (tüketilen ozon dozu) dönüşümleri uygulanmıştır. Bu dönüşümle elde edilen yeni değerler lineer ölçekli bir koordinat sisteminde yerleştirilmiş ve noktaları temsil eden en uygun doğru en küçük kareler metodu yardımıyla geçirilerek, m ve n katsayıları bulunmuştur.

Bu katsayılardan n , elde edilen doğrunun eğimini m ise doğrunun y eksenini kestiği noktayı göstermektedir. Birinci derece bir denklem $y = a + bx$ şeklinde gösterilirse, bu denklemin katsayıları, denklem (6.1)'de $m = a$ ve $n = b$ 'ye karşılık gelmektedir.

Denklem (6.1)'de görülen D_t , belli bir zaman zarfında ve belli bir hacimdeki atıksuda meydana gelen reaksiyonlarda tüketilen ozon dozunu göstermektedir ve denklem (6.2) ile hesaplanmıştır. Burada D_t , 3. bölümde de izah edildiği gibi çözünen ozon miktarının çok az olması sebebiyle, reaksiyona giren ozon miktarı ile çözünen ozon miktarının toplamı olarak alınmıştır.

$$D_t = Q_G \int_0^t \frac{[O_3]_{0(gaz)} - [O_3]_{gaz}}{V_L} dt \quad (6.2)$$

Denkleimde;

D_t :Tüketilen ozon dozu, mgO₃/L-atıksu

$[O_3]_{0(gaz)}$:Ozonatörden çıkan gaz akımındaki ozon konsantrasyonu, mgO₃/L-hava

$[O_3]_{(gaz)}$:Reaktörü terk eden gaz akımındaki ozon konsantrasyonu, mgO₃/L-hava

Q_G : Ozonatöre verilen besleme gazının debisi, L/dak

V_L :Reaktördeki numune hacmi, L

göstermektedir. Reaktöre uygulanan ozon dozu ise:

$$D_u = Q_G \int_0^t \frac{[O_3]_{0(gaz)} - [O_3]_{(gaz)}}{V_L} dt \quad (6.3)$$

denklemleri ile ifade edilmiştir. Burada D_u , atıksu/numune'ye belirli bir zaman zarfında uygulanan ozon dozunu mg/L olarak göstermektedir. Birim zamanda (örnek olarak bir dakikada) uygulanan ozon dozu birimi ise mg/L.dak olarak ifade edilmiştir. Bu çalışmanın bundan sonraki kısımlarındaki inceleme konularından birisi olan ozon dozunun renk giderimine etkisi kısmında, uygulanan ozon dozu notasyonu olarak D_u , mg/L.dak olarak kullanılacaktır.

pH'ya ve giriş organik madde konsantrasyonuna vb bağlı reaksiyonlarda, her bir parametrenin çalışılan değerleri için ayrı bir denklem elde edilmiş ve daha sonra m ve n, çalışılan parametrenin değerleri cinsinden ifade edilerek denklem (6.1) çalışılan parametreye bağlı olarak tek denklem haline getirilmiştir. Örnek olarak, m ve n katsayıları pH'ya karşı çizdirilerek pH'ya bağlı birer fonksiyon haline getirilip, genel denklemde yerine konulmuştur. Böylece denklem (6.1)'deki C, hem kullanılan ozonun hem de pH'nın bir fonksiyonu olarak tanımlanmıştır.

6.2 Yünlü Tekstil Endüstrisi Dengeleme Tankı Atıksularından Renk ve Organik Madde Giderimi

Yünlü tekstil endüstrisi dengeleme tankı atıksularında iki değişik zamanda alınan numunelerde ozonla oksidasyon ile renk ve organik madde giderimi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu atıksularda pH'nın ve ozon dozunun renk ve organik madde giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneylerde Renk, KOİ, BOİ₅, TOK ve pH parametreleri izlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda izlenen parametrelerden Renk, KOİ ve TOK'un ozonla oksidasyon ile değişimlerinin kinetik ifadeleri çıkarılmış, tüketilen ozon ile giderilen renk arasındaki ilişkinin model katsayıları bulunmuş ve renk giderimi için gerekli dozlar tespit edilmiştir. Deneylerde BOİ₅ parametresinin değişimi de ozon dozuna ve pH'ya bağlı olarak incelenmiştir.

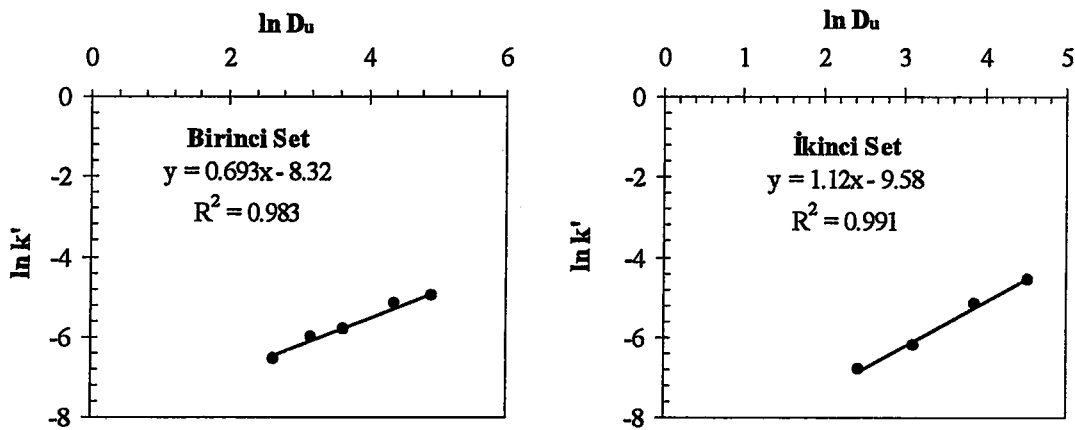
6.2.1 Uygulanan ozon dozunun renk ve organik madde giderimine etkisi

6.2.1.1 Renk giderimi için kinetik değerlendirme

Ozon dozunun renk giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi çalışmalarında dengeleme tankından farklı iki zamanda alınan atıksularda deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneylerde kullanılan atıksu özellikleri ile deney şartları tezin materyal ve metot kısmında Tablo 5.3, 5.4 ve 5.5'de verilmiştir.

Denklem (3.59) yardımıyla yapılan kinetik değerlendirmelerde rengin ozonlama sonucu zamanla olan değişiminin 2. dereceden bir kinetik hızla gerçekleştiği görülmüştür. Her iki set ozonla oksidasyonla renk giderimi deney sonuçlarının ikinci derece kinetiğine uygulanması Şekil A.1 ve A.2'de verilmiştir.

Kinetik hız sabitleri tespit edildikten sonra, kinetik hız sabitleri ile uygulanan ozon dozu arasında bir ilişki aranmış ve her bir ozon dozuna karşı gelen renk giderimi kinetik hız sabitlerinin ozon dozu ile logaritmik bir denklemle ifade edilebilen bir bağıntısının olduğu görülmüştür. Şekil 6.2, birinci ve ikinci set deneylerden elde edilen renk giderimi kinetik hız sabitlerinin ozon dozu ile olan ilişkisini göstermektedir.



Şekil 6.2 Kinetik hız sabitleri ile ozon dozu arasındaki ilişki

Her iki set için kinetik hız sabitleri ile ozon dozu arasındaki ilişkiyi gösteren denklemler denklem (6.4) ve (6.5)'de verilmiştir.

$$k' = e^{-8.32} D_u^{0.693} \text{ (Birinci Set)} \quad (6.4)$$

$$k' = e^{-9.58} D_u^{1.12} \text{ (İkinci Set)} \quad (6.5)$$

Deneysel verilerden hesaplanan kinetik hız sabitleri ile denklem (6.4) ve (6.5)'den yeniden hesaplanan kinetik katsayılar Tablo 6.1 ve 6.2'de, denklemlerden elde edilen hız sabitlerinin (Tablo 6.1 ve 6.2) 2. derece genel kinetik denklemde (denklem 3.60) yerine konulması ile elde edilen model sonuçları ile deney sonuçları da Şekil 6.3 ve 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.1 Birinci set ozon dozu deneyleri kinetik hız sabitleri

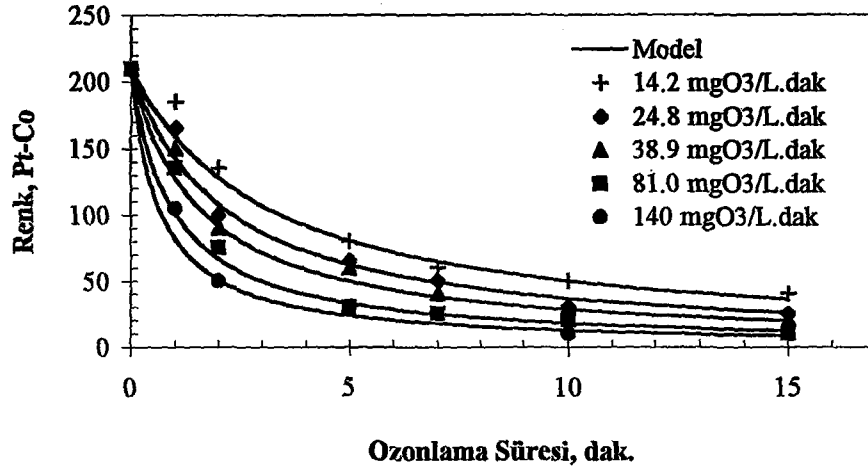
Ozon Dozu, D_u mgO ₃ /L.dak	Kinetik Hız Sabitleri k', dak^{-1}	
	Deney (Şekil A.1'den)	Model (Denklem 6.4'den)
14.2	1.45×10^{-3}	1.53×10^{-3}
24.8	2.44×10^{-3}	2.25×10^{-3}
38.9	2.92×10^{-3}	3.08×10^{-3}
81.0	5.67×10^{-3}	5.12×10^{-3}
140	6.94×10^{-3}	7.47×10^{-3}

Tablo 6.2 İkinci set ozon dozu deneyleri kinetik hız sabitleri

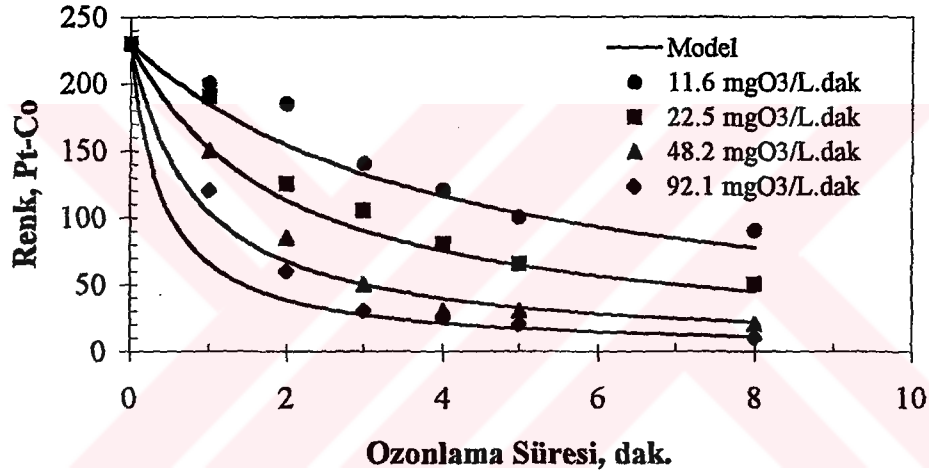
Ozon Dozu, D_u mgO ₃ /L.dak	Kinetik Hız Sabitleri k', dak^{-1}	
	Deney (Şekil A.2'den)	Model (Denklem 6.5'den)
11.6	1.13×10^{-3}	1.07×10^{-3}
22.5	1.99×10^{-3}	2.25×10^{-3}
48.2	5.80×10^{-3}	5.26×10^{-3}
92.1	1.05×10^{-2}	1.08×10^{-2}

Ozon dozunun ozonla oksidasyonla renk giderimine etkisi ile ilgili deney ve model sonuçları Ek A'da, Tablo A.1 ve Tablo A.2'de verilmiştir. Şekil 6.3, 6.4 ile Tablo A.1 ve A.2'den de görüldüğü gibi deney ve model sonuçları ilk iki dakikada elde edilen sonuçlar haricinde oldukça uyumludur.

Deney sonuçlarına göre, artan ozon dozlarıyla renk giderim hızı da artmıştır. Buna göre ozon dozunu artırarak reaksiyon süresini kısaltmak mümkündür. Yüksek ozon



Şekil 6.3 Birinci set ozon dozu deneyleri deney ve model sonuçları



Şekil 6.4 İkinci set ozon dozu deneyleri deney ve model sonuçları

dozlarında renk, estetik renk sınırı olarak kabul edebileceğimiz 100 Pt-Co biriminin altına 1-2 dakika gibi çok kısa sürelerde inmektedir ve aynı sürelerde renk giderim verimi %75'ler seviyesine kadar çıkmaktadır. Düşük ozon dozlarının uygulanması ile bu süre 4-5 dakika civarına çıkmaktadır. Örnek olarak, 140 mgO₃/L.dak'lık bir ozon dozunda, bir dakikalık bir reaksiyon sonucu renk 210 Pt-Co renk biriminden 105 Pt-Co birimine düşmekte, 14.2 mgO₃/L.dak'lık bir ozon dozunda ise beş dakikalık bir reaksiyonla renk 80 Pt-Co olmaktadır.

Şekil 6.3 ve 6.4'den de görüldüğü üzere ozonla oksidasyonla renk giderim hızı ilk 2-3 dakikada daha fazla olmuş, daha sonraki sürelerde bu oran azalarak devam etmiştir. Bu durum rengi oluşturan bileşiklerin parçalanıp ara ürünlere dönüştükten sonra rengi oluşturan bileşikler ile ozon kullanımında rekabete girdiğini göstermektedir.

Radikal tip reaksiyonların olmadığı durumlarda, ozon oldukça seçici davranır ve kolay oksitlenebilen bileşiklerle reaksiyona girer. O halde, başlangıçta rengi meydana getiren bileşikler ozon için daha kolay oksitlenebilenler olduğu halde, oksidasyonun ilerleyen kademelerinde atıksuda bulunan gerek diğer organikler, gerekse oluşan ara ürünler daha kolay ayrışabilir hale geldiklerinden rekabet meydana gelmektedir. Buna göre atıksuda rengi oluşturan ve kolay oksitlenebilen kısım azaldıkça renk giderim hızı da azalmaktadır.

140 mgO₃/L.dak gibi yüksek bir ozon dozunda bir dakikalık bir reaksiyona tabi tutulan benzer bir atıksu, 140 mg ozonun ancak 75-80 mg'lık kısmını tüketecek geri kalan kısım kullanılmadan ortamdan uzaklaşacaktır. Bu durum, renk giderimi için uygulanacak ozon dozunun belirlenmesinde ozon kullanım oranları açısından da bir değerlendirme yapmanın gerekliliğini ortaya koymaktadır. Laboratuvar deneyleri, ozon kullanım oranlarının ilk dakikadan itibaren düştüğünü göstermektedir (Tablo A.3 ve A.4). Yüksek ozon dozlarında ilk dakikada bile %60'larda olan ozon kullanım oranı, daha sonraki dakikalarda %20'lere kadar düşmektedir. Halbuki düşük ozon dozlarında ilk dakikalarda %100 olan kullanım oranı ilerleyen reaksiyon kademelerinde %93'e kadar düşmüştür. Bu da bize efektif ozon kullanımının düşük ozon dozlamalarında meydana geldiğini göstermektedir.

Efektif ozon kullanım oranının %80'in altına düşmesi, uygulanan ozon dozunun fazla olduğunun bir göstergesidir ve uygulama açısından ekonomik değildir. Her iki set deney sonuçları da göstermiştir ki 25 mgO₃/L.dak ve daha düşük dozlar ozon kullanımı açısından daha uygun olmaktadır.

Ozon dozunun artırılması ile gözlenen reaksiyon hızı katsayılarının artışı çift film teorisi ile izah edilebilir. Bu teoriye göre ozonla organik maddelerin oksidasyonları sıvı fazda ve çözünmüş ozonun eşliğinde olmaktadır ve ozon dozunun artırılması gaz fazdan sıvı faza olan kütle transferini artırmaktadır. Bu suretle suda çözünen ozon konsantrasyonu artmakta bu da gözlenen reaksiyon hızı katsayılarının değerini artırmaktadır.

Literatürde dengeleme tankından alınan numuneler üzerinde yapılan benzeri bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak sentetik numuneler ve membrandan çıkan konsantre akımında ozon dozunun etkisinin incelendiği bilgiler mevcuttur ve bu bilgiler bu çalışmada elde edilen sonuçlara uyumluluk göstermektedir. Nitekim Wu

ve diğ. (1998), membranın konsantre akımı üzerinde yaptıkları renk giderimi çalışmalarında ozon dozu ile gözlenen kinetik hız sabitleri arasında bu çalışmada elde edildiği gibi logaritmik değil lineer artan bir ilişki bulmuşlardır. Teramoto ve diğ. (1981) ise naftol sarısı ile yaptıkları deneylerde artan ozon dozu ile reaksiyon hızı katsayılarının arttığını ifade etmişler ancak ozon dozu ile reaksiyon hızı katsayısı arasında herhangi bir korelasyon kurmamışlardır.

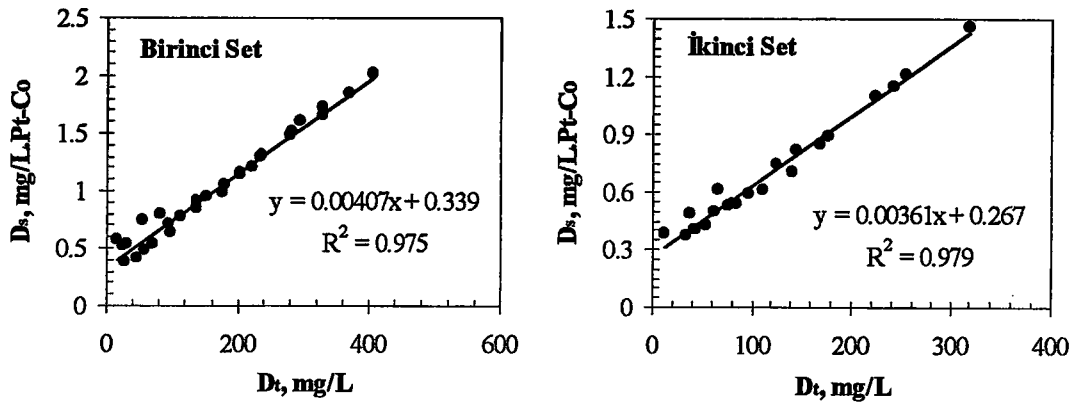
6.2.1.2 Renk giderimi deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması

Laboratuarda yapılan deneylerde, oksidasyonda kullanılan ozon miktarları da tespit edilmiştir (Tablo A.3 ve A.4). Bilhassa yüksek ozon dozu ile çalışıldığında, uygulanan ozonun büyük bir kısmının reaksiyona girmeden reaktörü terk ettiği görülmüştür. Optimum ozon dozunun tespit edilmesinde, ozon kullanım oranı da büyük önem taşımaktadır. İşletme maliyetleri yüksek bir proses olan ozonun, kullanılmayan kısmının yüksek olması istenmeyen bir durumdur ve gereksiz olarak ozonator kapasitesinin artmasına sebep olmaktadır. Gerçek boyutlu ozon uygulamalarında, ozon-atıksu temas tankı yüksekliği 4-5 m arasında yapılmakta ve bu suretle maksimum temas boyu ve ozon kullanım sağlanmaktadır. Bu durum dikkate alınarak, reaksiyon süresine bağlı olarak çıkarılan kinetik ifadelerden farklı olarak, kullanılan ozon miktarı ile rengin değişimi incelenmiş ve deney sonuçları, 6.1 konu başlığı altında verilen tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanmıştır.

Şekil 6.5, birinci ve ikinci set deney sonuçlarının, renk giderimi ile kullanılan ozon miktarı arasında kurulan matematik bağıntıya uygunluğunu göstermektedir. Şekilde D_t tüketilen ozon dozunu (mg/L), $D_t/(C_0-C)$ ise spesifik ozon dozunu (giderilen birim renk başına tüketilen ozon dozu) göstermektedir. Spesifik ozon dozunun uygulanan ozon dozundan bağımsız olduğu görülerek, deneysel veriler uygulanan ozon dozuna göre tasnif edilmeden modele uygulanmıştır (Şekil 6.5). Buna göre birinci ve ikinci set model denklemleri denklem (6.6) ve (6.7)'de verilmiştir.

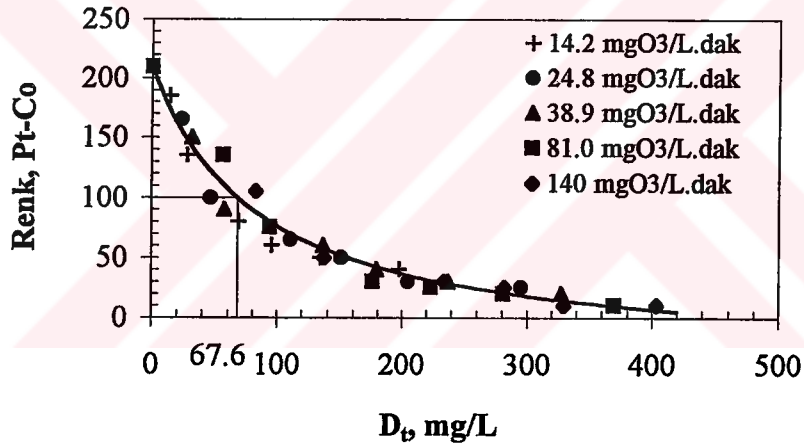
$$C = C_0 - \frac{D_t}{0.339 + 0.00407 D_t} \quad (\text{Birinci Set}) \quad (6.6)$$

$$C = C_0 - \frac{D_t}{0.267 + 0.00361 D_t} \quad (\text{İkinci Set}) \quad (6.7)$$

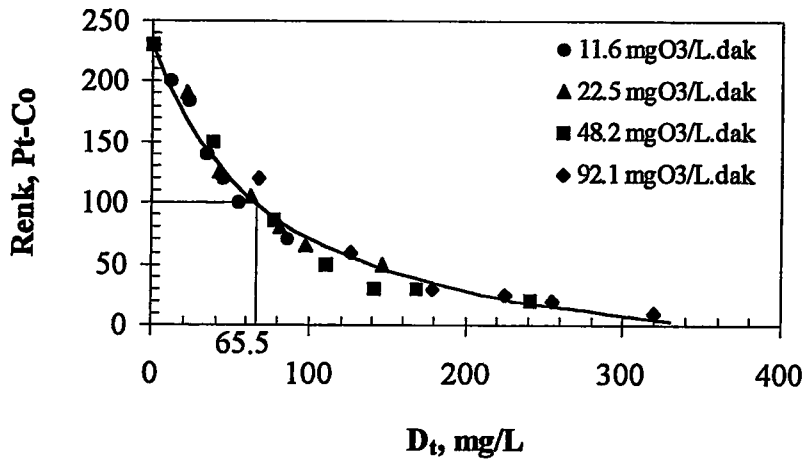


Şekil 6.5 Deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması

Tüketilen ozon dozuna göre deneysel veriler ile model verileri Şekil 6.6 ve 6.7’de görülmektedir. Şekil 6.6 ve 6.7’deki sürekli çizgiler, tüketilen ozon dozu ile renk giderimi arasındaki ilişkiyi temsil etmektedir.



Şekil 6.6 Birinci set tüketilen ozon-renk giderimi ilişkisi



Şekil 6.7 İkinci set tüketilen ozon-renk giderimi ilişkisi

Reaksiyonda tüketilen ozon dozu ile renk giderimi arasında stokiyometrik bir oran tespit edilmiştir. Buna göre renk giderimi, tüketilen ozon dozunun bir fonksiyonu olarak değişmektedir.

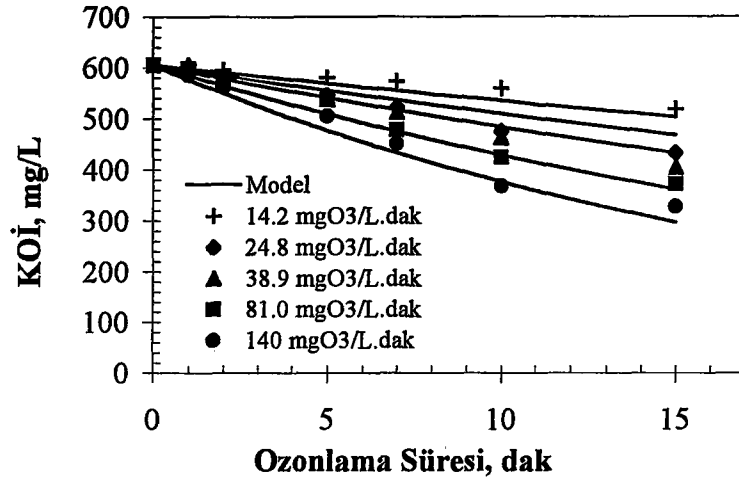
Her iki set için elde edilen denklemden hesaplanan ve rengin 100 Pt-Co birimine indirilmesi için gereken stokiyometrik ozon dozu Şekil (6.6) ve (6.7)'de de görüldüğü gibi birbirine oldukça yakındır ve 65-70 mg/L arasında kalmaktadır. Eğer renk 50 Pt-Co birimine düşürülmek istenirse, 135-160 mg/L arasında bir ozon dozu gerekmektedir. Bu değerler, istenilen renk birimi sıfıra yaklaştıkça büyük miktarlara ulaşmaktadır.

Bu model yardımıyla bulunan ozon dozunun belli bir sürede uygulanması gerekmektedir. Gerekli süre ise ancak kinetik denklemler yardımıyla bulunabilir. Düşük ozon dozlarının ozon kullanımı açısından daha uygun olduğu yukarıda belirtilmişti. Buna göre renk giderimi için uygulama ozon dozu 11.6 mg/L.dak seçilirse (8 dakikada % 92.4 ozon kullanım oranı), rengin 100 Pt-Co birimine düşmesi için gerekli süre denklem (6.5)'in (3.60)'da yerine konulması ile 5.3 dakika bulunur. İkinci set için bulunan gerekli ozon dozu, bu süreye bölünürse 12.4 mg/L.dak'lık bir ozon dozu bulunur. Bu değer stokiyometrik olup ozon kayıpları dahil değildir. Kabul edilebilir ozon kayıpları %20 olarak alınırsa, uygulama ozon dozu (D_u) 15.5 mg/L.dak olarak bulunabilir.

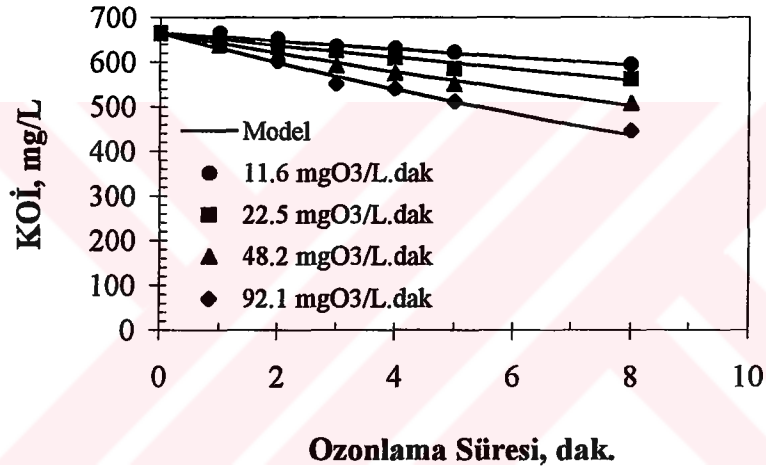
6.2.1.3 Ozonla oksidasyonla KOİ, TOK ve BOİ₅'in değişimi ve bu değişime ozon dozunun etkisi

Deneylerde izlenen diğer parametreler, KOİ, BOİ₅ ve TOK'tur. Bu parametrelerden KOİ ve TOK için kinetik değerlendirme yapılmış ve reaksiyonların psedö birinci-derece kinetiğine uyduğu görülmüştür. BOİ₅ düzenli bir azalma veya artma eğilimi göstermemiş bir miktar azalıp sonra arttığı veya önce artıp sonra azaldığı görüldüğünden sadece deney sonuçları değerlendirmeye tabi tutulmuştur.

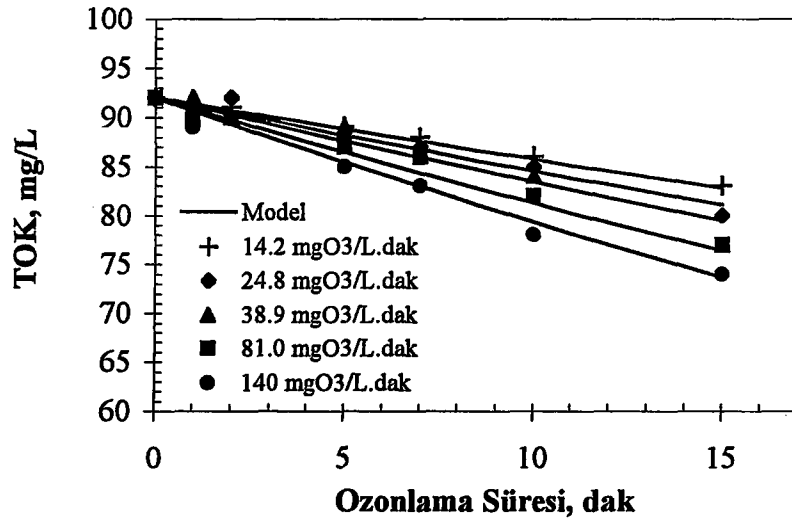
Şekil 6.8 ve 6.9'da ozonla oksidasyonla KOİ'nin değişiminin deneysel sonuçları ile kinetik model sonuçları verilmiştir. Kinetik model parametrelerinin bulunması ile model sonuçları Ek A'da Şekil A.3, A.4, A.5 ile Tablo A.5, A.6 ve A.7'de verilmiştir.



Şekil 6.8 Birinci set KOİ giderimi, deney ve kinetik model sonuçları

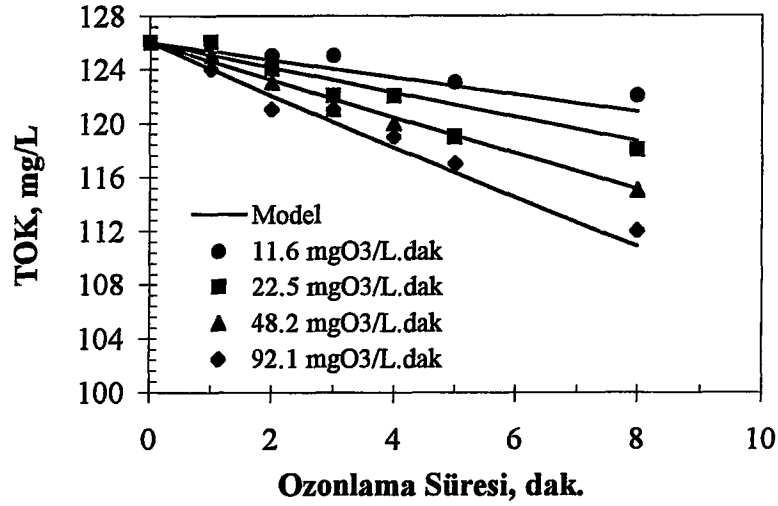


Şekil 6.9 İkinci set KOİ giderimi, deney ve kinetik model sonuçları



Şekil 6.10 Birinci set TOK giderimi, deney ve kinetik model sonuçları

Şekil 6.10 ve 6.11’de ozonla oksidasyonla TOK’un değişiminin deneysel sonuçları ile kinetik model sonuçları verilmiştir. Kinetik model parametrelerinin bulunması ile model sonuçları, Şekil A.6, A.7, A.8 ile Tablo A.8, A.9 ve A.10’da verilmiştir.



Şekil 6.11 İkinci set TOK giderimi, deney ve kinetik model sonuçları

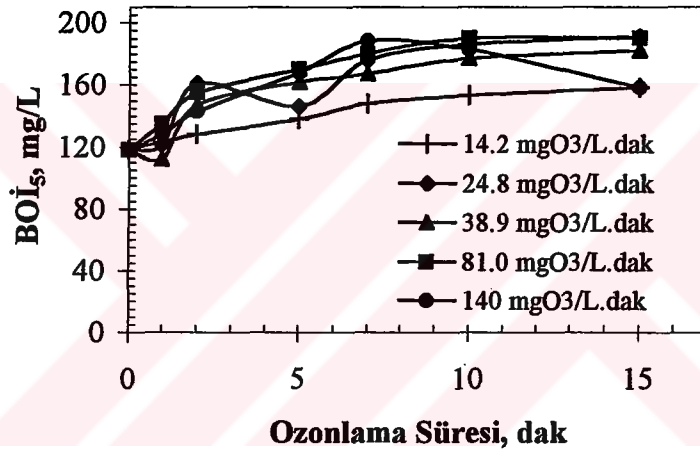
Ozonla oksidasyonla KOİ ve TOK gideriminde ozon dozunun etkisi, renk giderimi ile ilgili elde edilen sonuçlara benzer şekildedir. Her iki parametrenin her bir ozon dozuna karşılık gelen gözlenen reaksiyon hızı katsayıları ile ozon dozu arasında logaritmik bir bağıntı bulunmuştur. Buna göre kinetik hız sabitleri artan ozon dozları artmaktadır. Bu durum renk giderimi ile ilgili kısımda da ifade edildiği gibi ozon dozunun artırılması gaz fazdan sıvı faza olan kütle transferini artırmakta bu suretle suda çözünen ozon konsantrasyonu artarak gözlenen reaksiyon hızı katsayılarının değerinin yani KOİ ve TOK giderim verimlerinin artmasına sebep olmaktadır.

Renk gideriminde görülen yüksek verim, KOİ ve TOK için söz konusu olmamıştır. Deneylerde KOİ ve TOK giderime verimleri de artan ozon dozlarıyla artış göstermiştir, ancak en yüksek ozon dozunda bile KOİ’de %46, TOK’da ise %20 civarında bir giderme verimi gerçekleşmiştir (Tablo A.6, A.7, A.9 ve A10). Ozonla oksidasyon ile KOİ’de TOK’tan daha fazla giderme veriminin elde edilmesi beklenen bir durum değildir. Ancak literatürde hem tekstil hem de başka atıksularla yapılan deneylerde de benzer sonuçlar bulunmuş ancak bu çalışmalarda da bu olayın sebebi izah edilmemiştir (Netzer ve Miyamoto, 1975; Anderseon ve diğ., 1984; Huang ve diğ., 1993; Huang ve diğ., 1994; Gähr ve diğ., 1994; Kanzelmeyer ve Adams, 1996; Beltrán ve diğ., 1997; Krull ve diğ., 1998; Sarasa ve diğ., 1998). Bu çalışmalarda TOK değerinde ya hiç değişme gözlenmediği ya da KOİ’ye göre daha

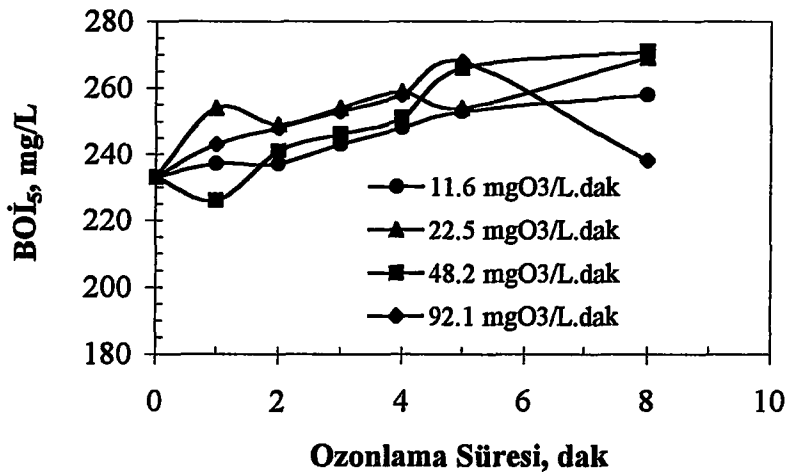
az bir giderim meydana geldiği belirtilmiştir. Bu itibarla bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur.

Ozonla oksidasyonla KOİ ve TOK'da meydana gelen düşük giderme verimleri bize ozonlama prosesinin tek başına TOK ve KOİ gideriminde çok fazla etkili olmadığını göstermektedir.

Ozonla oksidasyon sırasında, biyolojik arıtılabilirliğin bir ölçüsü olarak BOİ₅ izlenmiştir. Her iki set deneylerde de BOİ₅ artış eğilimi göstermiştir (Şekil 6.12 ve 6.13). BOİ₅/KOİ oranları da bu artışı doğrulamaktadır (Şekil 6.14 ve 6.15). Bu durum ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliği bir miktar artırdığının bir göstergesi olarak düşünülmüştür.

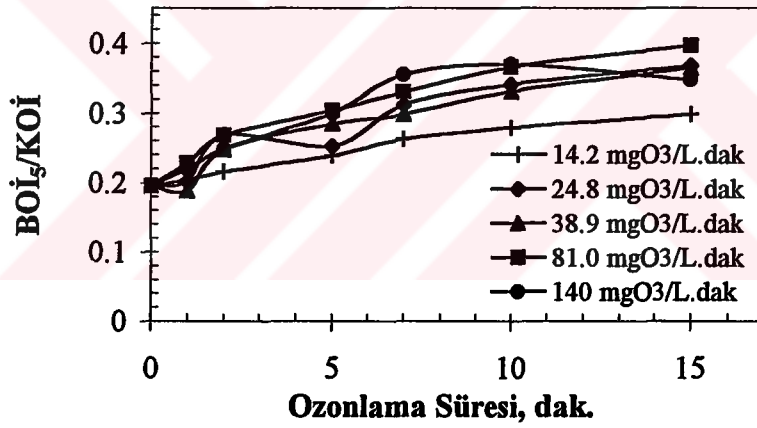


Şekil 6.12 BOİ₅'in ozonla oksidasyon sonucu değişimi (Birinci Set)

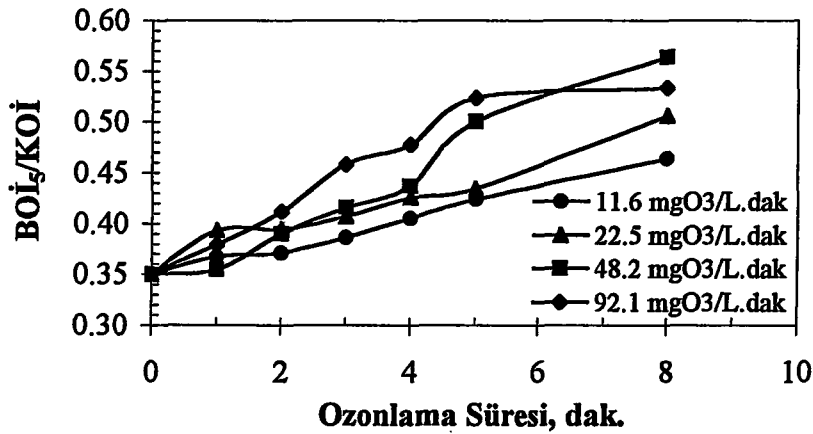


Şekil 6.13 BOİ₅'in oksidasyon sonucu değişimi (İkinci Set)

BOİ₅'teki artışın çok fazla olmaması biyolojik olarak ayrışabilen bileşiklerin ozon tarafından da kolayca oksitlenebildiğini, oksidasyonun son kademelerinde artışın yavaşlaması ise gerek biyolojik olarak ayrışabilen, gerekse ayrışamayan bileşiklerin oksidasyon ürünlerinin büyük bir kısmının hala biyolojik olarak indirgenebilen bileşiklerden oluştuğunu göstermektedir. Yüksek ozon dozlarında oksidasyonun en son kademesinde BOİ₅'te görülen azalma oksidasyonun ilk kademelerinde meydana gelen biyolojik olarak indirgenebilir bileşiklerin tekrar ozon tarafından oksitlendiğini göstermektedir. Gerek ozonla oksidasyonun ilk kademelerinde meydana gelen BOİ₅'teki artış gerekse son kademelerde görülen azalma literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Anderson ve diğ., 1984; Watt ve diğ., 1985; Takahashi ve diğ., 1994; Lopez ve diğ., 1995; Esplugas ve diğ., 1996; Liakou ve diğ., 1997a; Liakou ve diğ., 1997b; Oeller ve diğ., 1997; Möbius ve Tolle, 1997; Lopez ve diğ., 1998; Sevimli ve diğ., 1999). Her iki set için BOİ₅ ve BOİ₅/KOİ oranlarının rakamsal değerleri Ek A'da Tablo A.11, A.12, A.13 ve A.14'de verilmiştir.



Şekil 6.14 Ozonla oksidasyonla BOİ₅/KOİ oranının değişimi (Birinci Set)



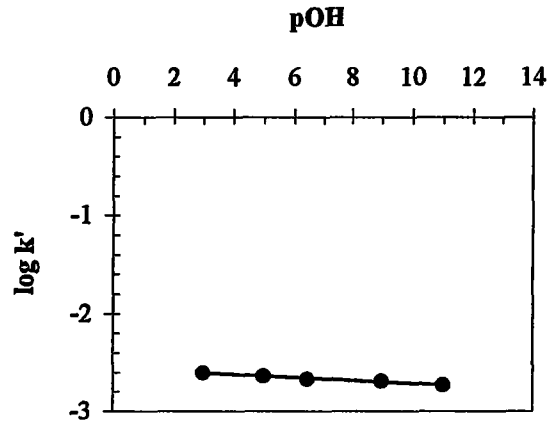
Şekil 6.15 Ozonla oksidasyonla BOİ₅/KOİ oranının değişimi (İkinci Set)

6.2.2 Dengeleme tankı atıksularından ozonla oksidasyonla renk gideriminde pH'nın etkisi

6.2.2.1 Renk giderimi için kinetik değerlendirme

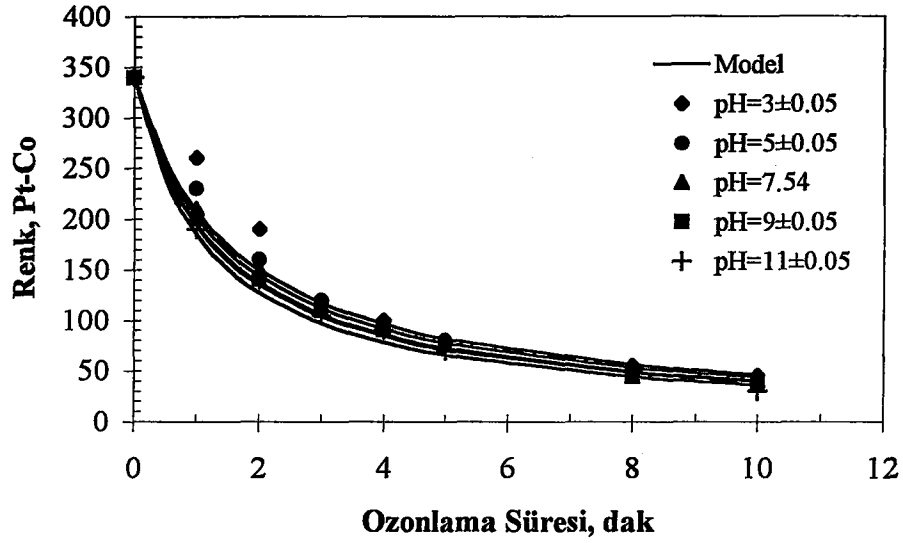
pH'nın oksidasyon üzerindeki etkilerinin belirlenmesi çalışmalarında iki farklı zamanda alınan atıksularda deney yapılmıştır. Birinci sette pH, 3, 5, 7.54 (orijinal pH), 9 ve 11'de, ikinci sette 2.5, 6, 8.5 ve 10'da çalışılmıştır. Deneysel çalışma şartları tezin materyal ve metot kısmında verilmiştir.

Ozon dozu deneylerinde olduğu gibi ozonla oksidasyonla renk gideriminde pH'nın etkisinin araştırılması deneylerinde de renk ikinci dereceden bir değişim göstermiştir. Birinci set deneylerde, aynı süre ve aynı ozon dozunda pH arttıkça gözlenen renk giderim hızı katsayısının da arttığı görülmüştür. Birinci set deney sonuçlarına göre renk giderimi reaksiyon hızı katsayıları ile OH^- konsantrasyonu arasında logaritmik bir ilişki bulunmuştur. Şekil 6.16'da birinci set pH deneylerinin reaksiyon hızı katsayılarının pOH 'a karşı çizdirilmesi ile elde edilen doğru ve korelasyon katsayısı görülmektedir. OH^- ve reaksiyon hızı katsayıları arasındaki ilişki denklem (6.8) ile ifade edilmiştir. Bu denklemden yeniden üretilen model reaksiyon hızı katsayılarına göre renk değerleri yeniden elde edilmiştir. Şekil 6.18'de deneysel sonuçlar ile denklem (6.8)'in 2. derece genel kinetik denklemde (denklem 3.60) yerine konulması ile elde edilen model sonuçları ile deney sonuçları verilmiştir. Birinci set deneylere ait kinetik hız katsayıların bulunması, gözlenen ve denklem 6.8'den elde edilen model reaksiyon hızı katsayıları ile deney ve model sonuçları Ek B'de Şekil B.1, Tablo B.1 ve Tablo B.2'de verilmiştir.



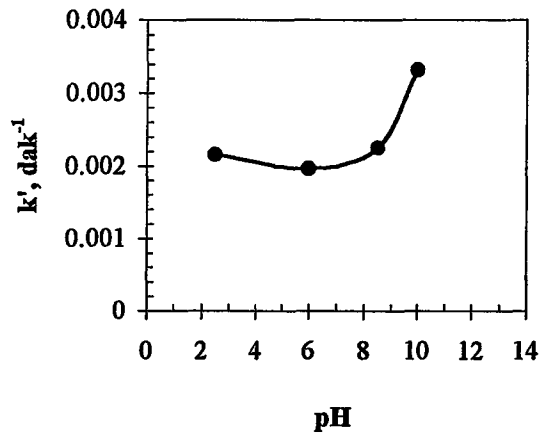
Şekil 6.17 Reaksiyon hızı katsayıları ve pH arasındaki ilişki

$$k' = 10^{-2.57}[\text{OH}]^{0.015} \quad (6.8)$$

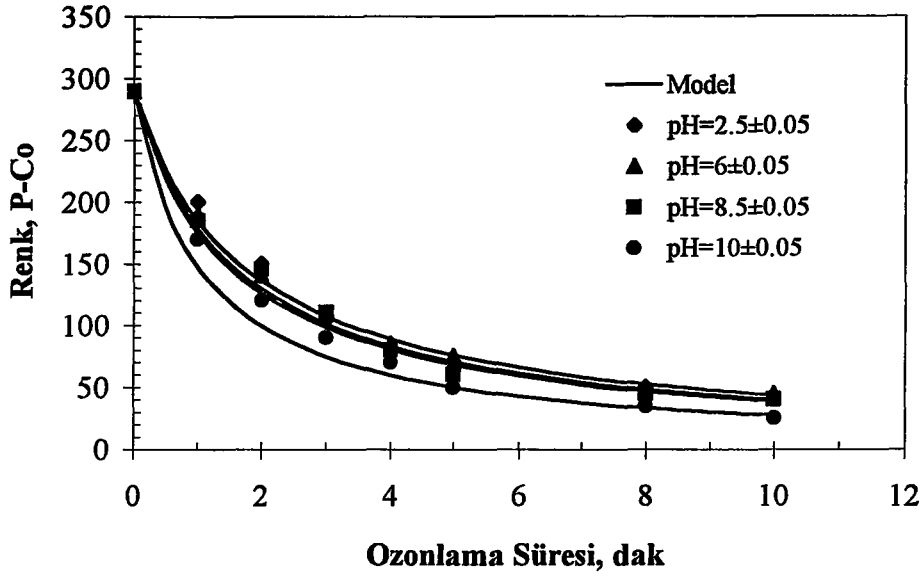


Şekil 6.18 Renk gideriminde pH etkisi, deney ve model sonuçları (Birinci Set)

İkinci set deney sonuçlarının kinetik değerdendirmesi yapılmış ancak pH ile kinetik hız arasında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır. İkinci set deneylerde reaksiyon hızı katsayılarında pH 2.5-8.5 arasında anlamlı bir fark olmazken, pH 10'da artış gözlenmiştir. Şekil 6.19 reaksiyon hızı katsayılarının pH ile değışimini göstermektedir. Şekil 6.20'de görülen sürekli çizgiler model verileri olup, denklem (3.60)'da deneysel verilerden elde edilen reaksiyon hızı katsayıları aynen konularak elde edilmiştir. İkinci set deneylerin kinetik katsayılarının bulunması ile deney ve model sonuçları Ek B'de Şekil B.2, Tablo B.4 ve Tablo B.5'te verilmiştir.



Şekil 6.19 Reaksiyon hızı katsayısı ile pH arasındaki ilişki (İkinci Set)



Şekil 6.20 Renk gideriminde pH etkisi, deney ve model sonuçları (İkinci Set)

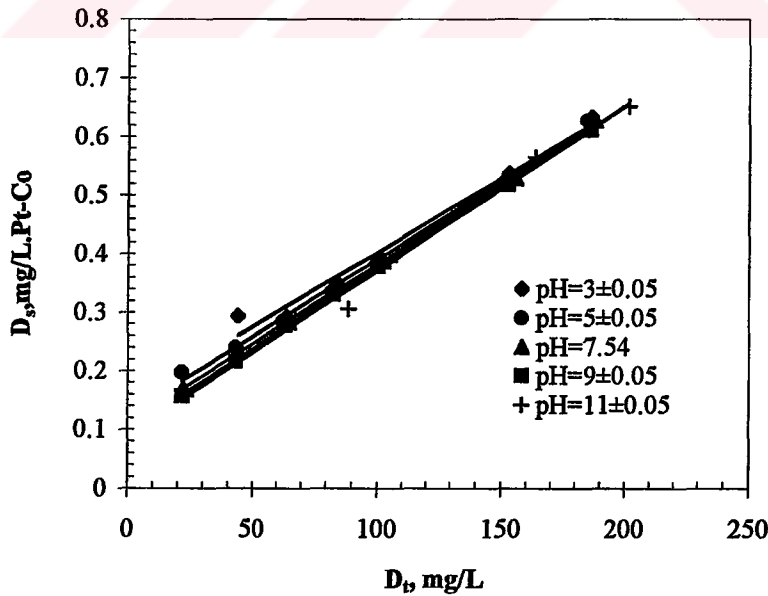
Şekil 6.18 ve 6.20'den de görüldüğü gibi pH'ya bağlı renk değerleri birbirlerine oldukça yakındır ve fark reaksiyonun ilerleyen kademelerinde daha da azalmıştır. Birinci set deneylerde 10 dakikalık bir ozonlama sonucu pH'sı 3 olan atıksuyun renginde %87'lik bir renk giderimi olurken pH'sı 11 olan atıksudaki renk giderimi %91 olmuştur. İkinci set deneylerde ise pH= 2.5 ve 8.5 için verimler %86, pH=6.5 için %84.5 ve pH=10 için verim %91.5 olmuştur. Görüldüğü üzere düşük ve yüksek verimler arasındaki fark %5 mertebelerindedir. Daha kısa süreli ozonlama reaksiyonlarında bu fark daha da az olacağından renk gideriminde pH'nın giderme verime çok fazla bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Literatürde pH'nın yüksek değerlerinde hidroksil radikali (OH[•]) oluşumunun meydana gelebileceği ve hidroksil radikalının moleküler ozondan daha aktif olduğu için giderme veriminin de artacağı yönünde bilgiler mevcuttur (Gähr ve diğ., 1994; Koyuncu ve Afşar, 1996). Ancak laboratuarda gerçekleştirilen pH'ya bağlı deneylerde, düşük pH'ya sahip atıksular ile yüksek pH'lı atıksuların oksidasyonunda radikal tip bir reaksiyonun varlığını güçlendirecek ölçüde bir fark meydana gelmemiştir. Nitekim bütün literatür bilgileri pH'nın artışıyla oksidasyon hızının arttığı yönünde değildir. pH'nın reaksiyonları anlamlı derecede etkilemediği veya etkisinin sınırlı olduğu (Gould ve Groff, 1987; Teremato ve diğ., 1981; Ölmez, 1999) ya da düşük pH'larda verimin daha iyi olduğu (Carrière ve diğ., 1993; Snider ve Porter, 1974a, 1974b; Green ve Sokol, 1985; Sevimli ve diğ., 2000) gibi bilgilere de

rastlamak mümkündür. Ancak ozonla oksidasyona pH'nın etkisi atıksuyun alkalinitesine bağlı olarak da değişebilmektedir. Yüksek alkalinite ve pH'ya sahip atıksularda meydana gelen hidroksil radikalleri bikarbonat iyonları ile reaksiyona girerek karbonat radikallerine dönüşmekte (Glaze ve Kang, 1989) ve meydana gelen bu radikalın organik maddelerle olan reaksiyon hızı çok düşük olduğundan, düşük pH giderim açısından daha iyi olmaktadır (Sevimli ve diğ., 2000).

6.2.2.2 Renk giderimi deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması

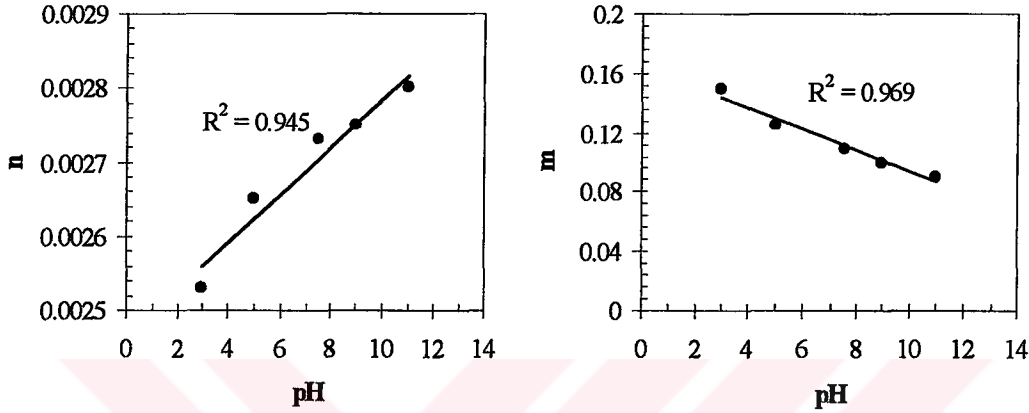
Deneysel verilerin değerlendirilmesi çalışmalarında birinci set deneyler için her pH değeri için tüketilen ozon dozu ile renk giderimi arasındaki ilişkiler de incelenmiştir. Renk giderimi ile reaksiyonlarda tüketilen ozon miktarı arasındaki matematiksel bağıntıda (Denklem 6.1) görülen m ve n değerleri, her bir pH değeri için ayrı ayrı bulunmuştur (Şekil 6.21, Tablo 6.3). Her bir pH değeri için bulunan bu parametrelerle pH arasındaki ilişkiler de araştırılmış ve model parametrelerinin (m ve n) pH ile değişiminin anlamlı olduğu görülerek pH'ya bağlı olarak genel bir denklem elde edilmiştir. m ve n parametrelerinin pH ile olan ilişkileri Şekil 6.22'de ve bu katsayıların pH'ya bağlı ifadeleri denklem (6.9) ve (6.10)'da verilmiştir.



Şekil 6.21 Model katsayılarının (m ve n) bulunması

Tablo 6.3 Model parametreleri ve korelasyon katsayıları

pH	m	n	R ²
3	0.149	0.00253	0.980
5	0.125	0.00265	0.997
7.54	0.109	0.00273	0.999
9	0.0991	0.00275	0.999
11	0.0905	0.00280	0.992

**Şekil 6.22** m ve n'in pH ile olan ilişkisi

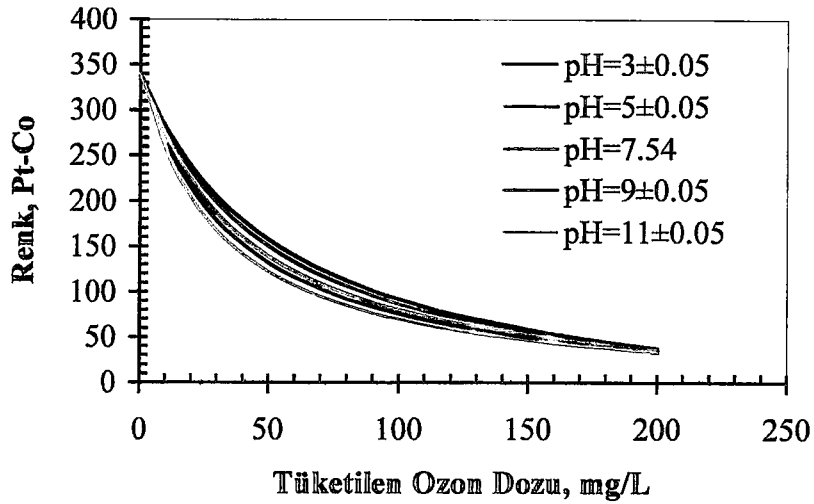
$$m = -7.15 \times 10^{-3} \times \text{pH} + 0.165 \quad (6.9)$$

$$n = 3.23 \times 10^{-5} \times \text{pH} + 2.46 \times 10^{-2} \quad (6.10)$$

Bu iki denklem, denklem (6.1)'de yerine konulursa;

$$C = C_0 \frac{D_t}{0.165 + (3.23 \times 10^{-5} \times D_t - 7.15 \times 10^{-3}) \times \text{pH} + 2.46 \times 10^{-2} D_t} \quad (6.11)$$

denklemini elde edilir. Bu denkleme göre hesaplanan model verileri Şekil 6.23'te verilmiştir. Denklem (6.8)'ten elde edilen kinetik katsayılar denklem (3.60)'ta yerine konularak rengin 100 Pt-Co'ya düşmesi için her pH değerine karşılık gelen gerekli ozonlama süreleri ve denklem (6.11)'den elde edilen stokiyometrik ozon dozları Tablo 6.4'de verilmiştir. Buna göre birim zamanda atıksuya verilmesi gerekli ozon dozu 24 mg/L.dak'dır. %20 ozon kaybının olacağı düşünülür ve bu değere ilave edilirse atıksuya uygulanması gereken ozon dozu 30 mg/L.dak olmaktadır.



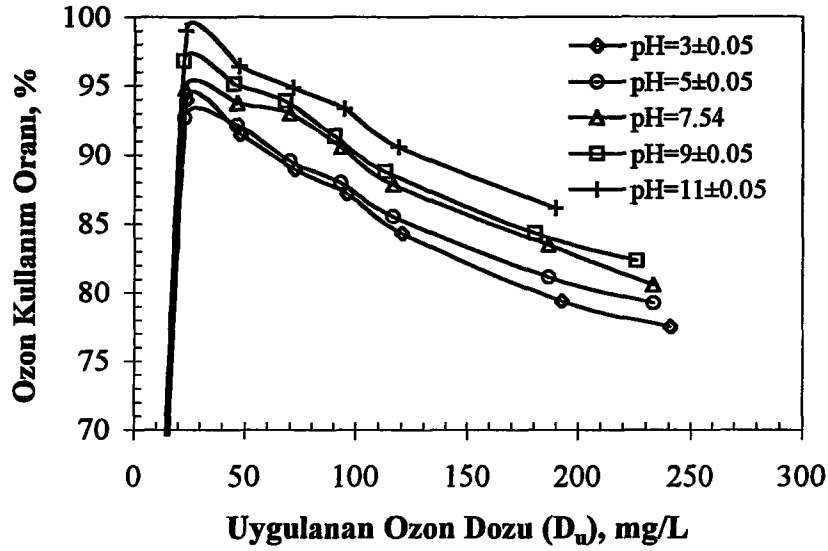
Şekil 6.23 Tüketilen ozon miktarı ile renk değişiminde pH'nın etkisi

Tablo 6.4 Rengi 100 Pt-Co birimine düşürmek için gerekli ozon dozları

	pH=3±0.05	pH=5±0.05	pH=7.54	pH=9±0.05	pH=11±0.05
Gerekli Ozon Dozu, mg/L	91.4	85.6	77.7	72.7	65.3
Gerekli Ozonlama Süresi, dak	3.8	3.6	3.3	3.0	2.8

Süreye ve verime bağlı olarak, pH'nın oksidasyon hızına çok fazla bir etkisi olmamakta, ancak aynı atıksuyu aynı renk birimine indirmek için asidik ortamlarda daha fazla ozonun tüketilmesi gereği ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.24). Ayrıca pH arttıkça gerekli oksidasyon süreleri azalmakta bu da reaktör hacminin daha küçük olmasını sağlamaktadır. Gerçek tüketim değerleri ile modelden elde edilen değerler arasında maksimum 7-8 mg/L'lik farklar meydana gelmiştir. Bu farklar göz önüne alınsa bile pH'nın ozon tüketimini anlamlı derecede etkilediğini söylemek mümkündür. Buna göre, renk gideriminin bazik ortamlarda yapılması, daha düşük ozon tüketimi ile daha yüksek renk giderim verimi sağlamaktadır.

Bazik ortamlarda ozon tüketiminin fazla olması (Şekil 6.24) ancak moleküler ozon reaksiyonlarının yanında radikal tip reaksiyonların da varlığı ile izah edilebilir. Ancak göz önünde tutulması gereken önemli bir husus da atıksuyun alkalinitesidir. Alkalinitenin yüksek olması, bazik ortamlarda oluşan hidroksil radikalının bikarbonatla reaksiyona girerek karbonat veya bikarbonat radikaline dönüşmesine sebep olabilir. Bikarbonat radikalının oksidasyon potansiyeli çok düşük olduğundan organik maddelerle hemen hiç reaksiyona girmez ve tekrar bozularak hidroksil radikali ile reaksiyona girer. Böyle bir durumda hem fazla ozon tüketilmiş, hem de daha az verim elde edilmiş olur.



Şekil 6.24 pH'nın ozon tüketimine etkisi (Birinci set)

6.3 Yünlü Tekstil Endüstrisi Boyama Artığı Atıksularından Renk Giderimi

Boyama artığı atıksuları olarak, yünlü tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan 1:1 ve 1:2 metal kompleks boyalarla hazırlanan boya banyolarının elyafa uygulanması yapıldıktan sonra arta kalan ve atılan kısmı kullanılmıştır. Boya banyosu bileşenleri ile oksidasyon şartları 5. bölümde verilmiştir. Kaynak bazında alınan bu numunelerde renk giderimine ozon dozunun ve pH'nın etkisi incelenmiştir.

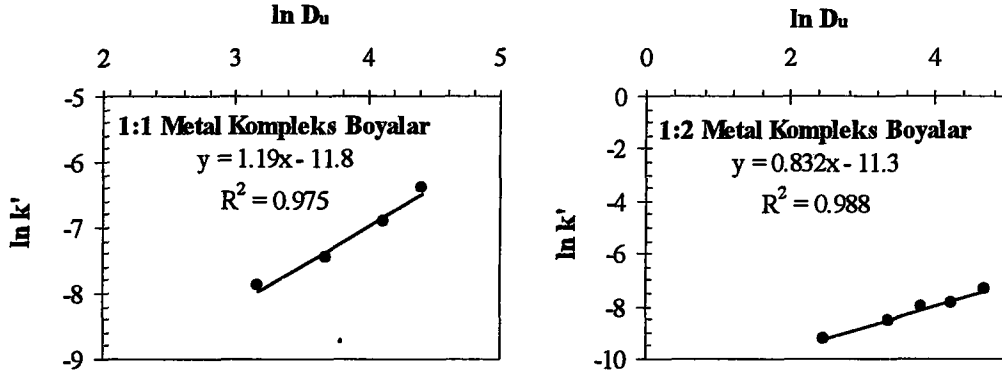
6.3.1 Uygulanan Ozon Dozunun renk giderimine etkisi

6.3.1.1 Kinetik değerlendirme

Her iki boya banyosu artığı atıksularında da ozonla oksidasyonla renk giderimi 2. dereceden bir değişim göstermiştir. Deney sonuçlarına göre, 1:1 metal kompleks boyaların oksidasyon hızı, 1:2 metal kompleks boyalara oranla daha fazla ve reaksiyon süresi daha kısa bulunmuştur. Her iki atıksuda da artan ozon dozlarıyla (uygulanan) renk giderimi için bulunan kinetik hızı sabitleri artmış ve kinetik hız sabitleri ile uygulanan ozon dozları arasında logaritmik bir bağıntı bulunmuştur.

Her iki tür atıksuda yapılan renk giderimi deneylerinden elde edilen kinetik hız sabitlerinin uygulanan ozon dozları ile olan ilişkileri Şekil 6.25'te, denklemleri ise (6.12) ve (6.13)'de verilmiştir. Deneysel verilerden bulunan kinetik hız sabitleri (Şekil C.1 ve C.2) ile denklem (6.12) ve (6.13)'den yeniden hesaplanan kinetik

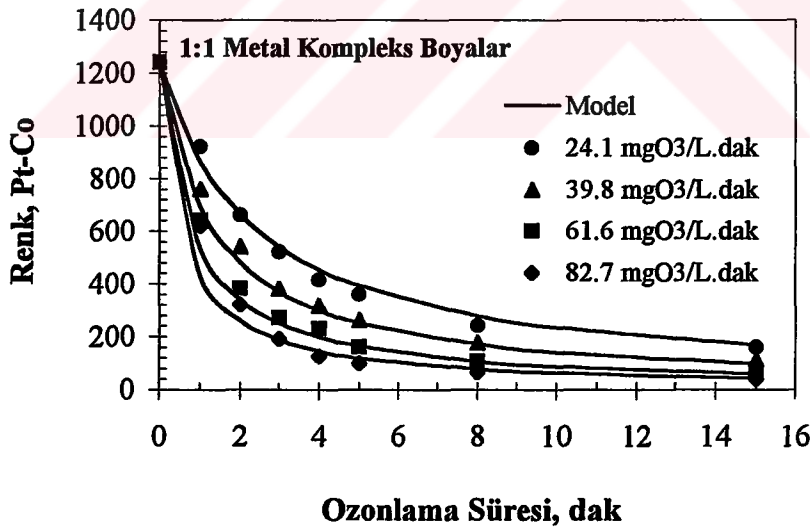
katsayılar Tablo C.1’de, denklemlerden elde edilen kinetik hız sabitlerinin 2. derece genel kinetik denklemde (denklem 3.60) yerine konulması ile elde edilen model sonuçları ile deney sonuçları da Şekil 6.25 ve 6.26 ile Tablo C.2 ve C.3’de verilmiştir.



Şekil 6.25 Uygulanan ozon dozu ile kinetik hız sabitleri arasındaki ilişki

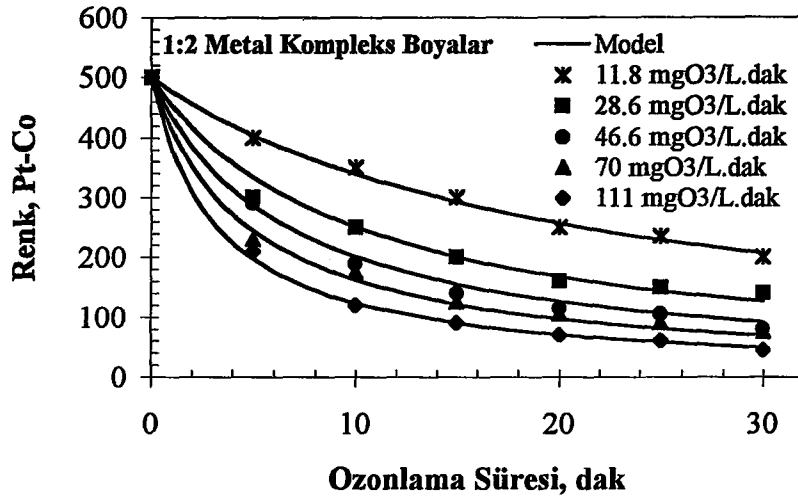
$$k' = e^{-11.8} D_u^{1.19} \quad (1:1 \text{ Metal Kompleks}) \quad (6.12)$$

$$k' = e^{-11.3} D_u^{0.832} \quad (1:2 \text{ Metal Kompleks}) \quad (6.13)$$



Şekil 6.26 1:1 Metal Kompleks Boyalar için ozon dozunun renk giderimine etkisi

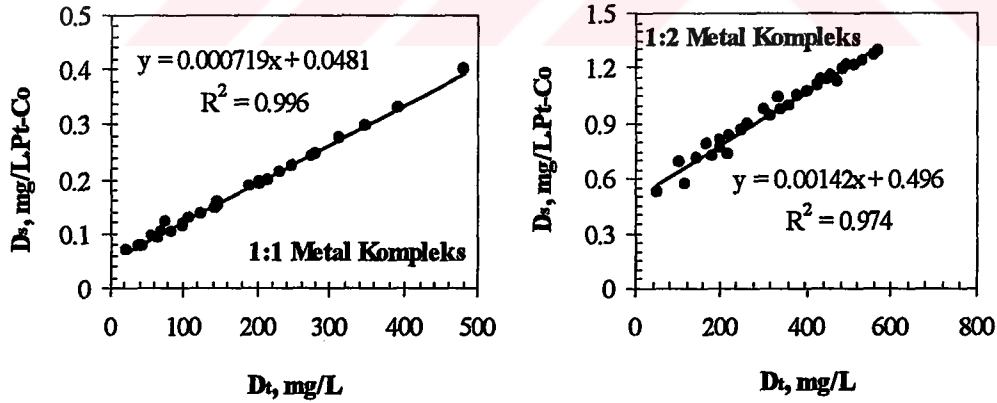
Bu çalışmada elde edilen uygulanan ozon dozunun renk giderimine etkisi ile ilgili bilgilerin literatür bilgileri ile tartışılması, dengeleme tankı atıksularından renk giderimi ile ilgili kısımda yapıldığından tekrar edilmemiştir. Literatürde doğrudan boyama artığı atıksularında ozon dozunun etkisinin incelendiği bir bilgiye rastlanmamıştır.



Şekil 6.27 1:2 Metal Kompleks Boyalar için ozon dozunun renk giderimine etkisi

6.3.1.2 Renk giderimi deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması

Reaksiyonda tüketilen ozon miktarı ile renk giderimi arasındaki ilişki, her iki boya türü için de uygulanan ozon dozundan (D_u) bağımsız ancak tüketilen ozon dozu (D_t) ile bağıntılı bulunmuş ve deney sonuçları ozon dozuna göre ayrılmadan topluca değerlendirilmiştir (Şekil 6.28).

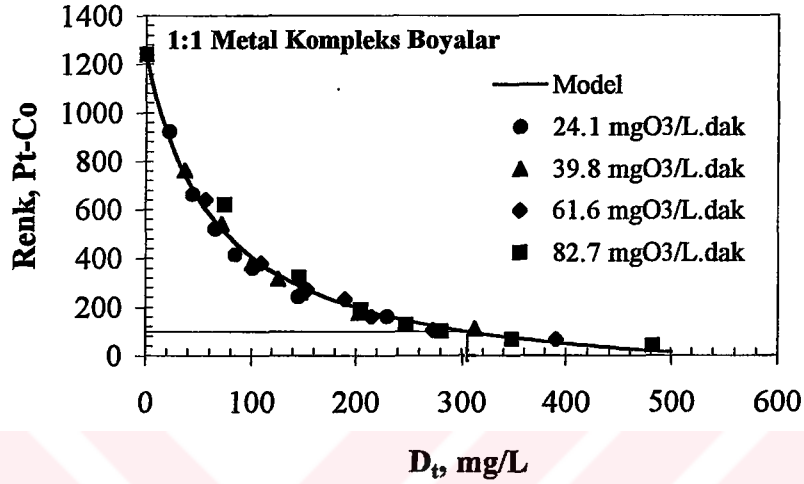


Şekil 6.28 Tüketilen ozon-renk giderimi modeli parametrelerinin bulunması

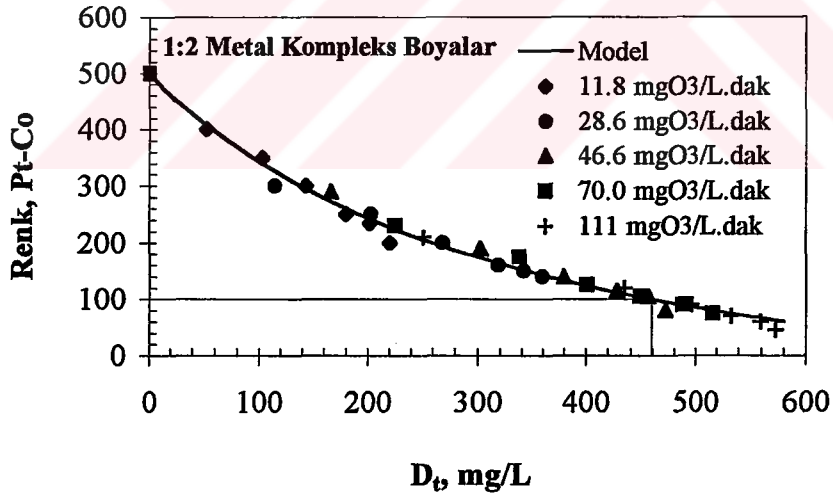
Şekilde görülen doğru denklemlerinden bulunan model parametreleri denklem (6.1)'de yerine konularak, 1:1 metal kompleks boyama artığı atıksuyu için denklem (6.14) ve 1:2 metal kompleks boyama artığı atıksuyu için denklem (6.15) elde edilmiştir. Bu denklemlerden elde edilen model verileri ile deney verileri Şekil 6.29 ve 6.30'da verilmiştir.

$$C = C_0 - \frac{D_t}{0.0481 + 0.000719 D_t} \quad (6.14)$$

$$C = C_0 - \frac{D_t}{0.496 + 0.00142 D_t} \quad (6.15)$$



Şekil 6.29 1:1 metal kompleks boyalar için model ve deney sonuçları



Şekil 6.30 1:2 metal kompleks boyalar için model ve deney sonuçları

Şekil 6.29 ve 6.30'dan da görüldüğü gibi 1:2 metal kompleks boyaların ozon tüketimi 1:1 metal kompleks boyalara göre daha fazladır. Dengeleme tankından alınan atıksu numunesi üzerinde yapılan renk giderim deneylerinde rengin 100 Pt-Co birimine indirilmesi için 65-70 mg/L ozon dozu gerektiği halde bu deneylerde bu miktarlar 300-450 mg/L'ye kadar çıkmıştır.

Bu deneylerde de yüksek ozon dozlarında ozon kullanım oranı düşük olmuş, doz azaldıkça ozon kullanım oranı artmıştır (Tablo C.4 ve C.5).

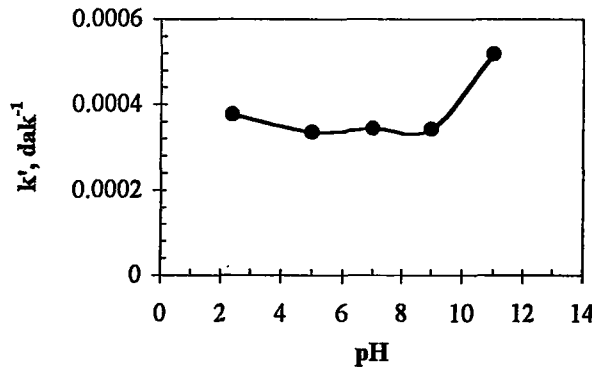
6.3.2 Boyama artığı atıksularından ozonla oksidasyonla renk gideriminde pH'nın etkisi

6.3.2.1 Kinetik değerlendirme

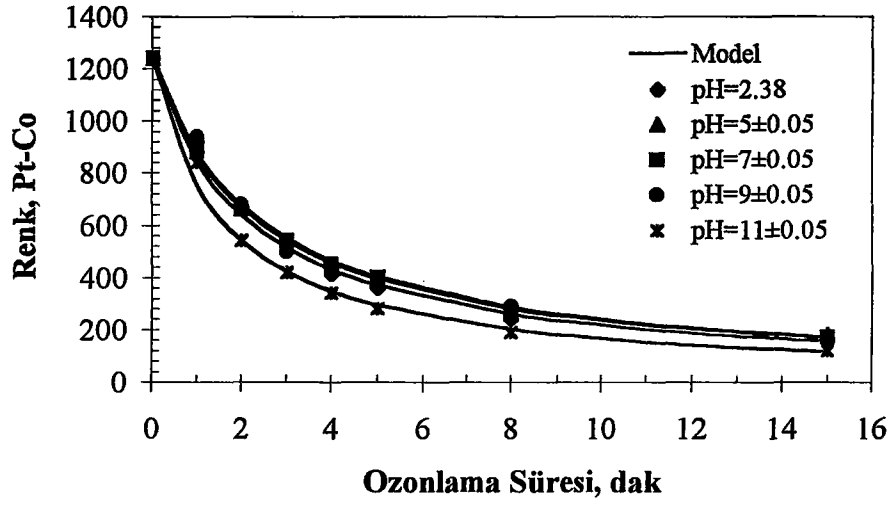
1:1 metal kompleks boyalarda pH'nın 2.38-9.0 değerleri arasında renk giderimi açısından anlamlı bir farklılık olmamış ancak pH 11'de renk giderim hızı anlamlı bir artış göstermiştir. 1:2 metal kompleks boyalarla yapılan deneylerde ise artan pH ile renk giderim hızının arttığı görülmüştür. Deney sonuçları, nötr ve asidik ortamların oksidasyon hızını etkilemediği ancak yüksek pH'ya sahip ortamların reaksiyonu hızlandırdığı yönündedir.

1:1 metal kompleks boya banyosu atıksularından ozonlama ile renk gideriminde bulunan reaksiyon hızı katsayıları (Şekil D.1 ve Tablo D.1) ile pH arasındaki ilişki Şekil 6.31'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pH 2.38'den 9'a kadar çok az miktar düşme eğilimi gösteren reaksiyon hızı katsayısı en yüksek değerini pH=11'de almıştır. Şekil 6.32'deki model verileri deneysel sonuçlardan elde edilen kinetik hız sabitleri denklem (3.60)'da aynen yerine konularak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar ile model verileri Tablo D.2'de verilmiştir.

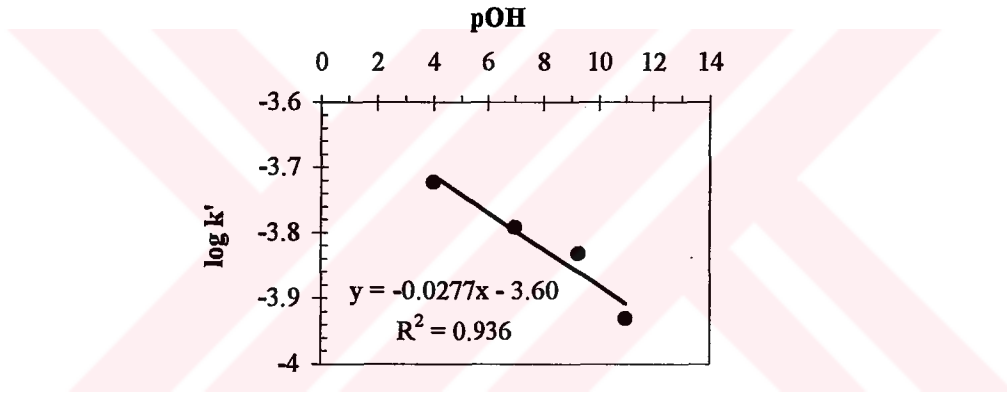
1:2 metal kompleks boya banyosu atıksularından ozonla renk gideriminde, deneysel verilerin kinetik değerlendirmelerinden elde edilen reaksiyon hızlarının (Şekil D.2 ve Tablo D.1) pH ile değişimi Şekil 6.33'de ve reaksiyon hızı katsayısının (OH)'a bağlı ifadesi denklem (6.16)'da verilmiştir.



Şekil 6.31 Reaksiyon hızı katsayısının pH ile değişimi



Şekil 6.32 1:1 metal kompleks boya banyosu atıksularından renk gideriminde pH'nın etkisi, model ve deney verileri



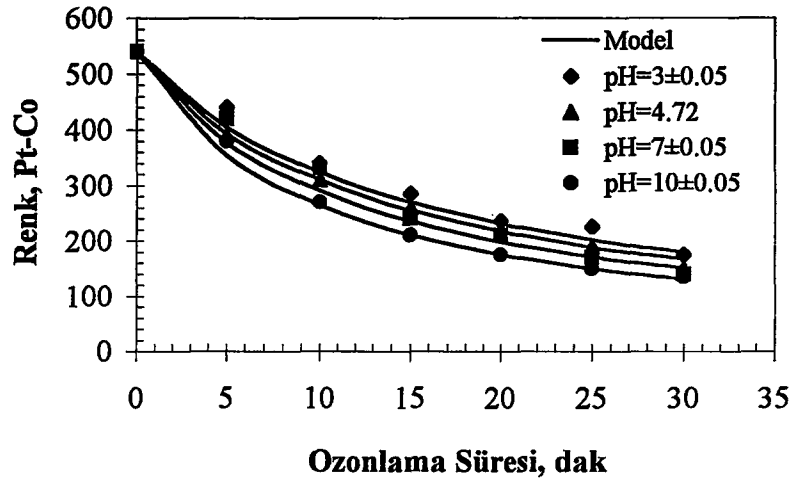
Şekil 6.33 Reaksiyon hızı katsayısı-pH ilişkisi

$$k' = 10^{-3.60} [\text{OH}]^{0.0277} \quad (6.16)$$

Denklem (6.16)'dan elde edilen kinetik hız sabitlerinin (Tablo D.1) denklem (3.60)'da yerine konulması ile elde edilen model verileri ve deneysel veriler Şekil 6.34'de ve Tablo D.3'de görülmektedir.

1:2 ve 1:1 metal kompleks boyama fazlası atıksularından ozonlama ile renk giderimi çalışmalarında elde edilen ozon kullanım bilgileri Tablo D.4 ve D.5'de verilmiştir. Buna göre pH arttıkça ozon kullanım oranı da artmaktadır.

Ozonla oksidasyonla renk gideriminde pH etkisi çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bununla ilgili tartışma dengeleme tankı atıksularından renk gideriminde pH'nın etkisinin incelendiği kısımda verilmiştir.



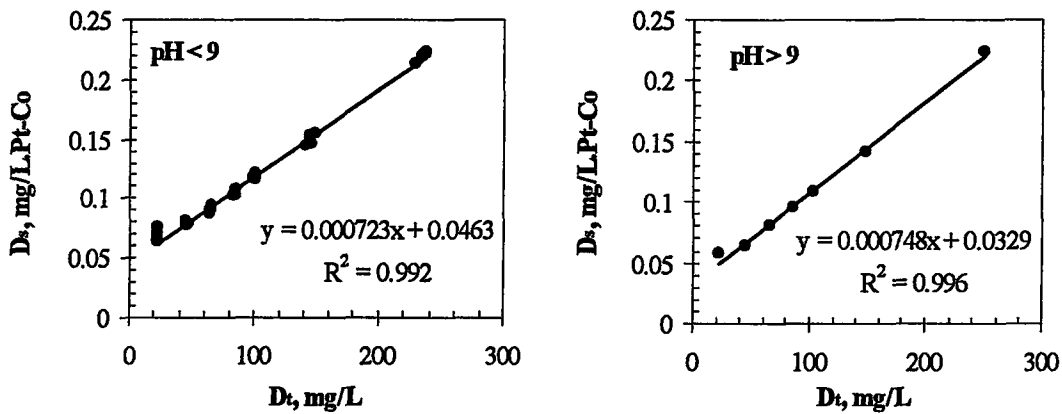
Şekil 6.34 1:2 metal kompleks boya banyosu atıksularından renk gideriminde pH'nın etkisi, model ve deney verileri

6.3.2.2 Deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması

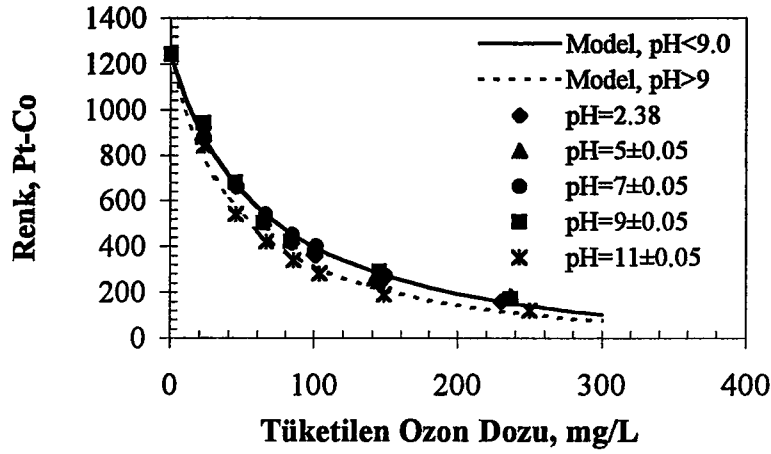
1:1 metal kompleks boyalarda pH'nın ozon tüketimi üzerindeki etkisi pH 9'un üstündeki değerlerinde görülmüştür. Bu sebeple model $pH < 9$ ve $pH > 9$ için iki ayrı bölge tanımlanarak yapılmıştır (Şekil 6.35). Şekil 6.36 $pH < 9$ ve $pH > 9$ için renk giderimi-tüketilen ozon eğrilerini ve deneysel sonuçları göstermektedir. Her iki durumu ifade eden denklemler (6.17) ve (6.18)'de verilmiştir.

$$pH < 9 \text{ için} \quad C = C_0 - \frac{D_t}{0.0463 + 0.000723 D_t} \quad (6.17)$$

$$pH > 9 \text{ için} \quad C = C_0 - \frac{D_t}{0.0329 + 0.000748 D_t} \quad (6.18)$$



Şekil 6.35 Deney sonuçlarının tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması (1:1 Metal Kompleks Boyalar)



Şekil 6.36 1:1 metal kompleks boyalarda pH'nın ozon tüketimine etkisi

Şekil 6.36'ya göre yüksek pH değerlerinde düşük pH değerlerine oranla daha düşük ozon dozları kullanılarak aynı verim elde edilebilmektedir. Ancak renk giderim verimi arttıkça ozon dozları arasındaki fark da azalmaktadır.

1:2 metal kompleks boyalarda pH'nın oksidasyon üzerindeki etkisi görülmekle beraber aynı etki açık bir şekilde tüketilen ozon miktarı üzerine yansımamıştır ve gerekli ozon dozları arasında maksimum 10-15 mg/L'lik farklar oluşmuştur. Her bir pH değeri için m ve n değerleri elde edilmiş ancak aradaki farkların küçük olması sebebiyle m ve n ile pH değerleri arasında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır. Deney sonuçları pH değerlerine göre tasnif edilmeden modele uygulandığında denklem (6.15)'in geçerli olduğu görülmüştür.

6.4 Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Giderimi

Çalışmanın bu kısmında pamuklu boyama yapan ve birbirlerine oldukça yakın konumda olan iki tekstil firmasının aerobik biyolojik arıtmadan geçen atıksularında ayrı ayrı ve müşterek renk giderim deneyleri yapılmıştır. Atıksulara ve ozonla oksidasyon şartlarına ait bilgiler beşinci bölümde verilmiştir.

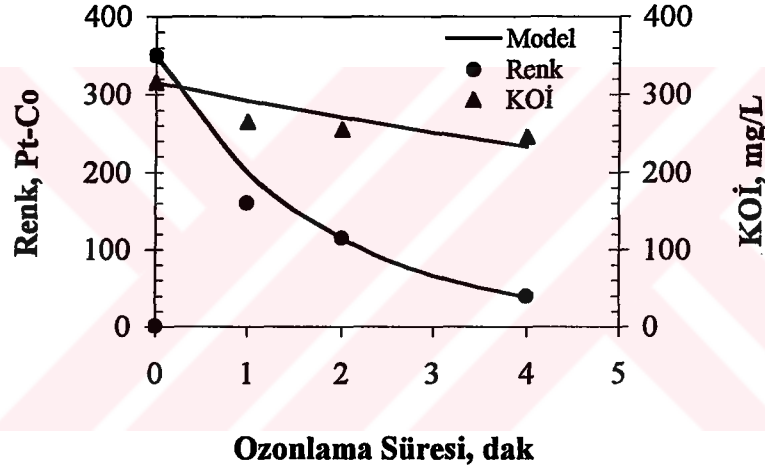
Her iki işletmenin atıksularından renk ve KOİ giderimi psedö birinci-derece kinetiğine uygunluk göstermiştir. Tablo 6.5'de Renk ve KOİ için bulunan kinetik hız sabitleri verilmiştir. Tabloda görülen 3/4PB1+1/4PB2, deneylerde bu işletmelere ait numunelerin debileri oranında karıştırılarak kullanıldığını göstermektedir. Ozonla renk giderimi çalışmalarında renk ve KOİ'nin zamanla değişimi Tablo 6.6'da, model sonuçları ise Şekil 6.37, 6.38 ve 6.39'da verilmiştir.

Tablo 6.5 Renk ve KOİ giderimi için psedö-birinci derece hız sabitleri

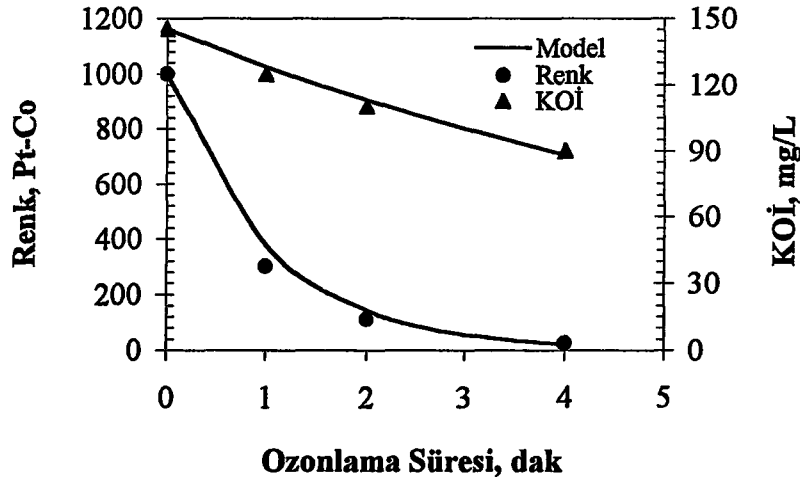
	PB1		PB2		3/4PB1+1/4PB2	
	Renk	KOİ	Renk	KOİ	Renk	KOİ
k' , dak ⁻¹	0.556	0.0762	0.970	0.124	0.305	0.0590
R^2	0.978	0.573	0.978	0.986	0.950	0.660

Tablo 6.6 Deney sonuçları

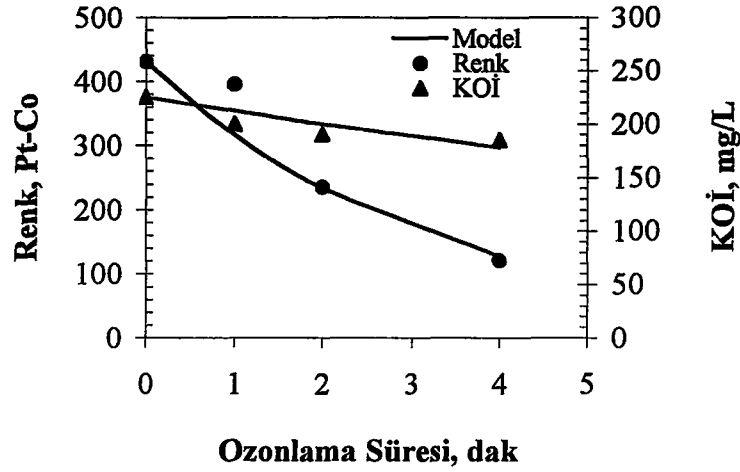
Süre dak	PB1		PB2		3/4PB1+1/4PB2	
	Renk Pt-Co	KOİ mg/L	Renk Pt-Co	KOİ mg/L	Renk Pt-Co	KOİ mg/L
0	350	315	1000	145	430	225
1	160	265	300	125	295	200
2	115	255	110	110	235	190
4	40	245	25	90	120	185



Şekil 6.37 PB1 atıksularında ozonla oksidasyonla renk ve KOİ giderimi



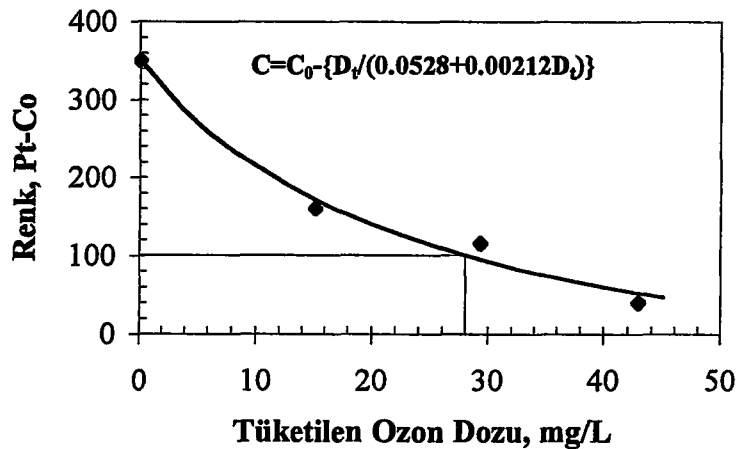
Şekil 6.38 PB2 atıksularında ozonla oksidasyonla renk ve KOİ giderimi



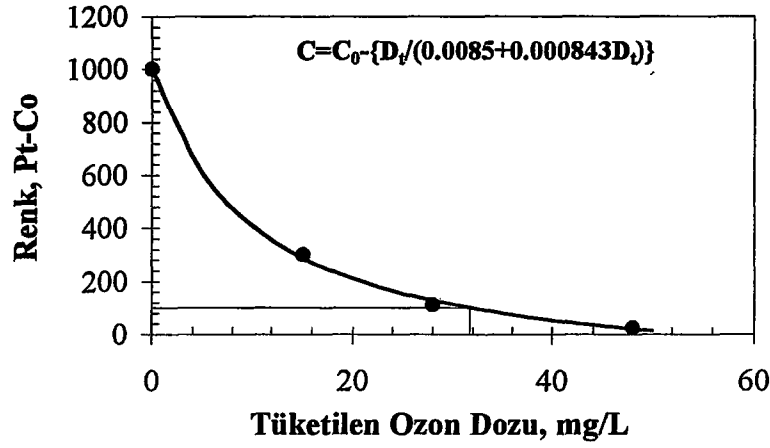
Şekil 6.39 Birleştirilmiş atıksularda ozonla oksidasyonla renk ve KOİ giderimi

İki tekstil işletmesinin atıksularının birleştirilerek yapıldığı deneyler haricinde renk 2-3 dakika içerisinde 100 Pt-Co biriminin altına düşmektedir. Burada dikkate değer en önemli husus, bu kadar kısa sürede ayrı ayrı çok hızlı bir renk giderimine sahip atıksuların birleştirilmiş durumda benzer davranış göstermeyerek oksidasyona karşı daha dirençli hale gelmesidir. Bu durum ancak atıksularda bulunan bazı kimyasal bileşiklerin atıksular karıştırıldıktan sonra yeni ve oksidasyona karşı daha dirençli yeni bileşikler meydana getirmesiyle izah edilebilir.

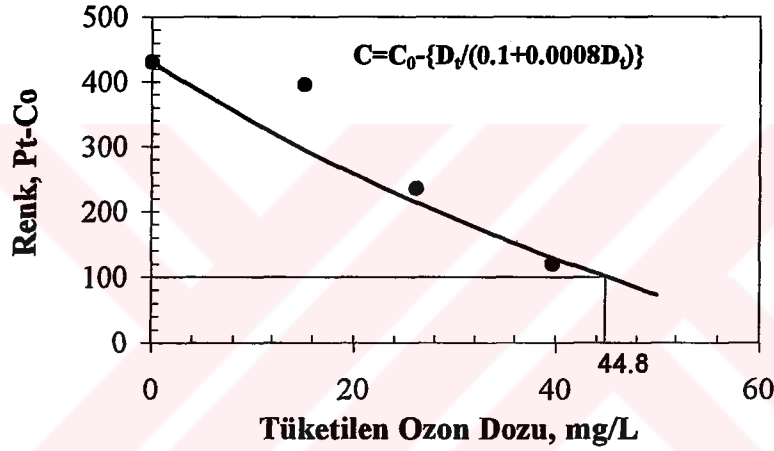
Ozon tüketimi-renk giderimi ilişkisinde de benzer durum gözlenmiş ve birleştirilmiş atıksudan renk giderimi için gereken ozon dozu ayrı ayrı arıtmaya oranla daha fazla bulunmuştur. Şekil 6.40, 6.41 ve 6.42, her üç atıksu tipi için tüketilen ozon-renk giderimi ilişkilerini, bu ilişkinin denklemlerini ve rengin 100 Pt-Co'ya inmesi için gerekli ozon ihtiyacını göstermektedir.



Şekil 6.40 Tüketilen ozon-renkgiderimi, deney ve model sonuçları (PB1)



Şekil 6.41 Tüketilen ozon-renkgiderimi, deney ve model sonuçları (PB2)



Şekil 6.42 Tüketilen ozon-renk giderimi, deney ve model sonuçları (PB1+PB2)

Şekil 6.40, 6.41 ve 6.42'den de görüldüğü gibi 28 ve 32 mg/L'lik ozon dozu ihtiyaçları, iki atıksu karıştırıldığı zaman 45 mg/L'ye çıkmaktadır.

Her üç atıksuyun dört dakikalık oksidasyon sonucu renk giderme verimleri sırasıyla %89, 97.5 ve 72 olmuştur. Yüksek renk giderim verimlerine rağmen KOİ'de ancak sırasıyla %22, 38 ve 18'lik verimler elde edilebilmiştir.

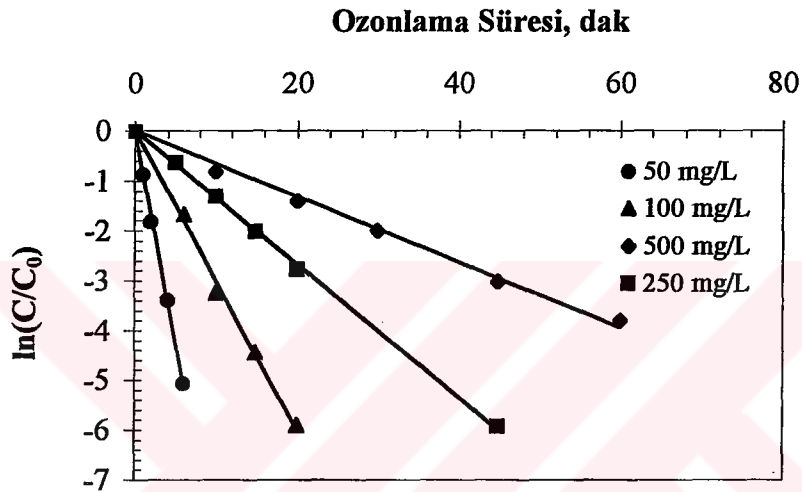
6.5 Boyar Madde Konsantrasyonunun Ozonla Oksidasyonla Renk Giderimine Etkisi

Çalışmanın bu kısmında 1:1 metal kompleks boyalarda konsantrasyonun ozonla oksidasyona etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla yünlü tekstil endüstrisinde kullanılan boyalardan Neolan Red REG (kırmızı) ve Neolan Blue 2G (mavi) kullanılmıştır.

6.5.1 Neolan Red REG

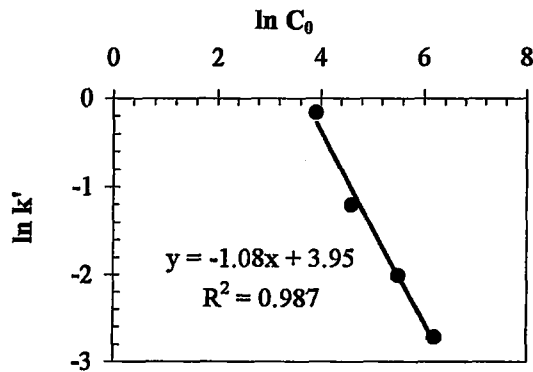
6.5.1.1 Kinetik değerlendirme

50, 100, 250 ve 500 mg/L'lik çözeltilerde yapılan oksidasyon çalışmalarında, boya konsantrasyonuna bağlı olarak 6-60 dakika arasında reaksiyon sürelerinde ozonla oksidasyon yapılmıştır. Deney sonuçları, boya konsantrasyonunu psedö birinci-derece kinetiğine uygun olarak azaldığını göstermiştir (Şekil 6.43).



Şekil 6.43 Deney sonuçlarının birinci derece kinetiğine uygulanması

Şekildeki eğrilerin eğimleri kinetik hız sabitlerini vermektedir. Kinetik hız sabitleri ile boya çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları arasında logaritmik bir ilişki bulunmuştur (Şekil 6.44). Reaksiyon hız sabitinin başlangıç boya konsantrasyonu cinsinden ifade edildiği bu bağıntı denklem (6.19)'da verilmiştir. Deneysel verilerden ve denklem (6.19)'dan hesaplanan kinetik hız sabitleri Tablo 6.7'de verilmiştir.



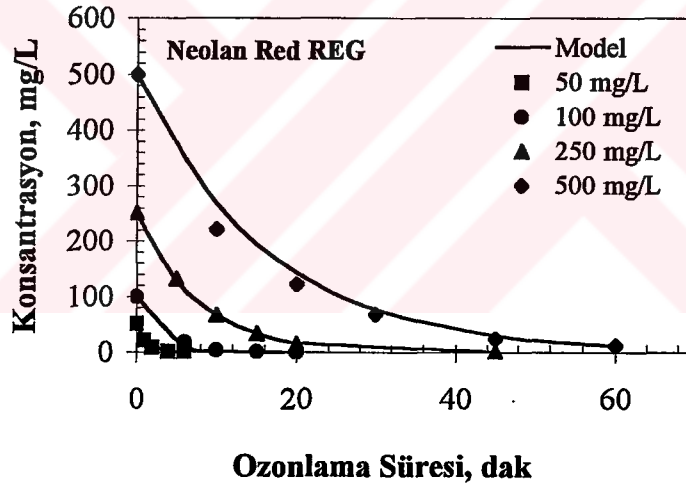
Şekil 6.44 Boya konsantrasyonu ile kinetik hız sabitleri arasındaki ilişki

$$k' = e^{3.95} C_0^{-1.08} \quad (6.19)$$

Tablo 6.7 Psedö birinci-derece reaksiyon hız sabitleri

Konsantrasyon, mg/L	Şekil 6.43'den k', dak ⁻¹	R ²	Denklemler (6.19)'dan k', dak ⁻¹
50	0.853	0.999	0.756
100	0.299	0.997	0.357
250	0.133	0.999	0.133
500	0.0657	0.994	0.0626

Denklemler (6.19)'den hesaplanan kinetik hız sabitleri, denklemler (3.57)'de yerine konularak elde edilen model verileri ile deneysel veriler Şekil 6.45'de ve Tablo E.1'de verilmiştir. Boya dekompozisyonunun ozonla oksidasyon sırasındaki değişimi spektrofotometrede 400-700 nm arası belirlenmiş ve sonuçları Ek E'de Şekil E.1'de verilmiştir.



Şekil 6.45 Neolan Red REG için deney ve kinetik model sonuçları

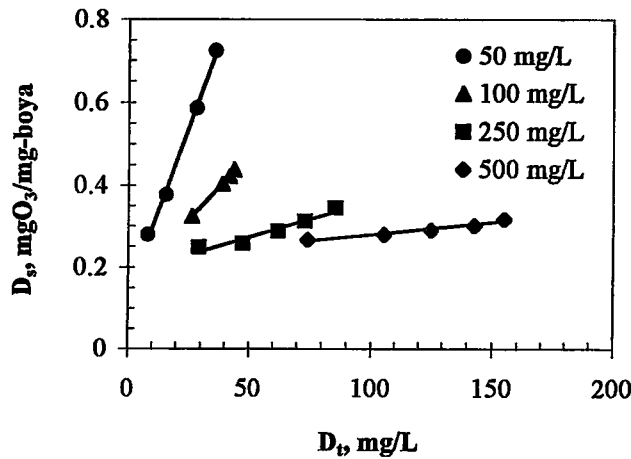
Şekil 6.44 ve denklemler (6.19)'dan da görüleceği üzere artan boya konsantrasyonu ile boya giderim hız sabitleri azalmaktadır. Bu duruma sebep olan iki temel mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, oksidasyon sırasında oluşan boya dekompozisyon ürünlerinin ozon kullanımında boya bileşikleriyle rekabete girerek boya dekompozisyon hızını azaltmasıdır. Bu durum Gähr ve diğ. (1994) tarafından da ifade edilmiştir. İkinci sebep ise, artan boya konsantrasyonu ile çözünen ozon konsantrasyonunun azalmasıdır ve boyanın dekompozisyonu çözünen ozonun eşliğinde meydana geldiğinden görülen psedö birinci-derece kinetik hız sabitinin azalmasıdır (Wu ve diğ., 1998).

Literatürde bu çalışmada kullanılan boyar maddenin ozonla oksidasyonu ile yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak değişik boya çözeltileri ile yapılmış çalışmalar mevcuttur ve bilgiler, bu çalışmada elde edilen başlangıç boya konsantrasyonu ile kinetik hız sabitleri arasında logaritmik bir ilişkiyi destekler niteliktedir. Gould ve Groff (1987) Direk Sarı, Wu ve diğ. (1998) ise bir boya banyosu kompozisyonu için böyle bir ilişkiyi belirtmişlerdir. Shu ve Huang (1995) Acid Orange 10'un, Carrière ve diğ. (1993), Acid Red 158'in, Gähr ve diğ. (1994) ise 6 değişik reaktif boya karışımı için artan konsantrasyonlarında dekompozisyon hızının düştüğünü belirtmiş ancak boya konsantrasyonu ile kinetik hız sabitleri arasında ilişki kurmamışlardır. Koyuncu ve Afşar (1996) ise yukarıdaki bulguların aksine boya konsantrasyonunun artışının dekompozisyon hızını arttırdığını ifade etmişlerdir.

6.5.1.2 Deneysel verilerin tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması

Tüketilen ozon dozu ile renk giderimi arasındaki ilişkiler çalışmanın diğer kısımlarında olduğu gibi denklem (6.1)'de genel denkleme verilen modele uygunluk göstermiştir. Denklemden görülen m ve n sabitleri Şekil 6.46'da görülen eğrilerin denklemlerinden elde edilmiştir. Tablo 6.8'de başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak m ve n katsayıları verilmiştir.

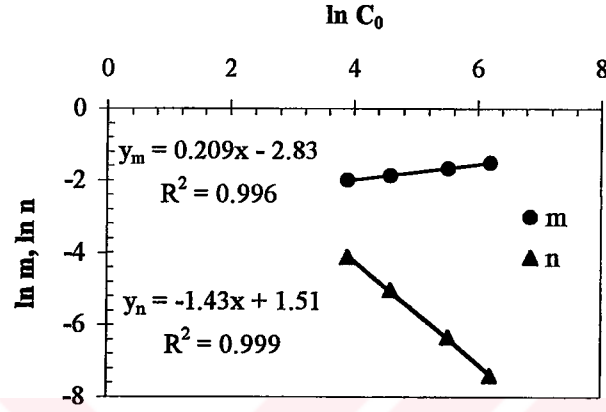
Model katsayıları ile başlangıç konsantrasyonları arasında logaritmik bir bağıntı bulunmuştur (Şekil 6.47). Şekilde görülen denklemlerde değişkenler yerlerine konulup çözülerek denklem (6.20) ve (6.21) bağıntıları elde edilmiştir.



Şekil 6.46 Model katsayılarının bulunması

Tablo 6.8 Model katsayıları

C_0 , mg/L	m	n	R^2
50	0.135	0.0161	0.997
100	0.152	0.00651	0.999
250	0.186	0.00174	0.940
500	0.218	0.0006	0.960

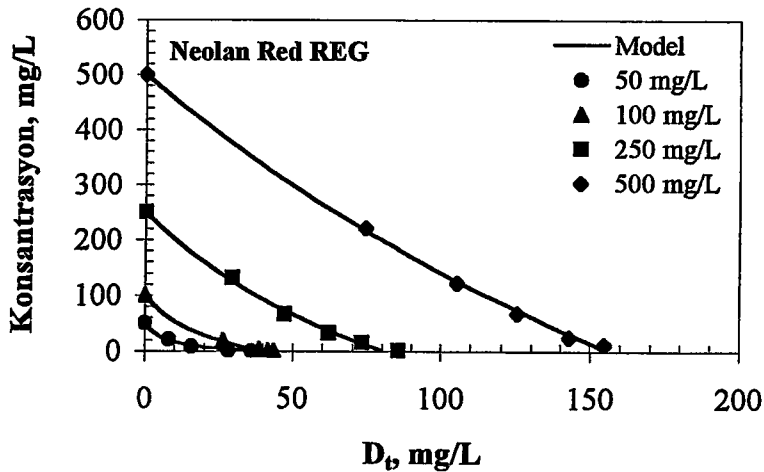


Şekil 6.47 m ve n katsayılarının giriş boya konsantrasyonları ile ilişkisi

$$m = e^{-2.83} C_0^{0.209} \quad (6.20)$$

$$n = e^{1.51} C_0^{-1.43} \quad (6.21)$$

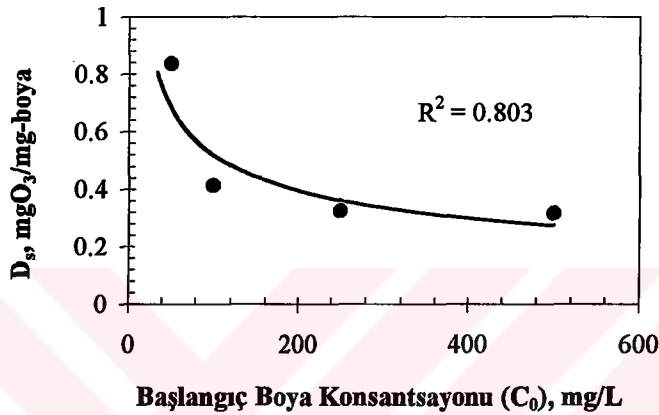
Bu denklemlerde her bir başlangıç konsantrasyonu yerine konulmuş ve bulunan m ve n katsayıları denklem (6.1)'de yerine konularak denklem (6.22) elde edilmiş ve bu denklemden ozon tüketimi ile renk değişiminin model verileri elde edilmiştir (Şekil 6.48).



Şekil 6.48 Tüketilen ozon-renk giderimi ilişkisi, deney ve model verileri

$$C = C_0 - \frac{D_t}{0.754 C_0^{0.209} + 4.53 C_0^{-1.43} D_t} \quad (6.22)$$

Boyar maddenin tamamen dekompozisyonu için gerekli spesifik ozon dozu, her bir boyar madde konsantrasyonu için denklem (6.22)'den hesaplanmış ve başlangıç boya konsantrasyonu ile spesifik ozon dozu arasında logaritmik bir ilişki bulunmuştur (Şekil 6.49). Bu ilişkiyi veren denklem (6.23)'de verilmiştir.



Şekil 6.49 Başlangıç boya konsantrasyonu ile spesifik ozon dozu arasındaki ilişki

$$D_s = 3.33 C_0^{-0.403} \quad (6.23)$$

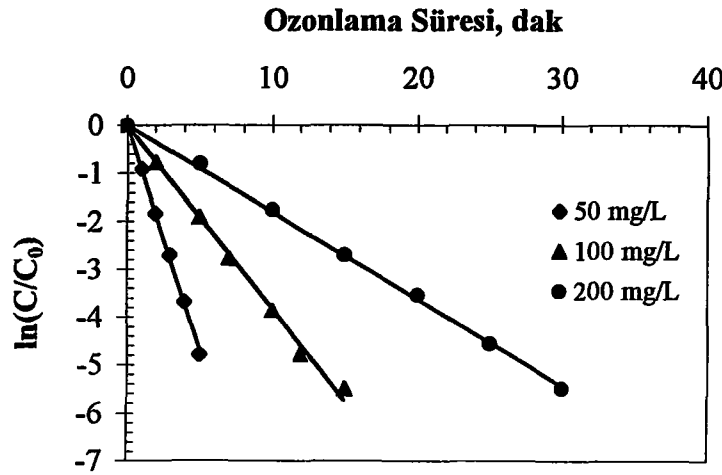
Buna göre başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça spesifik ozon dozu azalmaktadır. Bu durum yaptıkları çalışmalarda başka araştırmacılar tarafından da ifade edilmiştir (Gould ve Groff, 1987; Abdo ve diğ., 1988).

6.5.2 Neolan Blue 2G

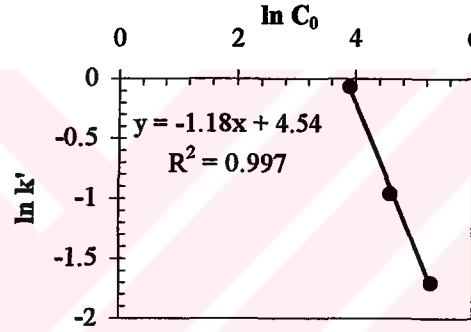
6.5.2.1 Kinetik değerlendirme

Bu boya türünde 50, 100 ve 200 mg/L'lik çözeltilerde renk giderimi deneyleri yapılmıştır. Boyar madde psedö birinci-derece kinetiğine uygun olarak dekompoze olmuştur (Şekil 6.50).

Kinetik hız sabitleri ile boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu arasında logaritmik bir bağıntı bulunmuştur (Şekil 6.51). Bu bağıntı denklem (6.24)'de, denklemden hesaplanan kinetik hız sabitleri de Tablo 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.50 Deney sonuçlarının birinci derece kinetiğine uygulanması



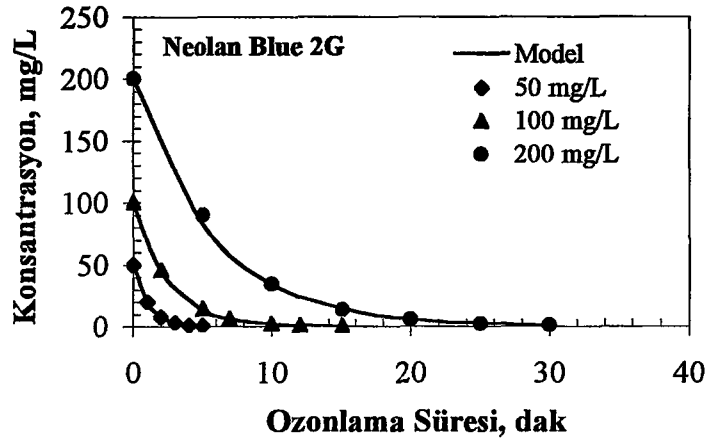
Şekil 6.51 Boya konsantrasyonu ile kinetik hız sabitleri arasındaki ilişki

$$k' = e^{4.54} C_0^{-1.18} \quad (6.24)$$

Tablo 6.9 Reaksiyon hız sabitleri

Konsantrasyon, mg/L	Şekil 6.50'den k' , dak ⁻¹	R^2	Denklem (6.24)'den k' , dak ⁻¹
50	0.934	0.999	0.912
100	0.383	0.996	0.401
200	0.181	0.999	0.177

Denklem (6.24)'den hesaplanan kinetik hız sabitleri denklem (3.57)'de yerine konularak elde edilen model verileri ile deneysel veriler Şekil 6.52 ve Tablo E.3'de verilmiştir. Boya dekompozisyonunun ozonla oksidasyon sırasındaki spektrofotometrik değişimi Şekil E.2'de verilmiştir.

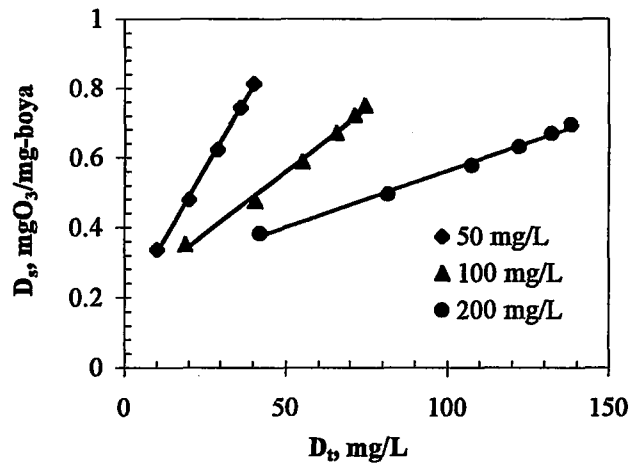


Şekil 6.52 Deney ve model sonuçları

Literatürde bu boyar maddenin de ozonla oksidasyonu ile yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Diğer çalışmalar ve yorumlar daha önce verildiğinden burada tekrar edilmemiştir.

6.5.2.2 Deneysel verilerin tüketilen ozon-renk giderimi modeline uygulanması

Tüketilen ozon miktarı ile renk giderimi arasındaki matematiksel ifadenin (Denklemler 6.1) m ve n sabitleri Şekil 6.53’de görülen eğrilerin denklemlerinden elde edilmiştir (Tablo 6.10).

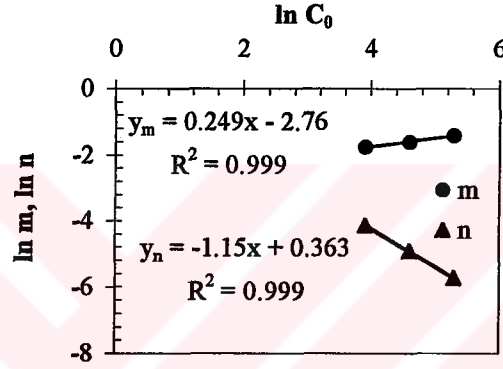


Şekil 6.53 Model katsayılarının bulunması

Tablo 6.10 Model katsayıları

C_0 , mg/L	m	n	R^2
50	0.168	0.0158	0.999
100	0.199	0.00723	0.994
200	0.238	0.00323	0.995

m ve n katsayıları ile başlangıç konsantrasyonları arasındaki logaritmik bağıntı Şekil 6.54’de görülmektedir. Şekildeki doğru denklemlerinden elde edilen m ve n katsayılarının başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı denklemleri (6.25) ve (6.26)’da verilmiştir.



Şekil 6.54 Model katsayılarının konsantrasyon ile ilişkisi

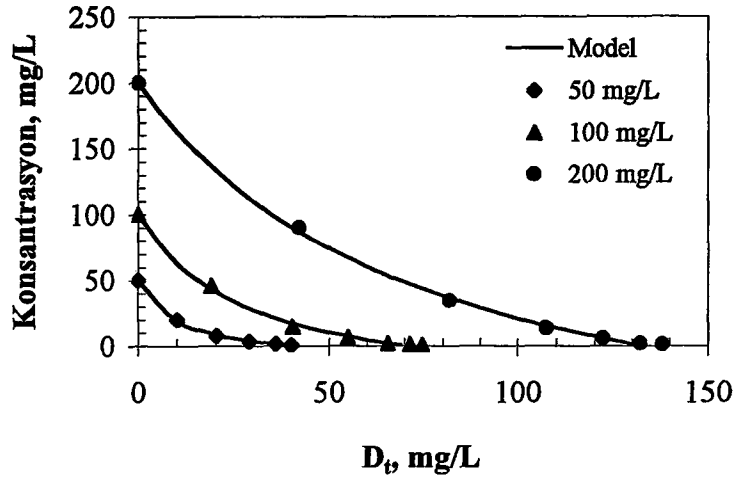
$$m = e^{-2.76} C_0^{0.249} \quad (6.25)$$

$$n = e^{0.363} C_0^{-1.15} \quad (6.26)$$

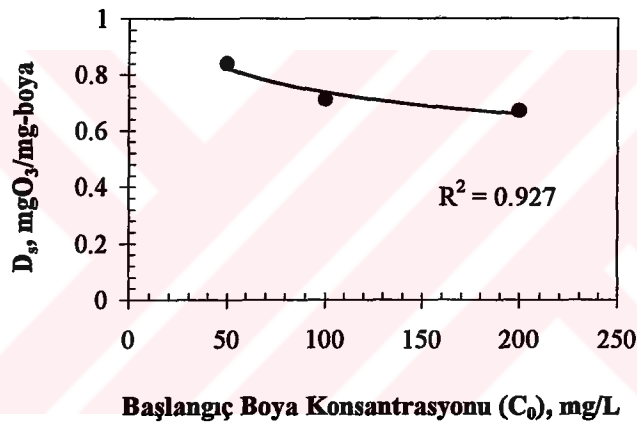
Bu denklemlerin (6.1)’de yerine konulması ile Neolan Blue 2G için ozon tüketimi ile renk değişiminin model denklemi elde edilmiştir (denklem 6.27). Bu denklemde başlangıç konsantrasyonları yerine konularak elde edilen model verileri de Şekil 6.55’de verilmiştir.

$$C = C_0 - \frac{D_t}{0.0633 C_0^{0.249} + 1.438 C_0^{-1.15} D_t} \quad (6.27)$$

Boyar maddenin tamamen dekompozisyonu için gerekli spesifik ozon dozu denklem (6.27)’den hesaplanmış ve başlangıç boya konsantrasyonu ile arasında logaritmik bir ilişki bulunmuştur (Şekil 6.56). Bu ilişkiyi veren denklem (6.28)’de verilmiştir.



Şekil 6.55 Tüketilen ozon-renk giderimi ilişkisi, deney ve model verileri



Şekil 6.49 Başlangıç boya konsantrasyonu ile spesifik ozon dozu arasındaki ilişki

$$D_s = 1.56 C_0^{-0.163} \quad (6.28)$$

Bu boya türünde de başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça spesifik ozon dozunun azaldığı görülmektedir.

6.5.3 Değişik boya çözeltilerinde ozonlama ile renk giderimi

1:2 metal kompleks boyalardan Lanasan Yellow CF-B, Lanasan Red CF-B ve Lanasan Blue CF-A ile Reactive Orange 16, Basic Blue 3 ve Acid Red 337 boyar maddelerinin 100 mg/L'lik çözeltilerinde yapılan ozonla renk giderim deneylerinin şartları beşinci bölümde ve deney sonuçları da Tablo 6.11'de verilmiştir.

Tablo 6.11 Renk giderim deney sonuçları

Boya Adı	Ozon Dozu mgO ₃ /L.dak	Ozonlama Süresi dak	Renk Pt-Co	Giderme Verimi %
Lanasan Yellow CF-B	21.5	0	2700	0
		3	440	83.7
		5	205	92.4
		10	55	98.0
Lanasan Red CF-B	21.5	0	6300	0
		3	1740	72.4
		5	760	87.9
		10	80	98.7
Lanasan Blue CF-A	19.0	0	820	0
		2	375	54.3
		4	175	78.7
		6	100	87.8
Reactive Orange 16	19.0	0	4800	0
		2	2550	46.9
		5	590	87.7
		10	55	98.9
Basic Blue 3	23.8	0	800	0
		1	660	17.5
		2.5	210	73.8
		4	35	95.6
Acid Red 337	23.8	0	2800	0
		1	540	80.7
		2	150	94.6
		3	100	96.4

Her bir boya türünün ozonla oksidasyon deney sonuçları kinetik değerlendirmeye tabi tutulmuş ve Tablo 6.12’de reaksiyon dereceleri, reaksiyon hız sabitleri (k') ve rengin 100 Pt-Co birimine inmesi için gerekli ozonlama süreleri (t_g) verilmiştir.

Tablo 6.12 Boyaların oksidasyon özellikleri

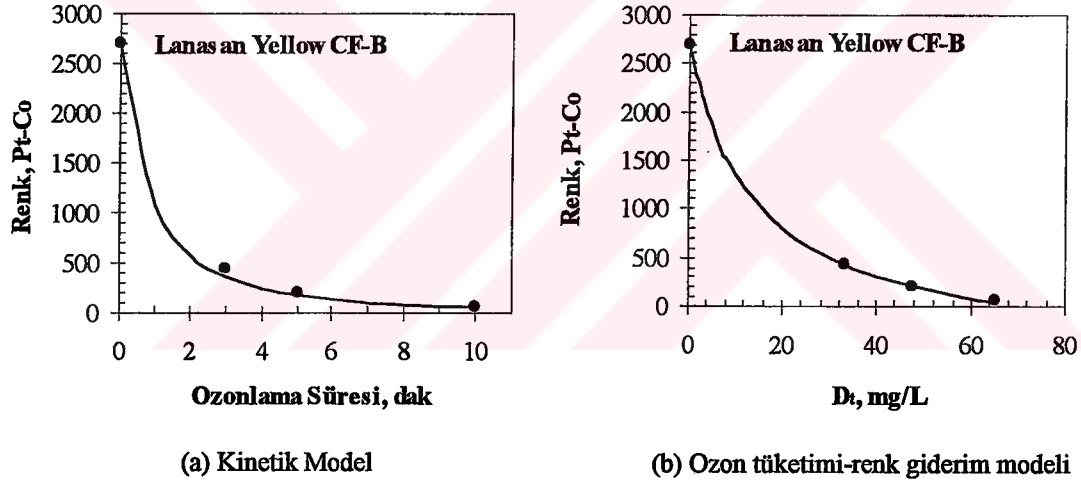
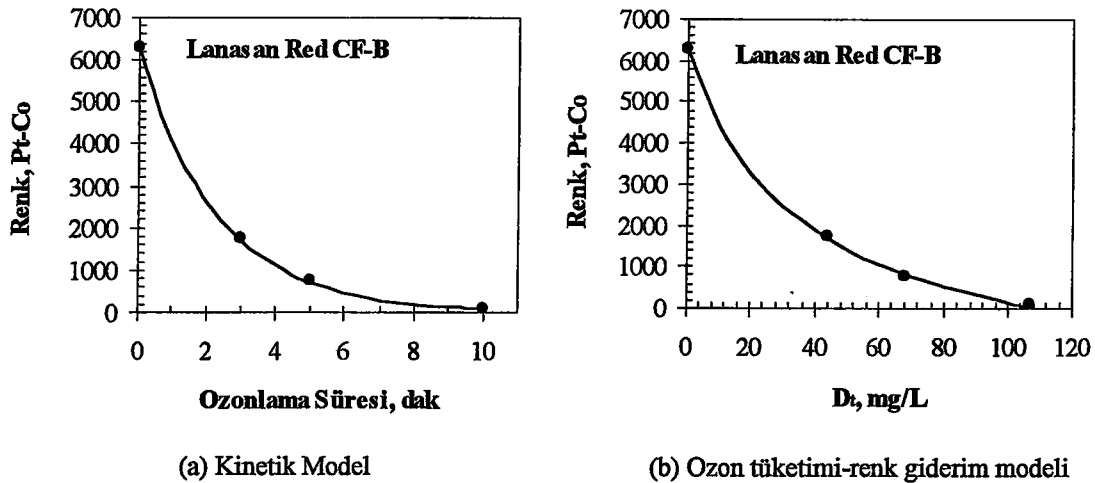
Boya Türleri	Reaksiyon Derecesi	k' , dak ⁻¹	t_g , dak
Lanasan Yellow CF-B	3/2	0.0223	7
Lanasan Red CF-B	1	0.434	9.5
Lanasan Blue CF-A	1	0.364	6
Reactive Orange 16	1	0.438	9
Basic Blue 3	1/2	10.9	3.5
Acid Red 337	3/2	0.0561	3

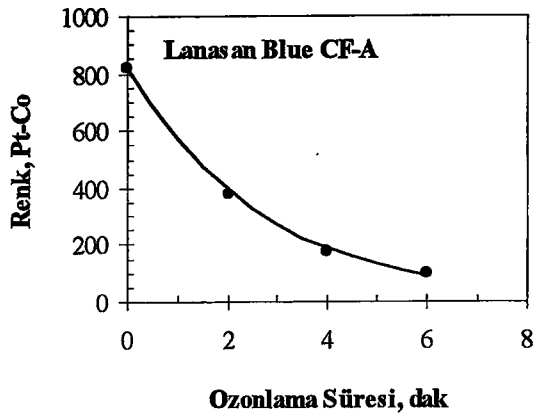
Tüketilen ozon-renk giderimi arasındaki ilişkiyi gösteren denklemin m ve n katsayıları, rengin 100 Pt-Co’ya inmesi için gerekli ozon dozu (D_t) ve boyar maddenin tamamen bozundurulması için gerekli spesifik ozon dozu Tablo 6.13’de verilmiştir.

Tablo 6.13 m ve n katsayıları ve ozon dozu ihtiyaçları

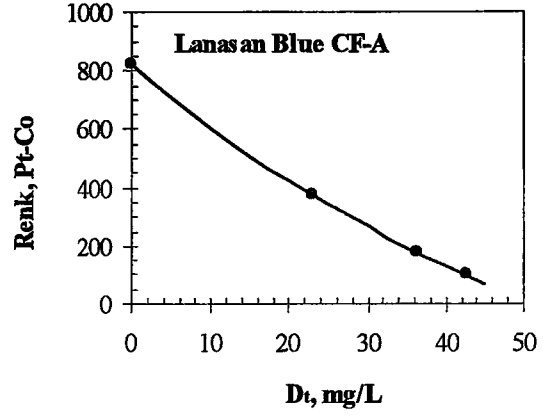
Boya Türleri	m	n	D _t , mg/L	D _s , mgO ₃ /mg-boya
Lanasan Yellow CF-B	0.0043	0.00031	58.0	0.71
Lanasan Red CF-B	0.0042	0.00012	103	1.08
Lanasan Blue CF-A	0.0423	0.00038	42.3	0.50
Reactive Orange 16	0.0026	0.00007	18.2	0.19
Basic Blue 3	-	-	41.8	-
Acid Red 337	0.0029	0.00031	49.9	0.62

Boyaların kinetik değerlendirmeleri ile ozon tüketimi-renk giderimi arasındaki ilişkiler daha önceki kısımlarda anlatıldığı şekilde yapılmış ve sonuçları Şekil 6.50, 6.51, 6.52, 6.53, 6.54 ve 6.55’de verilmiştir. Boyalardan sadece Basic Blue 3’ün deneysel verileri ile ozon tüketimi-renk giderimi ilişkisi kurulamamış diğerleri uygun sonuçlar vermiştir.

**Şekil 6.50 Lanasan Yellow CF-B’nin ozonla oksidasyon model sonuçları****Şekil 6.51 Lanasan Red CF-B’nin ozonla oksidasyon model sonuçları**

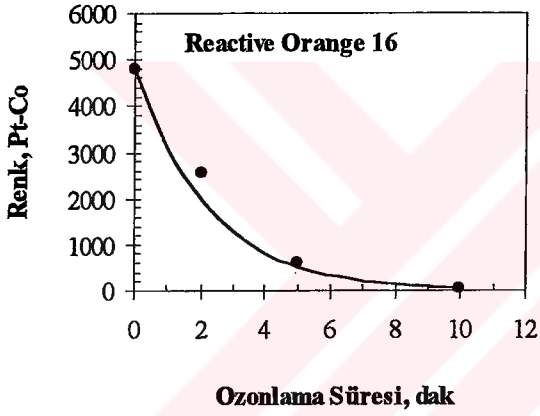


(a) Kinetik Model

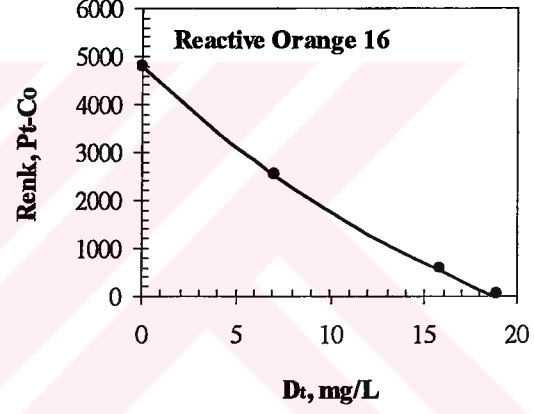


(b) Ozon tüketimi-renk giderim modeli

Şekil 6.52 Lanasan Blue CF-A'nın ozonla oksidasyon model sonuçları

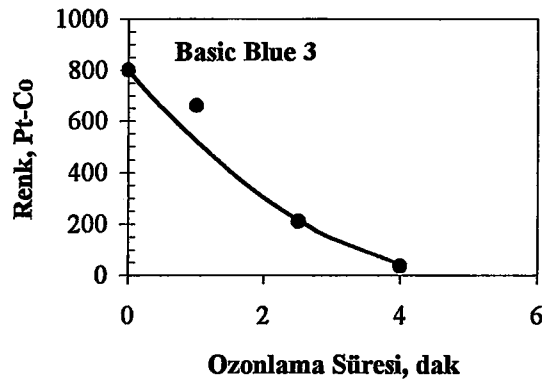


(a) Kinetik Model

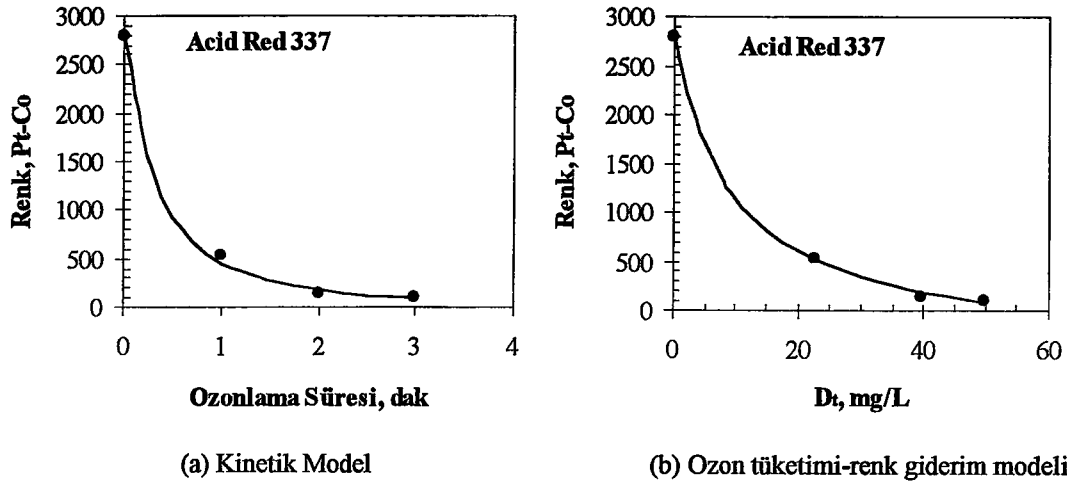


(b) Ozon tüketimi-renk giderim modeli

Şekil 6.53 Reactive Orange 16'nın ozonla oksidasyon model sonuçları

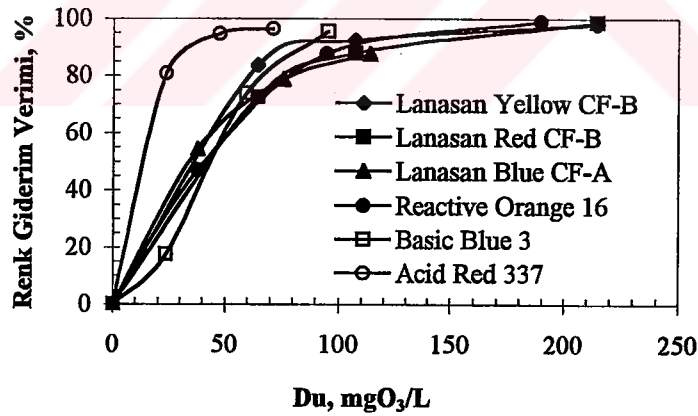


Şekil 6.54 Basic Blue 3'ün kinetik model sonuçları



Şekil 6.55 Acid Red 337'nin ozonla oksidasyon model sonuçları

Boya konsantrasyonları aynı ancak renk yoğunlukları farklı olan çözeltilerin renkleri en çok 10 dakikalık bir ozonlama sonucu 100 Pt-Co biriminin altına inmiştir. Acid Red 337 ozonla oksidasyonla en hızlı ayrılan boyadır ve 3 dakikalık bir süre içinde renk 100 Pt-Co birimine inmiştir. Boyaların uygulanan ozon dozu ile renk değişimleri Şekil 6.56'da verilmiştir. Uygulanan ozon miktarına göre de Acid Red 337 en kolay oksitlenen boyadır. Diğer boyalar benzer davranışlar sergilemişlerdir.



Şekil 6.56 Uygulanan ozon dozuna göre boyaların renk giderim verimleri

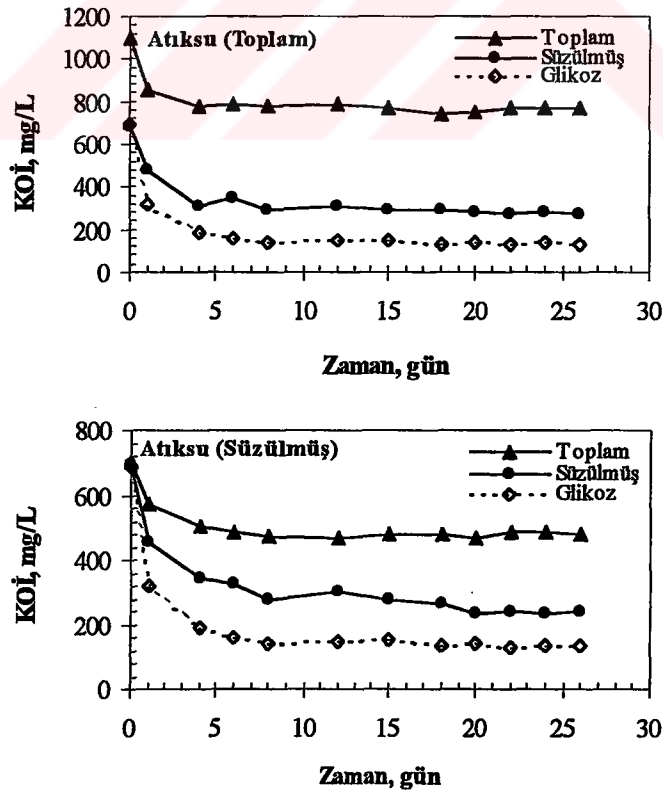
Tablo 6.13'de verilen ve boyaların 100 Pt-Co birim renk sınırına indirilmesi için gerekli ozon miktarları incelendiğinde, en az ozon tüketen boya olan Reactive Orange 16 için gerekli ozonlama süresinin 9 dakika olması ve bu süre zarfında uygulanan ozon miktarının %10'unu kullanması, boyanın ozonla oksidasyona karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Boyalardan en fazla ozon tüketeni Lanasan Red CF-B'dir. Diğerlerinin ozon tüketimi 40-60 mg/L arasındadır.

6.6 Ozonlamanın Biyolojik Bazlı Atıksu Karakterizasyonuna Etkisi

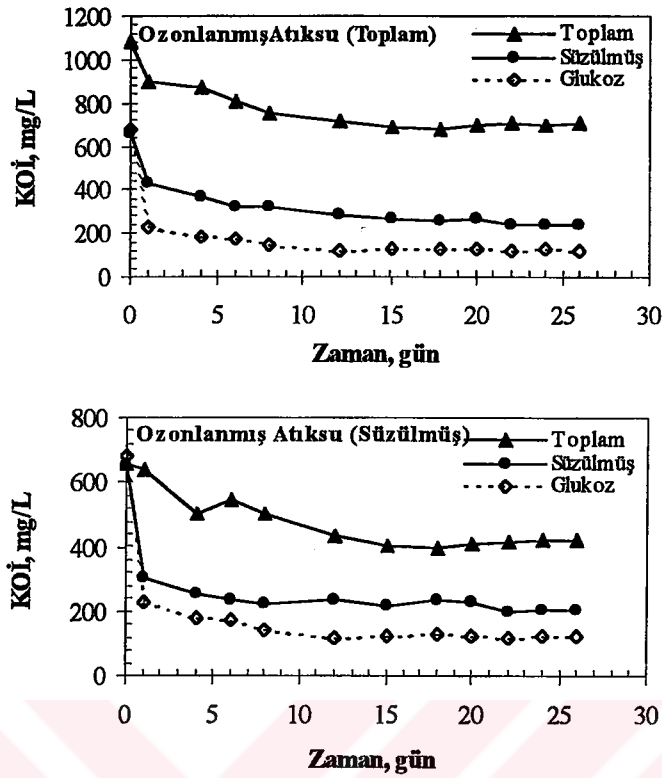
Ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, kısmi ozonlanmış ve ozonlanmamış atıksuyun KOİ bileşenleri bulunarak belirlenmeye çalışılmıştır. Bölüm 5'te verilen metoda göre gerçekleştirilen deney sonuçları Tablo 6.14, Şekil 6.57 ve 6.58'de ve KOİ bileşenlerinden atıksuyun hızlı ayrışan kısmının (S_s) belirlenmesi için respirometrik ölçüm sonuçları da Şekil 6.59'da verilmiştir. KOİ bileşenleri ise Tablo 6.15'de verilmiştir.

Tablo 6.14 KOİ bileşenlerinin bulunması için gerçekleştirilen deneylerin sonuçları

	1. Reaktör (Atıksu) KOİ, mg/L	2. Reaktör (Süz. Atıksu) KOİ, mg/L	3. Reaktör (Glukoz) KOİ, mg/L
	Ham Atıksu		
Deney Başlangıcı	1101	684	700
Deney Sonu	768	271	239
Süre, saat	624	624	624
	Ozonlanmış Atıksu		
Deney Başlangıcı	1077	658	660
Deney Sonu	702	236	202
Süre, saat	624	624	624



Şekil 6.57 Atıksu için KOİ bileşenlerinin belirlenmesi



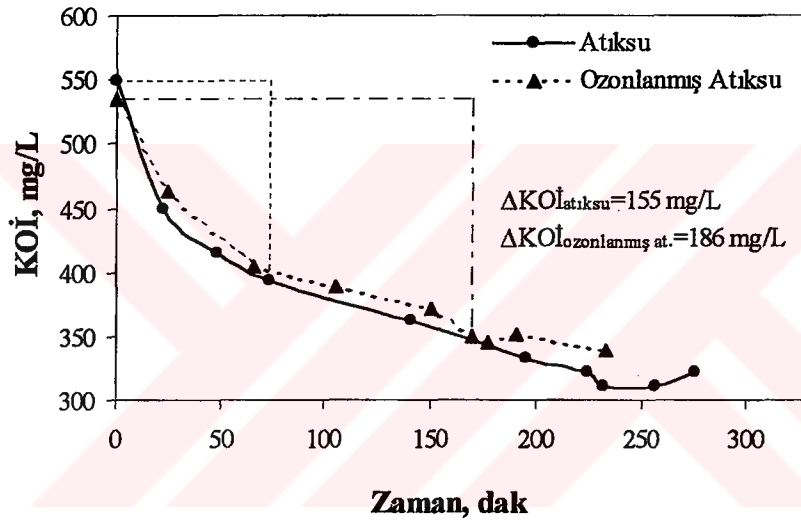
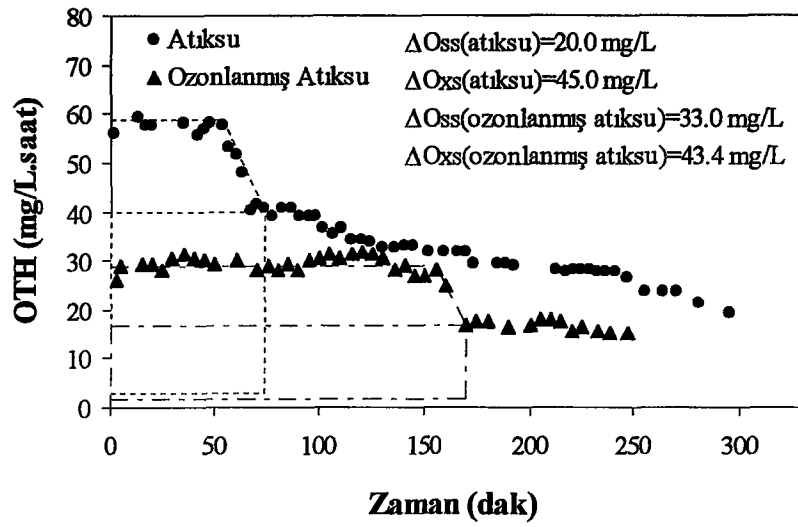
Şekil 6.58 Ozonlanmış atıksu için KOİ bileşenlerinin belirlenmesi

Deney sonuçlarına göre kısmi ozonlama ile atıksuyun inert organik kısmında (S_I) azalma görülmüştür. Nitekim ham atıksuyun 106 mg/L olan inert organik madde kısmı ozonlama ile 81 mg/L'ye düşmüştür. Bu durum atıksuyun biyolojik olarak ayrışamayan kısmının bir miktarının biyolojik olarak ayrışabilen organiklere ($S_S + X_S$) veya inert partiküler organiklere (X_I) dönüştüğünü göstermektedir.

Atıksuyun kolay ayrışan kısmında (S_S) da bir miktar artış meydana gelmiştir. Bu durum atıksuyun bir miktar yavaş ayrışan kısmının kolay ayrışan organiklere dönüşmesi ile izah edilebilir.

Partiküler inert organik madde (X_I) miktarında 77 mg/L'lik bir artış gözlenirken, yavaş ayrışan partiküler madde miktarında (X_S) 113 mg/L'lik bir azalma görülmüştür. Bu durum, yavaş ayrışan organiklerden bir miktarının inert partiküler organiklere ve kolay ayrışan organiklere (S_S) dönüşmüş olabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak kısmi ozonlama ile atıksuyun inert kısmının azalması ve kolay ayrışabilir organik kısmının artması, biyolojik arıtmanın verimini artırıcı yönde etkilere sebep olacaktır. Partiküler inert organik maddelerin çöktürme tankında



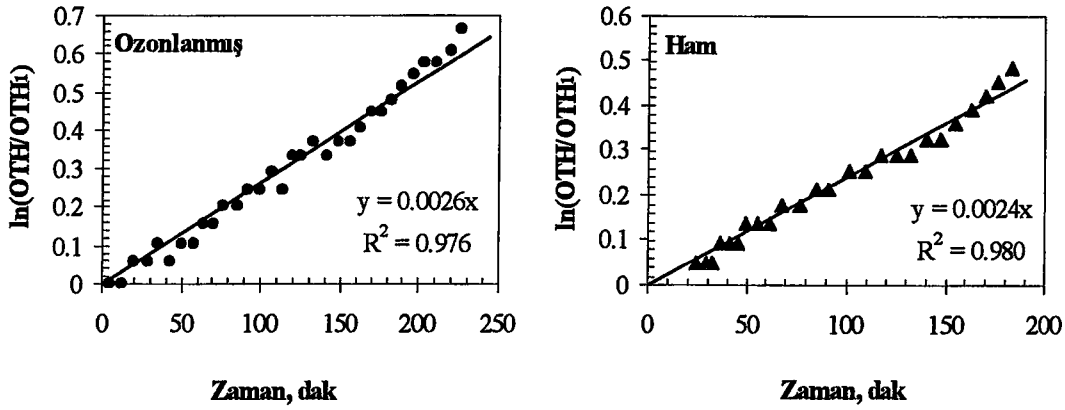
Şekil 6.59 S_S ve Y_H 'in respirometrik yöntemle belirlenmesi

Tablo 6.15 Ham ve ozonlanmış atıksuyun KOİ bileşenleri

Parametre	Birim	Atıksu	Ozonlanmış Atıksu
$S_I = S_{R1} - S_{PG}$	mg/L	106	81
$Y_I = S_I/S_{T0}$	-	0.15	0.12
$Y_{SP} = (S_{R1} - S_I)/(S_{T0} - S_I)$	-	0.22	0.21
$S_{P2} = S_{R2} - S_I$	mg/L	165	155
$C_{S0} = S_{P2} \cdot S_{S0}/S_{P1}$	mg/L	737	742
$X_I = C_{T0} - C_{S0} - S_I$	mg/L	258	335
$S_S = \Delta O_{SS}/(1 - Y_H)$	mg/L	61	98
$X_S = C_T - S_S - S_I - X_I$	mg/L	676	563

ortamdan ayrılacağını düşünürsek, tek olumsuz etki biyolojik çamurdaki biyolojik inert madde miktarının artışı olacaktır.

Maksimum çoğalma hızının μ_H bulunması bölüm 5’de izah edildiği gibi yapılmıştır. Ozonlanmamış ve ozonlanmış numunelerin çoğalma hızı $\ln(OTH/OTH_0)$ ’ın zamna karşı çizdirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminde bulunmuştur (Şekil 6.60).



Şekil 6.60 Maksimum çoğalma hızının (μ_H) belirlenmesi

Şekilden elde edilen eğim gün cinsinden ifade edilirse ($\mu_H - b_H$), ozonlanmış numune için 3.9 gün^{-1} ve ozonlanmamış numune için 3.6 gün^{-1} bulunur. b_H/μ_H oranının %5 olduğu kabul edilirse (Kappeler ve Gujer, 1992) bu durumda ozonlanmış ve ozonlanmamış numuneler için maksimum çoğalma hızı (μ_H) sırasıyla, 3.7 ve 3.4 olacaktır.

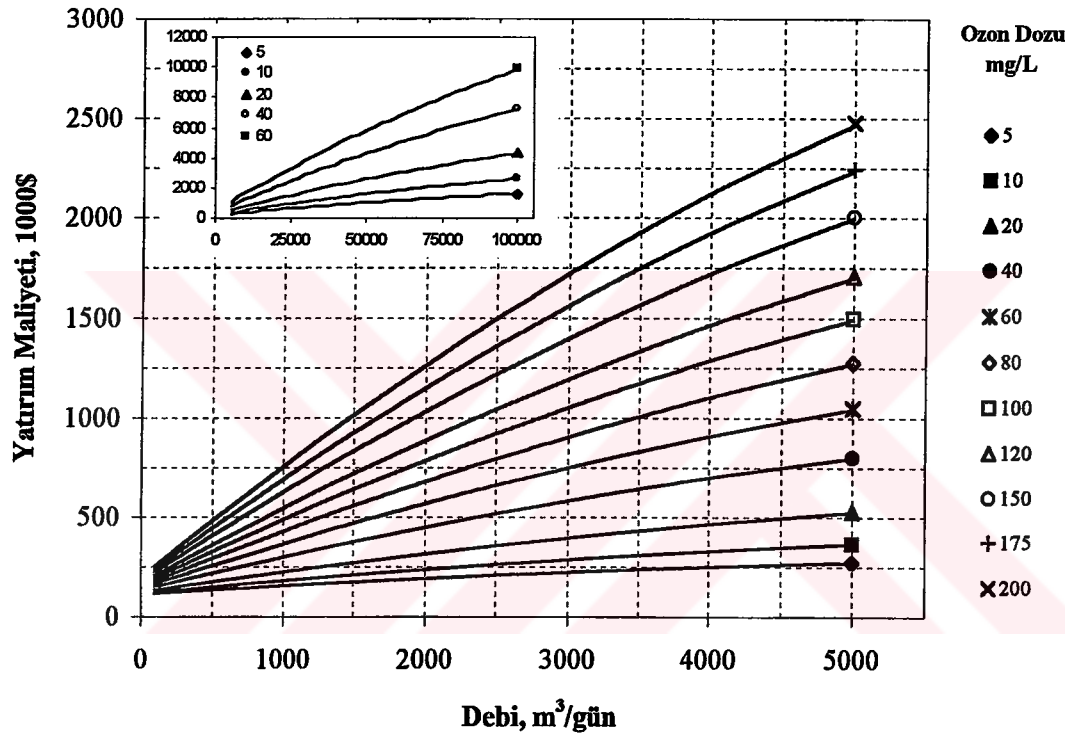
Yukarıda bulunan sonuçtan da anlaşılacağı üzere ozonlama ile maksimum çoğalma hızını bir miktar artırmak mümkün olmaktadır.

Ozonlamanın atıksu karakterizasyonuna etkisi üzerine literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu durum elde edilen bilgilerin tartışılmasını imkan dışı bırakmıştır.

Bu çalışmada bir tek ozon dozu ile çalışılmıştır. Kısmi ozonlamanın biyolojik artırılabilirliğe etkisinin daha detaylı incelenebilmesi için birden fazla ve artan ozon dozlarıyla çalışma yapılması gerekmektedir. Bu ise oldukça detaylı bir çalışmayı gerektirdiği için başka bir doktora tezinin konusu olarak düşünülerek, çalışma yukarıda verilen kısmı ile sınırlandırılmıştır.

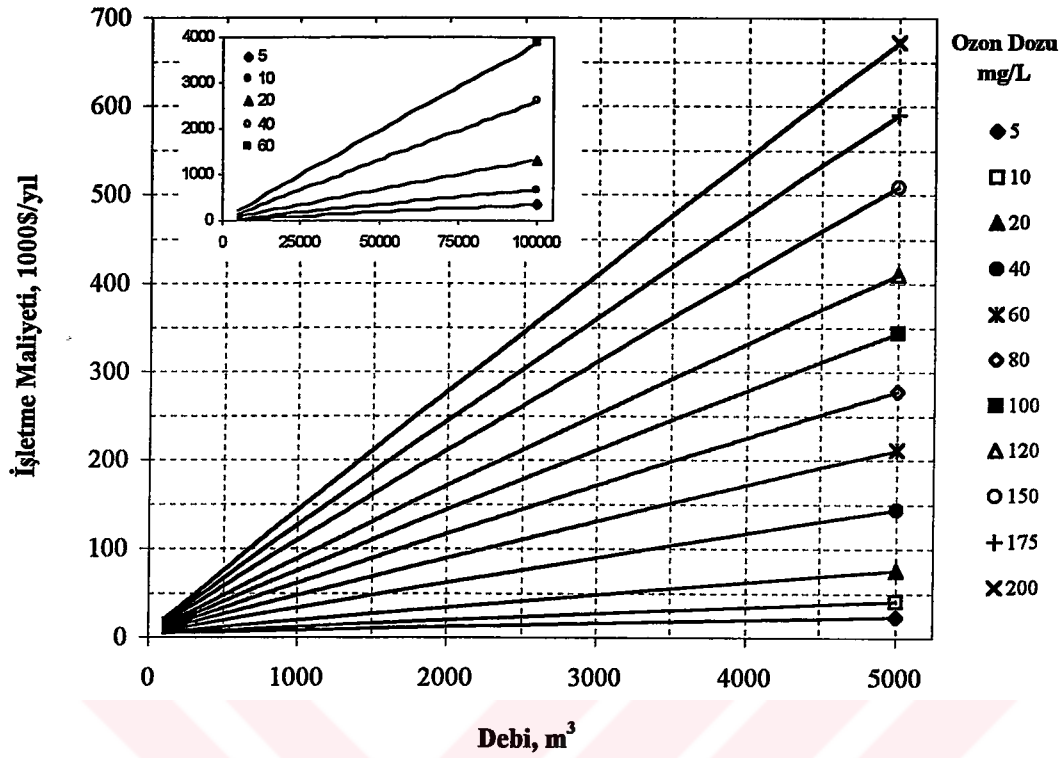
6.7 Ozonlama ile Renk Gideriminde Ekonomik Değerlendirme

Şekil 6.61’de, 5. bölümdeki hesap esaslarına göre hesaplanmış ozon dozu ve debiye göre, ilk yatırım maliyet eğrileri verilmiştir. Buna göre ozon dozu sabit olmak üzere debi arttıkça maliyet de artmaktadır. Ancak bu artış azalan hızlı bir artıştır ve birim debi başına maliyetin azaldığını göstermektedir. Aynı debide ozon dozunun artırıldığı durumlarda da maliyet artmaktadır. Bu artış, debinin küçük olduğu durumlarda az, büyük olduğu durumlarda çok olmaktadır.



Şekil 6.61 Uygulanacak ozon dozuna göre debi-maliyet ilişkisi

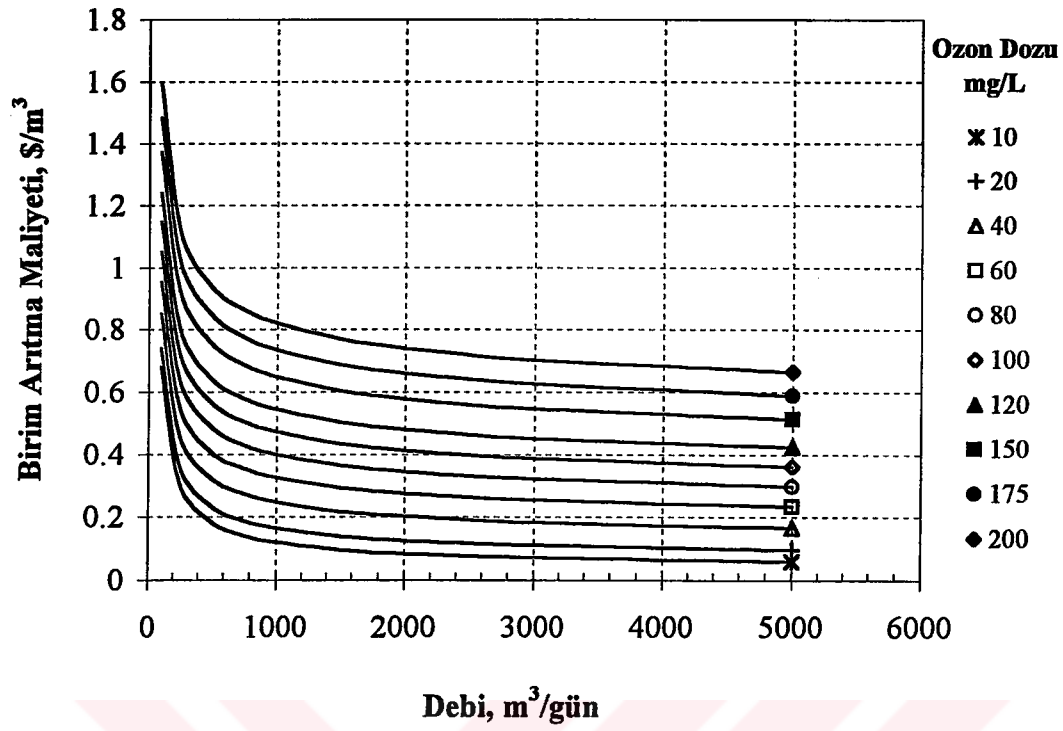
Şekil 6.62 debiye bağlı olarak işletme maliyetlerinin değişimini göstermektedir. İşletme maliyeti (YİM), ETM ve BOM'dan oluşmaktadır. Bunlardan BOM, OJSM'ye, dolayısıyla ozon dozuna ve debiye bağlı olarak değişmektedir. İlk yatırım maliyetinin en önemli bileşeni olan OJSM debiye bağlı olarak azalan bir artış trendine sahip olduğuna ve OJSM'nin %4'lük bir kısmını BOM oluşturduğuna göre BOM da aynı değişimi gösterecektir. ETM tüketilen elektriğe bağlı olarak artmakta ve ozon dozu ile lineer olarak yükselmektedir. Buna göre YİM eğrilerinin karakterini belirleyen esas bileşenin BOM olduğunu söylemek mümkündür.



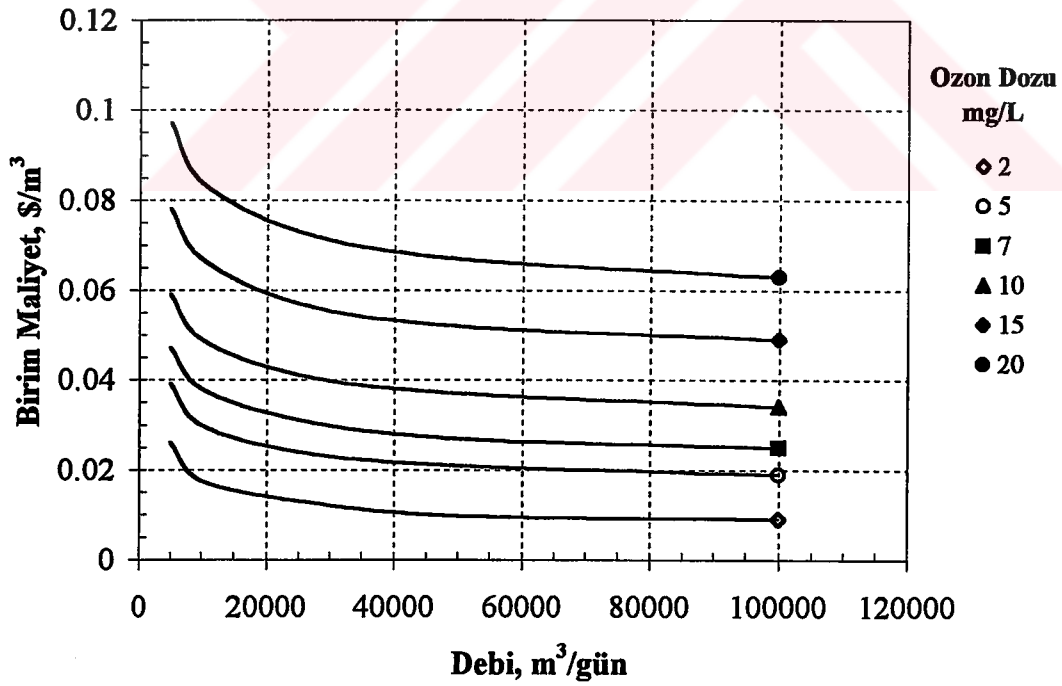
Şekil 6.62 Uygulanacak ozon dozuna göre debi-işletme maliyeti ilişkisi

Şekil 6.63, birim maliyet eğrilerini göstermektedir. Şekil 6.63a, gerekli ozon dozu ihtiyacı 10-200 mg/L arasında kalan ve debisi 5000 m³/gün'e kadar olan arıtma için, Şekil 6.63b ise ozon dozu ihtiyacı 2-20 mg/L arasında ve debisi 5,000-100,000 m³/gün olan ve su ve atıksu dezenfeksiyonu için hazırlanmıştır. Şekil 6.63'den de açıkça görüldüğü gibi debi arttıkça birim arıtma maliyeti düşmektedir. Debinin 1000 m³/gün'lük değerinden sonra birim maliyetteki değişme çok az olmakta, 25,000 m³/gün değerinden sonra ise değişim ihmal edilebilecek derecelere inmektedir.

Düşük ozon dozlarında, 100 m³/gün debinin birim arıtma maliyeti ile 1000 m³/gün debinin birim arıtma maliyetleri arasında altı kata varan farklar oluşmaktadır. Bu fark gerekli ozon dozu arttıkça azalmaktadır; ancak hiçbir zaman 2 katın altına inmemektedir. Buna göre, pahalı bir proses olan ozonlamanın, debisi 1000 m³/gün'den daha büyük olan su/atıksu arıtma tesislerinde kullanımı arıtma maliyeti açısından uygun olmaktadır.



(a) Debi: 0 - 5,000 m³/gün



(b) Debi: 5,000 – 100,000 m³/gün

Şekil 6.62 Debi-Birim Maliyet ilişkisi

6.7.1 Uygulama

İkitelli Fatih Sultan Mehmet (FSM) Han İçmesuyu Tasfiye Tesisi'nde, klasik su arıtma tesislerinde bulunan ön klorlama yerine ozonlama sistemi tercih edilmiştir. Bu verilen uygulamada, 1999 yılında işletmeye açılan İkitelli Fatih Sultan Mehmet Han İçmesuyu Tasfiye Tesisi ozonlama sisteminin tahmini maliyet hesapları ile gerçek maliyetleri karşılaştırılmıştır.

Debisi 420,000 m³/gün olan arıtma tesisinde 6 dakikalık bir bekletme süresi ile 1.5 mg/L'lik bir ozon dozu uygulanmaktadır. Terfi gerektirmeyen bir arazide kurulmuş olan arıtma tesisinin ozonlama sisteminin ilk yatırım ve işletme maliyetleri ile birim maliyetinin hesaplanması aşağıda verilmiştir. Ozonlama sistemi İSKİ'nin öz kaynakları ile kredi kullanılmadan alınmıştır. Ancak karşılaştırma yapabilmek amacıyla, dolar bazında %10 faiz ve 15 yıl geri ödeme şartları ile alındığı kabul edilmiştir. Yapılan hesapların sonuçları Tablo 6.16'da özetlenmiştir.

Tablo 6.16 İkitelli FSM Han İçmesuyu Arıtma Tesisi maliyet bileşenleri

	Formüllerden (Tahmini)	Gerçek Fiyat
Ozon Dozu, mg/L	1.5	1.5
Ozonatör Kapasitesi*, kg/saat	25	25
Temas Tankı Hacmi, m ³	1728	1728
OJSM, 1000 \$	1,570	1,400
TTM, 1000 \$	286	282
OOM, 1000 \$	114	176
TYM, 1000 \$	1970	1858
ETM, 1000 \$/yıl	275	275
BOM, 1000 \$/yıl	47	42
YİM, 1000 \$/yıl	322	317
BAM, \$/m ³	0.0038	0.0037

* 2 adet 12.5 kg/saat kapasiteli ozonatör

Yukarıda verilen uygulama da göstermiştir ki, bu çalışmada verilen hesaplama esasları ile yapılan maliyet tahminleri, bir ozonlama sisteminin planlanması esnasında kullanılabilir niteliktedir.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Tekstil endüstrisi atıksuları ve boyar maddeleri üzerinde yapılan deneysel çalışmalar ve sonuçların değerlendirmelerden aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Tüketilen ozon dozu (D_t) ile renk giderimi arasında;

$$C = C_0 - \frac{D_t}{m + nD_t}$$

ile ifade edilen bir bağıntı mevcuttur ve deney sonuçlarına uygun sonuçlar vermektedir. Bu bağıntı renk gideriminde stokiyometrik ozon dozunun bulunmasında çok büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Modele pH ve boya konsantrasyonu gibi parametreleri de dahil etmek mümkündür.

- Birim zamanda, belli hacimdeki bir atıksuya uygulanan ozon dozunun artırılması (D_0) reaksiyon derecesini etkilememekte, buna karşılık reaksiyon hızını artırmaktadır. Bu artış gaz fazdan sıvı faza ozon transferinin artışından kaynaklanmaktadır. Ancak bu durum ozon kullanım oranını azaltmaktadır. Ozon tüketimi ile renk giderimi arasında stokiyometrik bir oran bulunmaktadır.
- pH'nın ozonla oksidasyon hızı üzerindeki etkisi oldukça sınırlıdır. Yüksek pH reaksiyon hızını ve ozon kullanma oranını artırmaktadır. Asidik ve nötral pH'larda oksidasyon hızı ve efektif ozon kullanma oranları arasında anlamlı bir farklılık olmamaktadır.
- Atıksuyun renk yoğunluğu ve atıksuda bulunan boya türünün okside olma kabiliyeti temas süresinin uzamasına veya kısalmasına sebep olmaktadır. Zor okside olan boya türlerinin hakim olduğu atıksulardan renk gideriminde düşük ozon dozları ve uzun temas süreleri ozon kullanımı açısından daha uygun olmaktadır.

- Artan boyar madde konsantrasyonu ile boya giderim hız sabitleri azalmaktadır. Bu durum oksidasyon sırasında oluşan boya dekompozisyon ürünlerinin ozon kullanımında boya bileşikleri ile rekabete girerek boya dekompozisyon hızını azaltması ve artan boya konsantrasyonu ile çözünen ozon konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak meydana gelmektedir. Ayrıca başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça spesifik ozon dozu (D_s) azalmaktadır.
- Çok yüksek renk gideriminin sağlandığı durumlarda %15-30 arasında KOI , %5-15 arasında TOK giderme verimleri elde edilmiştir. Aynı şartlarda BOI_5 'in süre arttığı ve sonra azaldığı gözlenmiştir. Biyolojik arıtılabilirliğin artması oksidasyon ara ürünlerinin bir kısmının biyolojik indirgenebilen bileşikler haline dönüşmeleriyle açıklanabilir.
- Gerek sentetik numunelerde, gerek biyolojik arıtma tesisi çıkış atıksularında ve gerekse renk yoğunluğu düşük olan atıksulardan renk giderimi 3-10 dakikalık bir reaksiyon süresi içerisinde tamamlanmaktadır. Ancak dengeleme tankı gibi rengin yanında organik madde bakımından da zengin olan atıksularda oksidasyon süresi ve ozon ihtiyacı rekabet edici diğer organikler sebebiyle artmaktadır.
- Kısmi ozonlama ile atıksuyun inert organik kısmında (S_I) azalma, kolay ayrışan kısmında (S_S) bir miktar artış meydana gelmektedir. Ayrıca ozonlama ile maksimum çoğalma hızını bir miktar artırmak da mümkün olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abdo M.S.E., Shaban H. and Bader M.S.H., 1988.** Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalysts, *Journal of Environmental Science and Health (A)*, **23**(7), 697-710
- Adams C.D., Fusco W. and Kanzelmeyer T., 1995.** Ozone, hydrogen peroxide /ozone and UV/ozone treatment of chromium-and copper-complex dyes: Declorization and metal release, *Ozone Science & Engineering*, **17**, 149-162
- Adams C.E., Ford D.L. and Eckenfelder W.W., 1981.** Development of design and operational criteria for wastewater treatment, p.347
- Aieta E.M., Reagan K.M., Lang J.S., McReynolds L., Kang J.-W. and Glaze W.H., 1988.** Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Pilot-scale evaluations, *Journal of American Water Work Association (AWWA)*, **80**(5), 64-72
- Anderson G.K., Saw C.B. and Howarth C.R., 1984.** Ozonolysis of wastewater using a spinning disc reactor, *Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference*, Purdue University, Lafayette, Indiana, May 8-10, 163-172
- Andreozzi R., Caprio V. and Insola A., 1996.** Kinetic and mechanism of polyethyleneglycol fragmentation by ozone in aqueous solution, *Water Research*, **30**(12), 2955-2960
- APHA, AWWA and WEF, 1995.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edn, Washington DC, USA.
- Arai H., Arai M. and Sakumoto A., 1986.** Exhaustive degradation of humic acid in water by simultaneous application of radiation and ozone, *Water Research*, **20**(7), 885-891
- Bayduz N., 1996.** Boyama Teknolojisi I-Ders Notları, Marmara Ün. Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü, İstanbul
- Beltrán F.J., Encinar J.M. and García-Araya J.F., 1990.** Ozonation of *o*-cresol in aqueous solutions, *Water Research*, **24**(11), 1309-1316
- Beltrán F.J., Encinar J.M. and García-Araya J.F., 1993.** Oxidation by ozone and chlorine dioxide of two distillery contaminants: Gallic acid and epicatechin, *Water Research*, **27**(6), 1023-1032
- Beltrán F.J., Encinar J.M. and González J.F., 1997.** Industrial wastewater oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation, *Water Research*, **31**(10), 2415-2428

- Beltrán F.J., Encinar J.M. and Alonso M.A., 1998.** Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. single ozonation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**(1), 25-31
- Benitez F.J., Beltrán-Heredia J. and Gonzáles T., 1991.** Kinetic of the reaction between ozone and MCPA, *Water Research*, **25**(11), 1345-1349
- Benoit-Guyod J.L., Crosby D.G. and Bowers J.B., 1986.** Degradation of MCPA by ozone and light, *Water Research*, **20**(1), 62-72
- Beschkov V., Bardarska G., Gulyas H. and Sekoulov I., 1996.** Degradation of triethylene glycol dimethyl ether by ozonation combined with UV irradiation or hydrogen peroxide addition, *1st International Conference on Oxidation Technology, Water and Wastewater Treatment*, Goslar, Germany, May 12-15
- Beszedits S., 1980.** Ozonation to decolor textile effluents, *American Dyestuff Reporter*, **69**(8), 37
- Beydilli M.İ., Pavlostathis S.G. and Tincher W.C., 1998.** Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science & Technology*, **38**(4-5), 225-232
- Bhattacharya S.K., 1992.** Treatment of Textile Wastes, in *Handbook of Industrial Waste Treatment Vol.1*, pp.307-322, Eds. Wang L.K. & Wang M.H.S., Marcel Dekker Inc.
- Brambilla A.M., Calvosa L., Monteverdi A., Polesello S. and Rindone B., 1993.** Ozone oxidation of polyethoxylated alcohols, *Water Research*, **27**(8), 1313-1322
- Buckley C.A., 1992.** Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents, *Water Science & Technology*, **25**(10), 203-209
- Calvosa L., Monteverdi A., Rindone B. and Riva G., 1991.** Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation, *Water Research*, **25**(8), 985-993
- Carrière J., Jones J.P. and Broadbent A.D., 1993.** Decolorization of textile dye solution, *Ozone Science & Engineering*, **15**, 189-200
- Channing K.L.F. and Helz G.R., 1983.** Solubility of ozone in aqueous solution of 0-0.6 M ionic strength at 5-30 °C, *Environmental Science & Technology*, **17**(3), 145-149.
- Correia V.M., Stephenson T. and Judd S.J., 1994.** Characterization of textile wastewater-A review, *Environmental Technology*, **15**, 917-929
- Davis R.J., Gainer J.L., O'Neal G. and Wu I-W., 1994.** Photocatalytic decolorization of wastewater dyes, *Water Environment Research*, **66**(1), 50-53

- Dore, M.**, 1985. The different mechanism of the action of ozone on aqueous organic micropollutants, *Proc. of the Int. Conf.: The Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment*, London, 13-14 November, 321-335
- Eckenfelder W.W.**, 1989. Industrial water pollution control, McGraw-Hill Book Co., Singapore, 310-311
- Edwards M., Benjamin M.M. and Tobiason J.E.**, 1994. Effect of ozonation on coagulation of NOM using polymer alone and polymer/metal salt mixtures, *Journal of American Water Work Association (AWWA)*, **86**(1), 105-116.
- Eisenhauer H.R.**, 1968. The ozonation of phenolic wastes, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **40**(11), 1887-1899
- Ekama G.A. Dold P.L. and Marais G.V.R.**, 1986. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge system. *Water Science & Technology*, **23**, 91-114
- El-Geundi M.S.**, 1991. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Research*, **25**(3), 271-273
- EPA**, 1978. Textile Processing Industry, US Environmental Protection Agency, EPA-625/778-002, Washington.
- EPA**, 1986. Design Manual, Municipal Wastewater Disinfection, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/625/1-86/021, Washington.
- EPA**, 1996. Manual, Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/625/R-96/004, Washington
- Ertaş T.T. ve Talınlı İ.**, 1998. Siyanürün ozonla oksidasyonu ve kinetiği, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, **8**(2), 19-25
- Esplugas S., Marco A. and Saum G.**, 1996. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *1. International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, 12-15 May, Goslar, Germany
- Evans, F.L.**, 1972. Ozone in Water and Wastewater Treatment, Ann Arbor Science Publisher Inc., Michigan.
- Fronk C.A.**, 1987. Destruction of volatile organic contaminant in drinking water by ozone treatment, *Ozone Science & Engineering*, **9**, 265-288
- Gähr F., Hermanuts F. and Oppermann W.**, 1994. Ozonation- An important technique to comply with new German Laws for textile wastewater treatment, *Water Science & Technology*, **30**(3), 255-263

- Germirli F., Orhon D. ve Tünay O., 1990.** Tekstil endüstrisinde atıksu özelliklerini etkileyen faktörler-Örnek tesislere uygulanması, *İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu 90*, Eylül, İstanbul
- Germirli F., Orhon D. and Artan N., 1991.** Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewater. *Water Science & Technology*, **23**(4-6), 1077-1086.
- Gilbert E., 1988.** Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by the example of humic acids, *Water Research*, **22**(1), 123-126
- Glaze W.H. and Kang J-W., 1989.** Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **28**(11), 1580-1587
- Gould J.P. and Groff K.A., 1987.** The kinetics of ozonolysis of synthetic dyes, *Ozone Science & Engineering*, **9**, 153-164
- Göknil H., Toröz İ. ve Cimşit Y., 1984.** Endüstriyel atıksuların kontrol ve kısıtlama esasları projesi-Tekstil endüstrisi, *İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi*, Aralık, İstanbul
- Gönenç D.T., İnce N. and Bolton J.R., 1996.** Removal of an azo dye Reactive Black 5 by UV/H₂O₂ treatment, *1st International Conference on Oxidation Technology, Water and Wastewater Treatment*, Goslar, Germany, May 12-15
- Grasso D. and Weber W.J., 1998.** Mathematical interpretation of aqueous-phase ozone decomposition rates, *Journal of Environmental Engineering*, **115**(3), 541-559
- Green J.M. and Sokol C., 1985.** Using color to decolorize dyeing plant wastewater, *American Dyestuff Reporter*, **74**(4), 50
- Gregor K.H., 1994.** Oxidative decolorization of textile waste water with advanced oxidation processes in *Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*, Volume 2, Technomic Publishing Co. Inc.
- Gürol M.D and Singer C., 1982.** Kinetic of ozone decomposition: A dynamic approach, *Environmental Science & Technology*, **16**(7), 377-383
- Gürol M.D and Singer C., 1983.** Dynamics of the ozonation of phenol-II: Mathematical simulation, *Water Research*, **17**(9), 1173-1181
- Gürol M.D. and Vatistas R., 1987.** Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + UV radiation: A comparative study, *Water Research*, **21**(8), 895-900
- Hoigné J. and Bader H., 1976.** The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, **10**, 377-386

- Hoigné J. and Bader H., 1983a.** Rate constant of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: Non-dissociating organic compounds, *Water Research*, **17**, 173-183
- Hoigné J. and Bader H., 1983b.** Rate constant of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water-II: Dissociating organic compounds, *Water Research*, **17**, 185-194
- Hoigné J. and Bader H., 1985.** Rate constant of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water: Inorganic compounds and radicals, *Water Research*, **19**(8), 993-1004
- Hornig J.-Y. and Huang S.-D., 1993.** Removal of organic dye (Direct Blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation techniques, *Environmental Science and Technology*, **27**(6), 1169-1175
- Horvath M., Bilitzky L. and Hüttner J., 1985.** Ozone, Elsevier Science Publishers
- Hsu Y.-C. and Huang C.-J., 1997.** Ozone transfer with optimal design of a new gas-induced reactor, *AIChE Journal*, **43**(9), 2336-2342
- Hu T.-L., 1996.** Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera, *Water Science & Technology*, **34**(10), 89-95
- Huang C.R., Lin Y.K. and Shu H.Y., 1994.** Wastewater decolorization and TOC reduction by sequential treatment, *American Dyestuff Reporter*, **83**(10), 15
- Huang S., Diyamandoglu V. and Fillos J., 1993.** Ozonation of leachates from aged domestic landfills, *Ozone Science & Engineering*, **15**, 433-444
- Hyde R.A. and Walker R.A., 1985.** Economic aspects of ozone treatment of water, *Proceedings of the International Conference The Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment*, London, 13-14 November, 300-307
- Jekel M.R., 1994.** Flocculation effects of ozone, *Ozone Science & Engineering*, **16**, 55-56.
- Kabdaşlı I., Tünay O., Artan R. and Orhon D., 1995.** Acrylic dyeing wastewaters characterization and treatability, *Prep. 3rd Int. Conference Appropriate Waste Management Technologies for Developing Countries*, 339-348, Nagpur, India
- Kanekar P., Sarnaik S. and Kelkar A., 1996.** Microbial technology for management of phenol bearing dyestuff wastewater, *Water Science & Technology*, **33**(8), 47-51
- Kang S.-F. and Chang H.-M., 1997.** Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent, *Water Science & Technology*, **36**(12), 215-222

- Kanzelmeyer T.J and Adams C.D., 1996.** Removal of copper from a metal-complex dye by oxidative pretreatment and ion exchange, *Water Environment Research*, **68**(2), 222-228
- Kappeler J. and Gujer W., 1992.** Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling, *Water Science & Technology*, **25**(6), 125-139
- Killops S.D., 1986.** Volatile ozonization products of aqueous humic material, *Water Research*, **20**(2), 153-165
- Kocaman Ü., Sezer S., Simsar A., Yılmaz S., Kayserili E. ve Atıcı F., 1998.** Tekstil endüstrisinde kirlenme kontrolü:Altınyıldız Mensucat ve Konfeksiyon A.Ş., *Ind. Waste Man. Yılıçi Öd.*, İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Haziran
- Koyuncu İ. and Afşar H., 1996.** Decomposition of dyes in the textile wastewater with ozone, *Journal of Environ. Science and Health A*, **31**(5), 1035-1041
- Krull R., Hemmi M., Otto P. and Hempel D.C., 1998.** Combined biological and chemical treatment of highly concentrated residual dyehouse liquors, *Water Science & Technology*, **38**(4-5), 339-346
- Ku Y., Su W.-J. and Shen Y.-S., 1996.** Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 3369-3374
- Kuo W.G., 1992.** Decolorizing dye wastewater with Fenton's Reagent, *Water Research*, **26**(7), 881-886
- Kusakabe K., Aso S., Wada T., Hayashi J.-I., Morooka S. and Isomura K., 1991.** Destruction rate of volatile organochlorin compounds in water by ozonation with ultraviolet radiation, *Water Research*, **25**(10), 1199-1203
- Lai M-S., Jensen J.N. and Weber A.S., 1995.** Oxidation of simazine: Ozone, ultraviolet and combined ozone/ultraviolet oxidation, *Water Environment Research*, **67**(3), 340-346
- Lamarre L., 1997.** A fresh looks at ozone, *EPRI Journal*, **22**(4), 6-10.
- Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J. and Fowler G.D., 1997.** Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Science & Technology*, **36**(2-3), 173-180
- Langlais B., Reckhow D.A. and Brink D.R., 1991.** Ozone in Water Treatment, Application and Engineering, Lewis Publisher, Michigan, USA
- Ledon H.J., 1992.** Industrial Environmental Chemistry-Waste Minimization in Industrial Processes and Remediation of Hazardous Waste, in *Ozone for Waste Remediation and Wastewater Treatment*, Plenum Press, New York.

- Lee S.Y., Ruutel P., Barratt P.A. and Tsui Y.P., 1999.** Impinging zone reactor and its mathematical model for ozonation of waste water, *Ozone Science & Engineering*, **21(5)**: 501-522
- Lei L., Hu X., Chu H.P., Chen G. and Yue P.L., 1997.** Catalytic wet air oxidation of dyeing and printing wastewater, *Water Science & Technology*, **35(4)**, 311-319
- Leitner N.K.V., Papailhou A.-L., Croué J.-P., Peyrot J. and Dore M., 1994.** Oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and ethyl tert-butyl ether (ETBE) by ozone and combined ozone/hydrogen peroxide, *Ozone Science & Engineering*, **16**, 41-54
- Li X.Z. and Zhang M., 1996.** Decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂-sensitized photo-oxidation process, *Water Science & Technology*, **34(9)**, 49-55
- Liakou S., Pavlou S. and Lyberatos G., 1997a.** Ozonation of azo dyes, *Water Science & Technology*, **35(4)**, 279-286
- Liakou S., Kornaros M. and Lyberatos G., 1997b.** Pretreatment of azo dyes using ozone, *Water Science & Technology*, **36(2-3)**, 155-163
- Lin S.H. and Lin C.M., 1991-92.** Decolorization of textile waste effluents by ozonation, *Journal of Environmental Systems*, **21(2)**, 143-156
- Lin S.H. and Lin C.M., 1993.** Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Water Research*, **27(12)**, 1743-1748
- Lin S.H. and Liu W.Y., 1994.** Continuous treatment of textile wastewater by ozonation and coagulation, *Journal of Environmental Engineering*, **120(2)**, 437-445
- Lin S.H. and Peng C.F., 1994.** Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Research*, **28(2)**, 277-282
- Lin S.H. and Wu C.L., 1996.** Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange, *Water Research*, **30(8)**, 1851-1857
- Lin S.H. and Ho S.J., 1996.** Catalytic wet-air oxidation of high strength industrial wastewater, *Applied Catalysis B: Environmental*, **9**, 133-147
- Lin S.H. and Chen M.L., 1997a.** Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Research*, **31(4)**, 868-876
- Lin S.H. and Chen M.L., 1997b.** Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion exchange, *Desalination*, **109**, 121-130
- Lin S.H. and Chen M.L., 1997c.** Combined ozonation and ion exchange treatments of textile wastewater effluents, *Journal of Environ. Science and Health A*, **32(7)**, 1999-2010

- Lopez A., Ricco G., Mascolo G., Tiravanti G., Di Pinto A.C. and Passino R., 1995** Biodegradability enhancement of refractory pollutants by ozonation: A laboratory investigation on azo-dyes intermediate, *Water Science & Technology*, **38**(4-5), 239-245
- Mariñas B.J., Liang S. and Aieta E.M., 1993.** Modeling hydrodynamics and ozone residual distribution in a pilot-scale ozone bubble-diffuser contactor, *Journal of American Water Work Association (AWWA)*, **85**(3), 90-100.
- Masten S.J. and Butler J.N., 1986.** Ultraviolet-enhanced ozonation of organic compounds: 1,2-Dichloroethane and Trichloroethylene as model substrates, *Ozone Science & Engineering*, **8**, 339-353
- Metcalf and Eddy Inc., 1991.** Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, 3rd edn, McGraw-Hill, New York
- Meyer V., Carlsson F.H.H. and Oellermann R.A., 1992.** Decolourization of textile effluent using a low cost natural adsorbent material, *Water Science & Technology*, **26**(5-6), 1205-1211
- Mittal A.K. and Gupta S.K., 1996.** Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: Batch studies, *Water Science & Technology*, **34**(10), 81-87
- Möbius C.H. and Tolle M.C., 1997.** Enhanced biodegradability by oxidative and radiative wastewater treatment, *Water Science & Technology*, **35**(2-3), 245-250
- Munter R., Preis S., Kamenev S. and Siirde E., 1993.** Methodology of ozone introduction into water and wastewater treatment, *Ozone Science & Engineering*, **15**, 149-165
- Naumczyk J., Szpyrkowicz L. and Zilio-Grandi F., 1996.** Electrochemical treatment of textile wastewater, *Water Science & Technology*, **34**(11), 17-24
- Netzer A. and Miyamoto H.K., 1975.** The biotreatability of industrial dye wastes before and after ozonation and hypochlorination-dechlorination, *Proc. of the 30th Ind. Waste Conf.*, Purdue Univ., Lafayette, Indiana, May 6-8, 804-815
- Oeller H.J., Demel I. and Weinberger G., 1997.** Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages, *Water Science & Technology*, **35**(2-3), 269-276
- Orhon D., Germirli F., Meriç S. ve Tünay O., 1996.** Endüstriyel atıksuların ön arıtımında anlamlı denetim parametreleri ve kirlilik katsayılarının belirlenmesi, İSKİ, İstanbul
- Ölmez T., 1999.** Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.Lisans Tezi, Haziran 1999.

- Peleg M.** 1976. The chemistry of ozone in the treatment of water, *Water Research*, **10**, 361-365
- Perkins W.S., Namboodri C.G. and Walsh W.K.**, 1994. Decolorization dyes with ozone and chlorine in *Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*, Volume 3, Technomic Publishing Co. Inc.
- Perkowski J., Kos L. and Ledakowicz S.**, 1996. Application of ozone in textile wastewater treatment, *Ozone Science & Engineering*, **18**, 73-85
- Powell W.W., Michelsen D.L., Boardman G.D., Dietrich A.M. and Woodby R.M.**, 1994. Removal of color and TOC from segregated dye discharges using ozone and Fenton's reagent in *Chemical Oxidation Technologies for the Nineties*, Volume 2, Technomic Publishing Co. Inc.
- Ramakrishna K.R. and Viraraghavan T.**, 1997. Dye removal using low cost adsorbents, *Water Science & Technology*, **36**(2-3), 189-196
- Rice R.G., Robson C.M., Miller G.W. and Hill A.G.**, 1981. Uses of ozone in drinking water treatment, *Journal of American Water Work Association (AWWA)*, **73**(1), 44-57
- Robson M.C. and Rice R.G.**, 1991. Wastewater ozonation in the U.S.A.-History and current status-1989, *Ozone: Science & Engineering*, **13**(1), 23-40
- Rozkov A., Strömberg A., Karlsson K. and Preis S.**, 1996. The impact of pretreatment with ozone on biodegradation of natural organic matter-Case study, *1st International Conference on Oxidation Technology, Water and Wastewater Treatment*, Goslar, Germany, May 12-15
- Ruppert G., Bauer R. and Heisler G.**, 1994. UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton reaction: Comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment, *Chemosphere*, **28**(8), 1447-1454
- Sarasa J., Roche M.P., Ormad M.P., Gimeno E., Puig A. and Ovelheiro J.L.**, 1998. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Water Research*, **32**(9), 2721-2727
- Saunders F.M., Gould J.P. and Southerland C.R.**, 1983. The effect of solute competition on ozonolysis of industrial dyes, *Water Research*, **17**(10), 1407-1419
- Sevimli M.F., Aydın, A.F., Öztürk, İ. and Sarıkaya, H.Z.**, 1999. Characterization and treatment of effluent from opium alkaloid processing industry, *Water Science & Technology*, **40**(1), 23-30
- Sevimli M.F., Kınacı C., and Çitil E.**, 2000. Ozonation of biologically treated opium alkaloid processing wastewater, *Fresenius Environmental Bulletin*, **9**(3-4), 129-136

- Shriver L.E. and Dague R.R., 1977.** Textile dye process waste treatment with reuse consideration, *Proceedings of the 32nd Industrial Waste Conference*, Purdue University, Lafayette, Indiana
- Shu H.-Y. and Huang C.-R., 1995.** Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and enhanced ozonation process, *Chemosphere*, **31**(8), 3813-3825
- Singer P.C. and Zilli W.B., 1975.** Ozonation of ammonia in wastewater, *Water Research*, **10**, 127
- Singer P.C. and Gürol M.D., 1983.** Dynamics of the ozonation of phenol-I: Experimental observations, *Water Research*, **17**(9), 1163-1171
- Snider E.H. and Porter J.J., 1974a.** Ozone treatment of dye waste, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **46**(5), 886-894
- Snider E.H. and Porter J.J., 1974b.** Ozone destruction of selected dyes in wastewater, *American Dyestuff Reporter*, **63**(8), 36-48,60
- Solozhenko E.G., Soboleva N.M. and Goncharuk V.V., 1995.** Decolourization of azodye solutions by Fenton's reagent, *Water Research*, **29**(9), 2206-2210
- Sotelo J.L., Beltrán F.J., Benitez F.J. and Beltrán-Heredia J., 1989.** Henry's Law constant for the ozone-water system, *Water Research*, **23**(10), 1239-1249
- Souther R.H. and Alspaugh T.A., 1957.** Textile wastes: Recovery and treatment, *Sewage and Industrial Wastes*, **29**(8), 918-935
- Stachelin J. and Hoigné J., 1982.** Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, **16**(10), 676-681
- Stachelin J. and Hoigné J., 1985.** Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environmental Science & Technology*, **19**, 120-126
- Stopka K., 1980.** Advanced ozone technology for cyanide destruction in electroplating, *Plating and Surface Finishing*, May, 77-79.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 1988.** TC. Çevre Bakanlığı
- Takahashi N., 1990.** Ozonation of several organic compounds having low molecular weight under ultraviolet irradiation, *Ozone Science & Engineering*, **12**, 1-18
- Takahashi N., Nakai T., Satoh Y. and Katoh Y., 1994.** Variation of biodegradability of nitrogenous organic compounds by ozonation, *Water Research*, **28**(7), 1563-1570

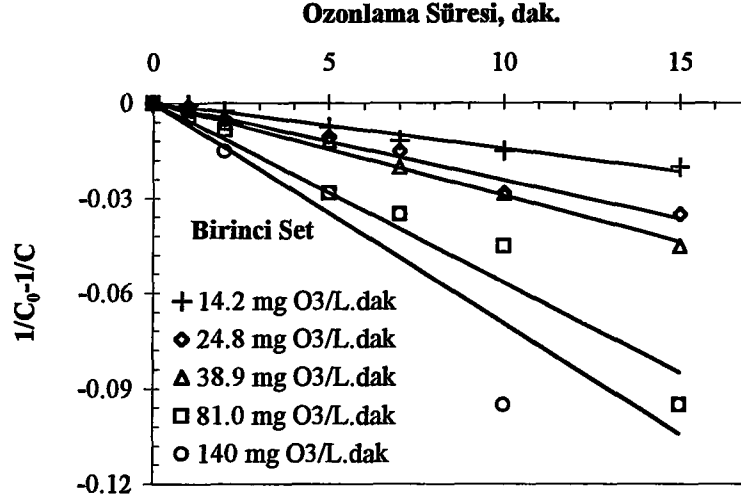
- Teramoto M., Imamura S., Yatagai N., Nishikawa Y. and Teranishi H., 1981.** Kinetics of the self-decomposition of ozone and the ozonation of cyanide ion and dyes in aqueous solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **14**(5), 383-388
- Tomiyaso H., Fukutomi H. and Gordon G., 1985.** Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, *Inorganic Chemistry*, **24**, 2962
- Trapido M., Veressinina Y. and Munter R., 1995.** Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions-A Kinetic study, *Environmental Technology*, **16**, 729-740
- Tünay O., Artan R. ve Orhon D., 1984.** Endüstrilerin Kirlenme Bazında Sınıflandırılması, TC. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi D.S. Araştırma Raporu, İTÜ Çevre ve Şehircilik UYGAR Merkezi
- Tünay O., 1996.** Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, Sayı:1582, İstanbul.
- Tünay O., Kabdaşlı I., Eremektar G. and Orhon D., 1996.** Color removal from textile wastewaters, *Water Science & Technology*, **34**(11), 9-16
- Tzitzis M., Vayenas D.V. and Lyberatos G., 1994.** Pretreatment of textile industry wastewater with ozone, *Water Science & Technology*, **29**(9), 151-160
- Unkroth A., Wagner V. and Sauerbrey R., 1997.** Laser-assisted photochemical wastewater treatment, *Water Science & Technology*, **35**(4), 181-188
- Vandevivere P.C., Bianchi R. and Vertraete W., 1998.** Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, *Jour. of Chemical Technology and Biotechnology*, **72**, 289-302
- Vigo T.L., 1994.** Textile processing and properties: Preparation, dyeing, finishing and performance, Elsevier Science, Amsterdam
- von Sonntag C., Dowideit P., Fang X., Mertens R., Pan X., Schuchmann M.N. and Schuchmann H.P., 1997.** The fate of peroxy radicals in aqueous solution, *Water Science & Technology*, **35**(4), 9-15
- Wada H. and Naoi T., 1994.** Recycling of cyanide wastewater by ozone oxidation combined with UV radiation and ion exchange, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **27**(2), 262-264
- Wang Y. and Yu J., 1998.** Adsorption and degradation of synthetic dyes on the mycelium of *Trametes versicolor*, *Water Science & Technology*, **38**(4-5), 233-238

- Watt R.D., Kirsch E.J. and Grady C.P.L., 1985.** Characteristics of activated sludge effluents before and after ozonation, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **57**(2), 157-167
- Wenzel H., Knudsen H.H., Kristensen G.H. and Hansen J., 1996.** Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton, *Desalination*, **106**, 195-203
- Westerhoff P., Minear R. and Amy G., 1998.** NOM's role in bromine and bromate formation during ozonation, *Journal of American Water Work Association*, **90**(2), 82-94
- Wu B.J., Eiteman M.A. and Law S.E., 1998.** Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, **124**(3), 272-277
- Yao C.C. D. and Haag W.R., 1991.** Rate constant for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Water Research*, **25**(7), 761-773
- Yue P.L., 1997.** Oxidation reactors for water and wastewater treatment, *Water Science & Technology*, **35**(4), 189-196
- Yurteri C. and Gürol M.D., 1987.** Removal of dissolved organic contaminants by ozonation, *Environmental Progress*, **6**(4), 240-245
- Yurteri C. and Gürol M.D., 1988.** Ozone consumption in natural water: Effect of background organic matters, pH and carbonate species, *Ozone Science & Engineering*, **10**(3), 277
- Yurteri C. and Gürol M.D., 1989.** Evaluation of kinetic parameters for the ozonation of organic micropollutants, *Water Science & Technology*, **21**, 465-476
- Yurteri C. and Gürol M.D., 1990.** Ozonation of trace organic compounds: Model prediction versus experimental data, *Ozone Science & Engineering*, **12**, 217-229



EKLER

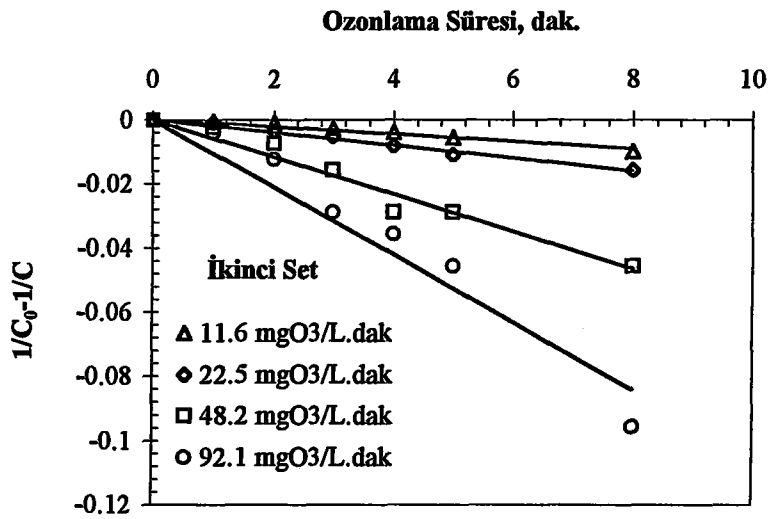
Ek A. Dengeleme Tankı Atıksuyu Renk Gideriminde Ozon Dozunun Etkisi



Şekil A.1 Birinci set deney sonuçlarının ikinci derece kinetiğine uygulanması
(Ozon dozunun renk giderimine etkisi)

Tablo A.1 Birinci set ozon dozu renk giderimi deney ve model sonuçları

Ozonlama Süresi, dak	Renk, Pt-Co									
	140 mgO ₃ /L.dak		81.0 mgO ₃ /L.dak		38.9 mgO ₃ /L.dak		24.8 mgO ₃ /L.dak		14.2 mgO ₃ /L.dak	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
1	105	82	135	101	150	128	165	143	185	159
2	50	51	75	67	90	92	100	108	135	128
5	30	24	30	33	60	50	65	62	80	81
7	25	18	25	25	40	38	50	49	60	65
10	10	13	20	18	30	28	30	37	50	50
15	10	9	10	12	20	20	25	26	40	36



Şekil A.2 İkinci set deney sonuçlarının ikinci derece kinetiğine uygulanması
(Ozon dozunun renk giderimine etkisi)

Tablo A.2 İkinci set ozon dozu renk giderimi deney ve model sonuçları

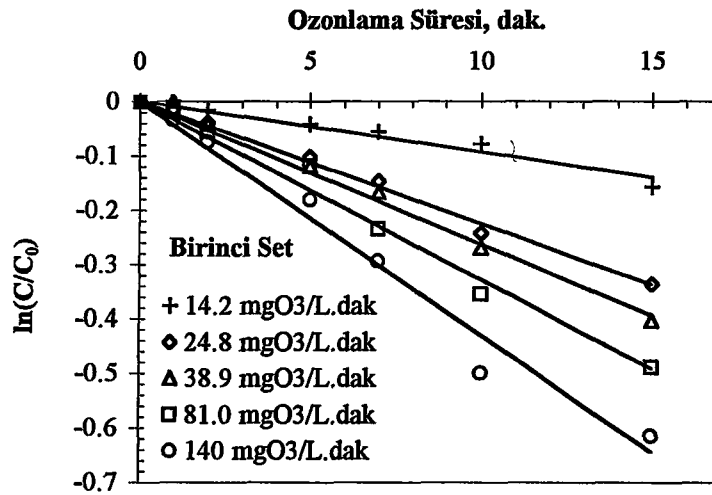
Ozonlama süresi (dak)	Renk, Pt-Co							
	92.1 mgO ₃ /L.dak		48.2 mgO ₃ /L.dak		22.5 mgO ₃ /L.dak		11.6 mgO ₃ /L.dak	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	230	230	230	230	230	230	230	230
1	120	66	150	104	190	152	200	184
2	60	38	85	67	125	113	185	154
3	30	27	50	50	105	90	140	132
4	25	21	30	39	80	75	120	116
5	20	17	30	33	65	64	100	103
8	10	11	20	22	50	45	90	77

Tablo A.3 Birinci set ozon kullanma bilgileri

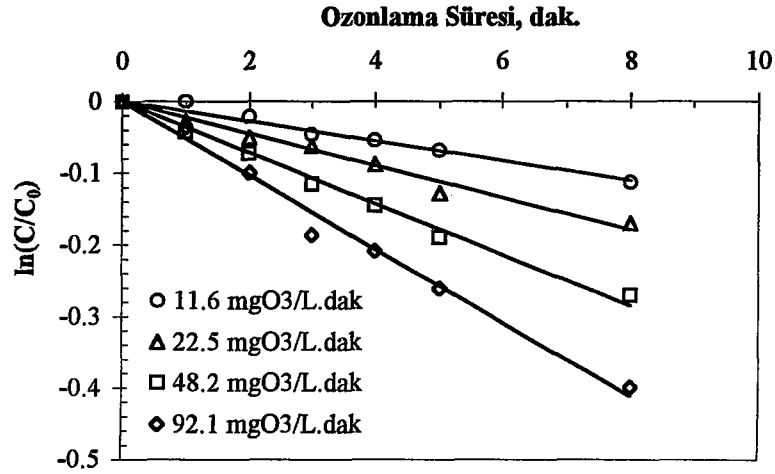
Reaksiyon Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oranı, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
140 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	140	57.3	82.7	59.1
2	280	142	138	49.2
5	700	466	234	33.5
7	980	698	282	28.8
10	1400	1070	330	23.5
15	2100	1696	404	19.2
81.0 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	81	25.0	56.0	69.2
2	162	67.6	94.4	58.3
5	405	229	176	43.4
7	567	343	224	39.4
10	810	529	281	34.7
15	1215	845	370	30.4
38.9 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	38.9	7.10	31.8	81.7
2	77.8	20.6	57.2	73.6
5	195	58.0	137	70.2
7	272	93.3	179	65.7
10	389	152	237	61.0
15	584	256	328	56.1
24.8 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	24.8	1.50	23.3	94.1
2	49.6	3.40	46.2	93.1
5	124	12.7	111	89.7
7	174	22.8	151	86.9
10	248	42.9	205	82.7
15	372	76.7	295	79.4
14.2 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	14.2	0	14.2	100
2	28.4	0.50	27.9	98.3
5	71.0	2.20	68.8	96.9
7	99.4	3.70	95.7	96.3
10	142	7.30	135	94.8
15	213	15.4	198	92.8

Tablo A.4 İkinci set ozon kullanma bilgileri

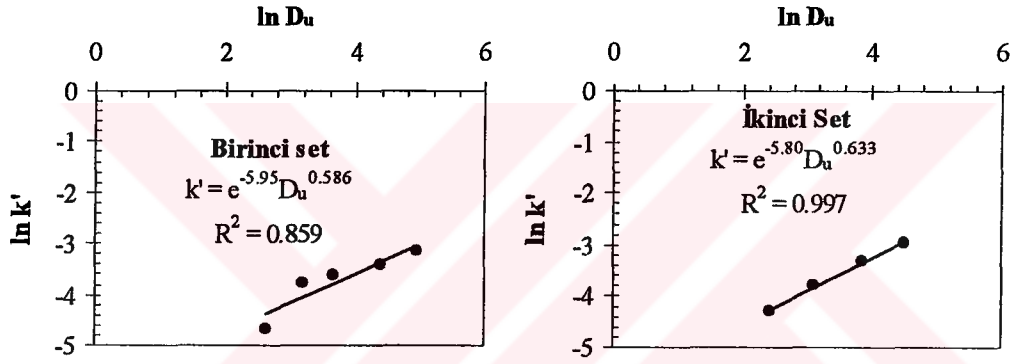
Reaksiyon Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oranı, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
92.1 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	92.1	24.7	67.4	73.2
2	184	58.4	126	68.2
3	276	97.7	179	64.7
4	369	144	225	61.0
5	461	206	255	55.3
8	737	417	320	43.4
48.2 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	48.2	9.60	38.6	80.2
2	96.5	19.6	76.9	79.7
3	145	34.0	111	76.5
4	193	51.7	141	73.2
5	241	72.0	169	70.1
8	386	144	242	62.6
22.6 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	22.6	1.30	21.3	94.6
2	45.1	3.20	41.9	92.9
3	67.7	5.90	61.8	91.3
4	90.2	9.60	80.6	89.4
5	113	15.2	97.6	86.5
8	180	34.0	146	81.1
11.6 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	11.6	0	11.6	100
2	23.2	0.50	22.7	97.9
3	34.9	1.00	33.9	97.2
4	46.5	2.00	44.5	95.8
5	58.1	2.90	55.2	94.9
8	93.0	7.10	85.9	92.4



Şekil A.3 Birinci set KOİ giderimi kinetik hız sabitlerinin bulunması



Şekil A.4 İkinci set KOİ giderimi kinetik hız sabitlerinin bulunması



Şekil A.5 KOİ giderim hız sabitleri ile ozon dozu arasındaki ilişki

Tablo A.5 Birinci ve ikinci set KOİ giderimi deneysel ve model kinetik hız sabitleri

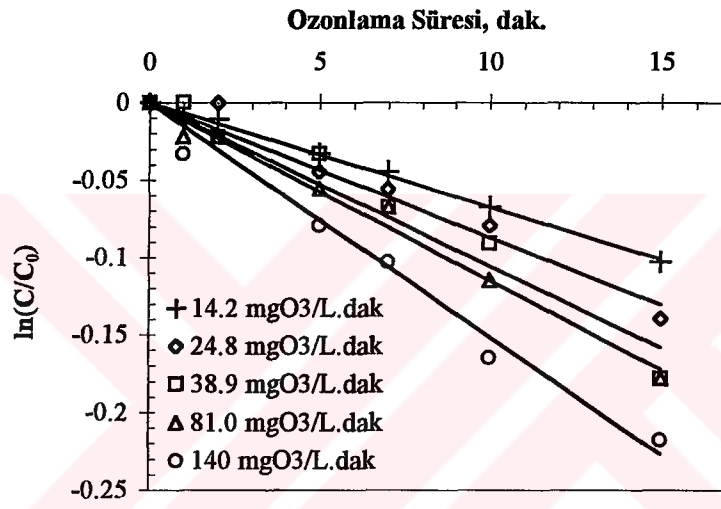
Birinci Set				İkinci Set			
D _a mgO ₃ /L.dak	Deneysel k', dak ⁻¹	R ²	Model k', dak ⁻¹	D _a mgO ₃ /L.dak	Deneysel k', dak ⁻¹	R ²	Model k', dak ⁻¹
14.2	9.37×10 ⁻³	0.962	1.24×10 ⁻²	11.6	1.38×10 ⁻²	0.974	1.42×10 ⁻²
24.8	2.26×10 ⁻²	0.994	1.72×10 ⁻²	22.5	2.24×10 ⁻²	0.979	2.16×10 ⁻²
38.9	2.62×10 ⁻²	0.989	2.24×10 ⁻²	48.2	3.56×10 ⁻²	0.991	3.50×10 ⁻²
81.0	3.29×10 ⁻²	0.984	3.45×10 ⁻²	92.1	5.15×10 ⁻²	0.988	5.27×10 ⁻²
140	4.30×10 ⁻²	0.979	4.75×10 ⁻²				

Tablo A.6 Birinci set deneysel ve model KOİ sonuçları

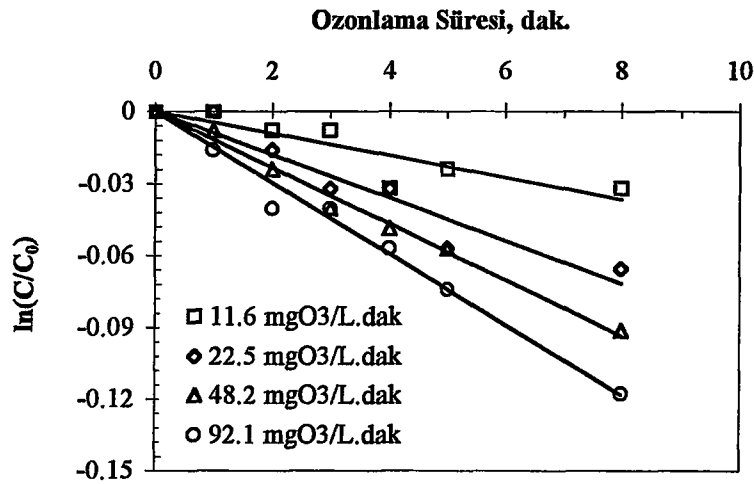
Ozonlama süresi (dak)	KOİ, mg/L									
	140 mgO ₃ /L.dak		81.0 mgO ₃ /L.dak		38.9 mgO ₃ /L.dak		24.8 mgO ₃ /L.dak		14.2 mgO ₃ /L.dak	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	605	605	605	605	605	605	605	605	605	605
1	585	577	598	585	605	592	596	595	605	598
2	562	550	572	565	580	578	582	585	595	590
5	505	477	537	509	537	541	546	555	580	569
7	451	434	478	475	512	517	522	536	572	555
10	367	376	424	429	462	484	475	509	559	534
15	327	297	371	361	404	432	432	467	517	502

Tablo A.7 İkinci set deneysel ve model KOİ sonuçları

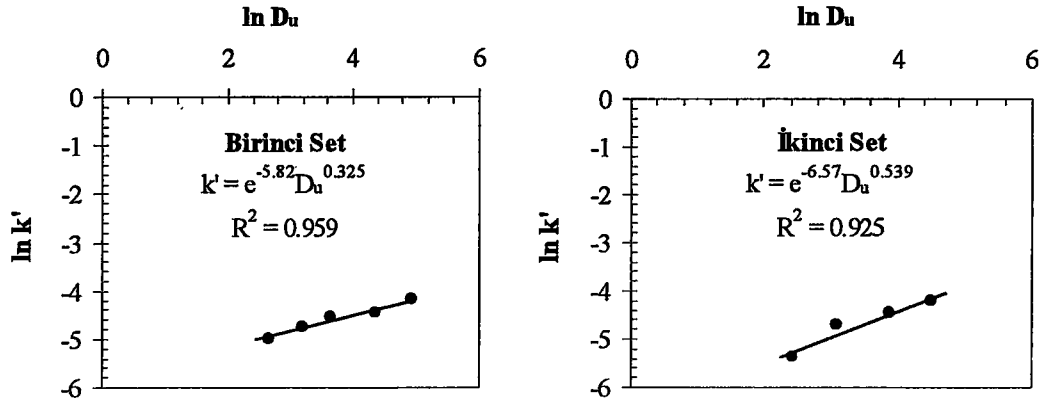
Ozonlama süresi (dak)	KOİ, mg/L							
	92.1 mgO ₃ /L.dak		48.2 mgO ₃ /L.dak		22.5 mgO ₃ /L.dak		11.6 mgO ₃ /L.dak	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	665	665	665	665	665	665	665	665
1	641	631	637	642	647	651	665	656
2	602	598	618	620	632	637	651	646
3	552	568	592	599	625	623	635	637
4	540	539	575	578	609	610	630	628
5	512	511	550	558	585	597	621	619
8	446	436	507	503	561	559	594	593



Şekil A.6 Birinci set TOK giderimi kinetik hız sabitlerinin bulunması



Şekil A.7 İkinci set TOK giderimi kinetik hız sabitlerinin bulunması



Şekil A.8 TOK giderim hız sabitleri ile ozon dozu arasındaki ilişki

Tablo A.8 Birinci ve ikinci set TOK giderimi deneysel ve model kinetik hız sabitleri

Birinci Set				İkinci Set			
D_u mgO ₃ /L.dak	Deneysel k' , dak ⁻¹	R^2	Model k' , dak ⁻¹	D_u mgO ₃ /L.dak	Deneysel k' , dak ⁻¹	R^2	Model k' , dak ⁻¹
14.2	6.75×10^{-3}	0.996	7.06×10^{-3}	11.6	4.60×10^{-3}	0.780	5.25×10^{-3}
24.8	8.69×10^{-3}	0.969	8.45×10^{-3}	22.5	8.98×10^{-3}	0.921	7.50×10^{-3}
38.9	1.06×10^{-2}	0.953	9.78×10^{-3}	48.2	1.17×10^{-2}	0.991	1.13×10^{-2}
81.0	1.15×10^{-2}	0.987	1.24×10^{-2}	92.1	1.48×10^{-2}	0.985	1.60×10^{-2}
140	1.51×10^{-2}	0.982	1.48×10^{-2}				

Tablo A.9 Birinci set deneysel ve model TOK sonuçları

Ozonlama süresi (dak.)	TOK, mg/L									
	140 mgO ₃ /L.dak		81.0 mgO ₃ /L.dak		38.9 mgO ₃ /L.dak		24.8 mgO ₃ /L.dak		14.2 mgO ₃ /L.dak	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
1	89	91	90	91	92	91	91	91	91	91
2	90	89	90	90	90	90	92	90	91	91
5	85	85	87	86	89	88	88	88	89	89
7	83	83	86	84	86	86	87	87	88	88
10	78	79	82	81	84	83	85	85	86	86
15	74	74	77	76	77	79	80	81	83	83

Tablo A.10 İkinci set deneysel ve model TOK sonuçları

Ozonlama süresi (dak.)	TOK, mg/L							
	92.1 mgO ₃ /L.dak		48.2 mgO ₃ /L.dak		22.5 mgO ₃ /L.dak		11.6 mgO ₃ /L.dak	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	126	126	126	126	126	126	126	126
1	124	124	125	125	126	125	126	125
2	121	122	123	123	124	124	125	125
3	121	120	121	122	122	123	125	124
4	119	118	120	120	122	122	122	123
5	117	116	119	119	119	121	123	123
8	112	111	115	115	118	119	122	121

Tablo A.11 Dengeleme tankı ozon dozu deneyleri Birinci Set BOİ₅ değerleri

Ozonlama süresi (dak)	BOİ ₅ , mg/L				
	140 mgO ₃ /L.dak	81.0 mgO ₃ /L.dak	38.9 mgO ₃ /L.dak	24.8 mgO ₃ /L.dak	14.2 mgO ₃ /L.dak
0	118	118	118	118	118
1	128	135	112	121	123
2	143	155	147	161	128
5	168	170	162	146	138
7	188	180	167	176	148
10	183	190	177	186	153
15	158	190	182	191	158

Tablo A.12 Dengeleme tankı ozon dozu deneyleri İkinci Set BOİ₅ değerleri

Ozonlama süresi (dak)	BOİ ₅ , mg/L			
	92.1 mgO ₃ /L.dak	48.2 mgO ₃ /L.dak	22.5 mgO ₃ /L.dak	11.6 mgO ₃ /L.dak
0	233	233	233	233
1	243	226	254	237
2	248	241	249	237
3	253	246	254	243
4	258	251	259	248
5	268	266	254	253
8	238	271	269	258

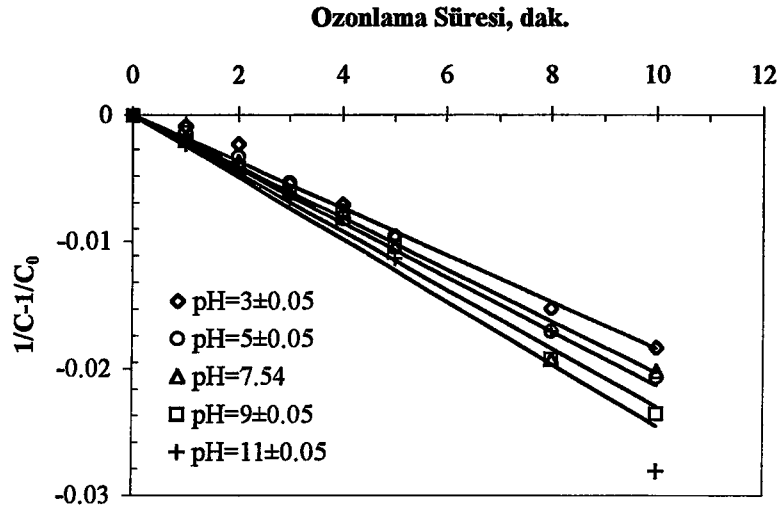
Tablo A.13 Dengeleme tankı ozon dozu deneyleri birinci set BOİ₅/KOİ oranları

Ozonlama süresi (dak)	BOİ ₅ /KOİ				
	140 mgO ₃ /L.dak	81.0 mgO ₃ /L.dak	38.9 mgO ₃ /L.dak	24.8 mgO ₃ /L.dak	14.2 mgO ₃ /L.dak
0	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195
1	0.219	0.227	0.188	0.202	0.203
2	0.249	0.267	0.247	0.268	0.215
5	0.300	0.304	0.284	0.252	0.238
7	0.355	0.330	0.298	0.312	0.262
10	0.370	0.365	0.331	0.341	0.278
15	0.347	0.396	0.364	0.367	0.298

Tablo A.14 Dengeleme tankı ozon dozu deneyleri ikinci set BOİ₅/KOİ oranları

Ozonlama süresi (dak)	BOİ ₅ /KOİ			
	92.1 mgO ₃ /L.dak	48.2 mgO ₃ /L.dak	22.5 mgO ₃ /L.dak	11.6 mgO ₃ /L.dak
0	0.350	0.350	0.350	0.350
1	0.379	0.355	0.393	0.367
2	0.412	0.390	0.394	0.371
3	0.458	0.416	0.406	0.386
4	0.478	0.437	0.425	0.405
5	0.523	0.500	0.434	0.424
8	0.534	0.563	0.506	0.464

Ek B. Dengeleme Tankı Atıksuyu, Renk Gideriminde pH'nın Etkisi



Şekil B.1 Reaksiyon hızı katsayılarının bulunması (Birinci Set)

Tablo B.1 Deneyisel ve model reaksiyon hızı katsayıları (Birinci Set)

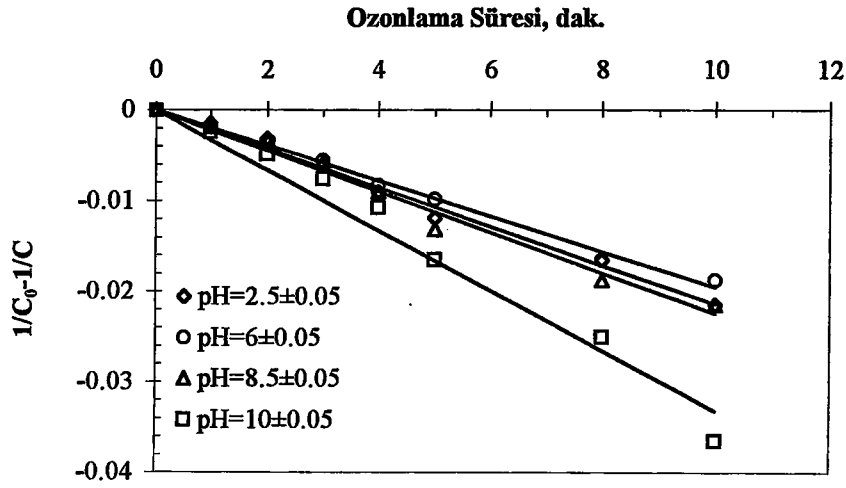
pH	Deneyisel		Model
	k', dak ⁻¹	R ²	k', dak ⁻¹
3	1.84×10 ⁻³	0.989	1.86×10 ⁻³
5	2.03×10 ⁻³	0.992	1.99×10 ⁻³
7.54	2.13×10 ⁻³	0.981	2.17×10 ⁻³
9	2.30×10 ⁻³	0.991	2.29×10 ⁻³
11	2.45×10 ⁻³	0.959	2.45×10 ⁻³

Tablo B.2 Birinci set pH deneyleri deney ve model sonuçları

Ozonlama Süresi (dak.)	Renk, Pt-Co									
	pH=3±0.05		pH=5±0.05		pH=7.54		pH=9±0.05		pH=11±0.05	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	340	340	340	340	340	340	340	340	340	340
1	260	208	230	203	210	196	200	193	190	185
2	190	150	160	144	150	137	140	135	140	128
3	120	117	120	112	110	106	110	104	105	97
4	100	96	95	92	95	86	90	84	90	78
5	80	82	80	78	75	73	75	71	70	66
8	55	56	50	53	45	49	45	48	50	44
10	45	46	40	44	40	41	35	40	30	36

Tablo B.3 Birinci set pH deneyleri ozon kullanma bilgileri

Reaksiyon Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oranı, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
pH=3.0±0.05				
0	0	0	0	0
1	24.1	1.5	22.6	94.0
2	48.2	4.1	44.1	91.4
3	72.3	8.0	64.3	88.9
4	96.4	12.4	84.0	87.2
5	121	18.9	102	84.3
8	193	39.8	153	79.4
10	241	54.3	187	77.5
pH=5.0±0.05				
0	0	0	0	0
1	23.3	1.7	21.6	92.7
2	46.7	3.7	43.0	92.1
3	70.0	7.3	62.7	89.5
4	93.4	11.3	82.1	87.9
5	117	16.9	99.8	85.5
8	187	35.3	152	81.1
10	233	48.5	185	79.2
pH=7.54				
0	0	0	0	0
1	23.3	1.2	22.1	94.8
2	46.7	2.9	43.7	93.7
3	70.0	4.9	65.1	93.0
4	93.4	8.8	84.5	90.6
5	117	14.2	102	87.8
8	187	30.9	156	83.5
10	233	45.3	188	80.6
pH=9.0±0.05				
0	0	0	0	0
1	22.6	0.7	21.9	96.8
2	45.2	2.2	43.0	95.1
3	67.8	4.2	63.7	93.9
4	90.4	7.8	82.6	91.3
5	113	12.7	100	88.7
8	181	28.4	152	84.3
10	226	39.9	186	82.3
pH=11.0±0.05				
0	0	0	0	0
1	23.8	0.2	23.5	99.0
2	47.5	1.7	45.8	96.4
3	71.3	3.7	67.6	94.8
4	95.0	6.4	88.7	93.3
5	119	11.3	108	90.5
8	190	26.4	164	86.1
10	237	35.8	202	85.0



Şekil B.2 Reaksiyon hızı katsayılarının bulunması (İkinci Set)

Tablo B.4 Reaksiyon hızı katsayıları (İkinci set)

Giriş pH Değerleri	pH=2.5±0.05	pH=6±0.05	pH=8.5±0.05	pH=10±0.05
k' , dak. ⁻¹	2.15×10^{-3}	1.96×10^{-3}	2.25×10^{-3}	3.32×10^{-3}
R^2	0.991	0.994	0.982	0.974

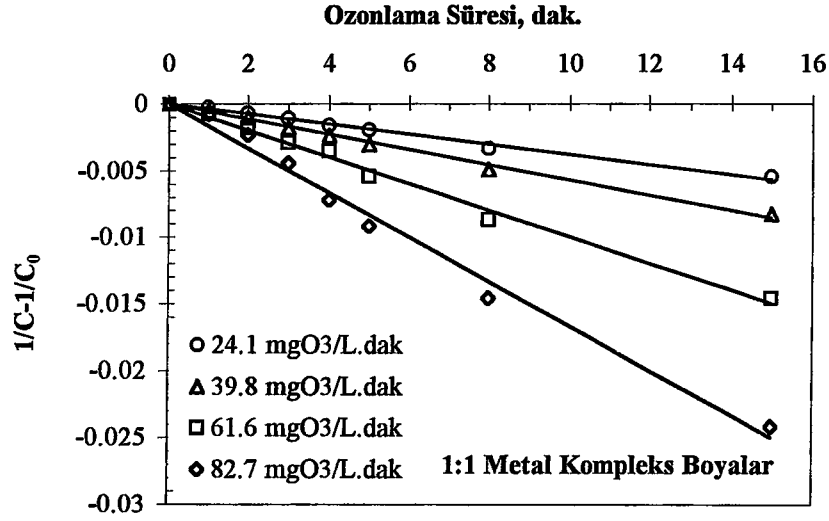
Tablo B.5 İkinci set pH deneyleri deney ve model sonuçları

Ozonlama süresi (dak.)	Renk, Pt-Co							
	pH=2.5±0.05		pH=6±0.05		pH=8.5±0.05		pH=10±0.05	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	290	290	290	290	290	290	290	290
1	200	179	190	185	185	175	170	148
2	150	129	140	136	145	126	120	99
3	105	101	110	107	110	98	90	75
4	80	83	85	89	80	80	70	60
5	65	70	75	75	60	68	50	50
8	50	48	50	52	45	47	35	33
10	40	40	45	43	40	39	25	27

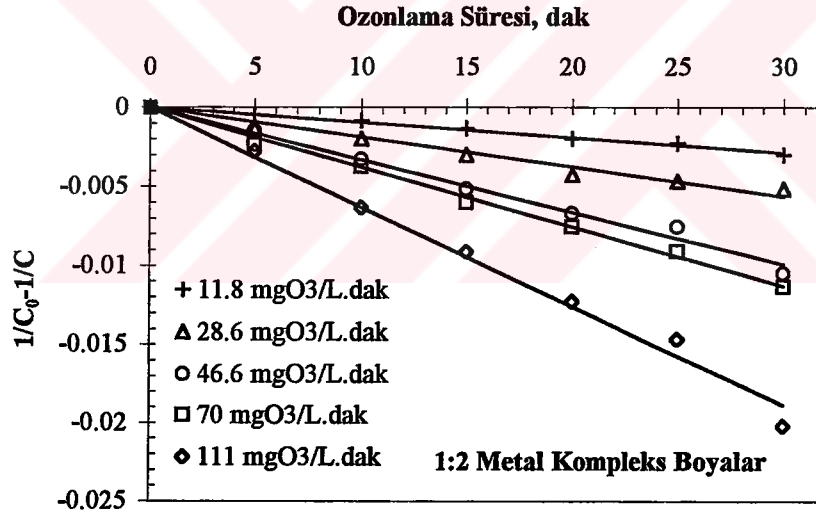
Tablo B.6 İkinci set pH deneyleri ozon kullanma bilgileri

Reaksiyon Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oram, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
pH=2.5±0.05				
0	0	0	0	0
1	22.5	1.5	21.0	93.6
2	45.0	3.2	41.8	93.1
3	67.0	5.8	61.7	91.5
4	90.0	9.9	80.1	89.1
5	112	14.9	97.1	86.8
8	180	35.8	144	80.1
10	225	53.8	171	76.1
pH=6.0±0.05				
0	0	0	0	0
1	22.7	1.2	21.5	94.7
2	45.3	3.6	41.7	92.1
3	68.0	7.2	60.8	89.4
4	90.6	11.0	79.6	87.8
5	113	19.2	93.8	83.1
8	181	36.5	145	79.9
10	227	58.3	168	74.3
pH=8.0±0.05				
0	0	0	0	0
1	22.1	0.7	21.4	96.7
2	44.3	3.8	40.5	91.3
3	66.4	7.2	59.2	89.2
4	88.6	13.2	75.4	85.1
5	111	18.2	92.8	83.5
8	177	36.0	141.4	79.7
10	221	52.8	168	76.2
pH=10.0±0.05				
0	0	0	0	0
1	23.1	0	23.1	100
2	46.2	2.6	43.6	94.3
3	69.3	7.0	62.3	90.0
4	92.4	10.3	82.1	88.8
5	115	14.9	100	87.1
8	185	31.7	153	82.8
10	231	48.0	183	79.2

Ek C. Boyama Artışı Atıksularından Renk Gideriminde Ozon Dozunun Etkisi



Şekil C.1 Kinetik katsayıların bulunması (1:1 metal kompleks boyalar)



Şekil C.2 Kinetik katsayıların bulunması (1:2 metal kompleks boyalar)

Tablo C.1 Deneysel ve model kinetik hız sabitleri

1:2 Metal Kompleks Boyalar				1:1 Metal Kompleks Boyalar			
D _a mgO ₃ /L.dak	Deneysel k', dak ⁻¹	R ²	Model k', dak ⁻¹	D _a mgO ₃ /L.dak	Deneysel k', dak ⁻¹	R ²	Model k', dak ⁻¹
11.8	9.56×10 ⁻⁵	0.991	9.47×10 ⁻⁵	24.1	3.78×10 ⁻⁴	0.992	3.49×10 ⁻⁴
28.6	1.88×10 ⁻⁴	0.968	1.98×10 ⁻⁴	39.8	5.71×10 ⁻⁴	0.995	6.34×10 ⁻⁴
46.6	3.31×10 ⁻⁴	0.988	2.97×10 ⁻⁴	61.6	9.97×10 ⁻⁴	0.993	1.07×10 ⁻³
70.0	3.77×10 ⁻⁴	0.995	4.17×10 ⁻⁴	82.7	1.67×10 ⁻³	0.989	1.52×10 ⁻³
111	6.30×10 ⁻⁴	0.989	6.10×10 ⁻⁴				

Tablo C.2 Renk giderimi deney ve model sonuçları (1:1 metal kompleks boyalar)

Ozonlama Süresi (dak)	Renk, Pt-Co							
	82.7 mgO ₃ /L.dak		61.6 mgO ₃ /L.dak		39.8 mgO ₃ /L.dak		24.1 mgO ₃ /L.dak	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	1240	1240	1240	1240	1240	1240	1240	1240
1	620	431	640	534	760	694	920	866
2	320	261	380	340	540	482	660	665
3	190	187	270	250	380	369	520	540
4	125	146	230	197	315	299	415	454
5	100	119	160	163	260	251	360	392
8	65	77	105	107	175	170	240	278
15	40	42	65	59	110	97	160	166

Tablo C.3 Renk giderimi deney ve model sonuçları (1:2 metal kompleks boyalar)

Ozonlama süresi (dak)	Renk, Pt-Co									
	110.7 mgO ₃ /L.dak		70 mgO ₃ /L.dak		46.6 mgO ₃ /L.dak		28.6 mgO ₃ /L.dak		11.8 mgO ₃ /L.dak	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
5	210	198	230	245	290	287	300	334	400	404
10	120	123	175	162	190	201	250	251	350	339
15	90	90	125	121	140	155	200	201	300	292
20	70	70	105	97	115	126	160	167	250	257
25	60	58	90	81	105	106	150	144	235	229
30	45	49	75	69	80	92	140	126	200	207

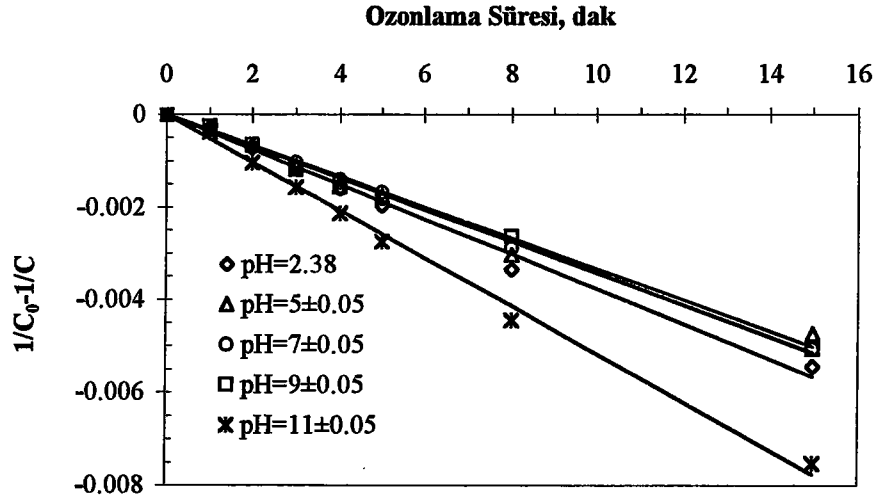
Tablo C.4 1:1 Metal kompleks boyaların oksidasyonunda ozon dozlarına göre ozon kullanım miktarları

Reaksiyon Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oranı, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
82.7 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	82.7	7.7	75.0	90.7
2	165	19.4	146	88.2
3	248	43.0	205	82.7
4	331	82.6	248	75.0
5	414	133	281	68.0
8	661	313	348	52.7
15	1240	758	482	38.9
61.6 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	61.6	5.3	56.3	91.4
2	123	13.7	110	88.9
3	185	31.7	153	82.9
4	246	56.6	189	77.0
5	308	92.9	215	69.9
8	493	219	274	55.6
15	924	534	390	42.3
39.8 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	39.8	2.9	36.9	92.7
2	79.6	8.0	71.6	89.9
3	119	18.9	100	84.1
4	159	33.2	126	79.1
5	199	51.4	148	74.1
8	318	115	203	63.9
15	597	284	313	52.3
24.1 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
1	24.1	1.3	22.8	94.4
2	48.2	3.4	44.8	92.9
3	72.3	6.9	65.4	90.5
4	96.4	11.8	84.6	87.8
5	121	18.9	102	84.3
8	193	47.3	145	75.5
15	362	131	231	63.7

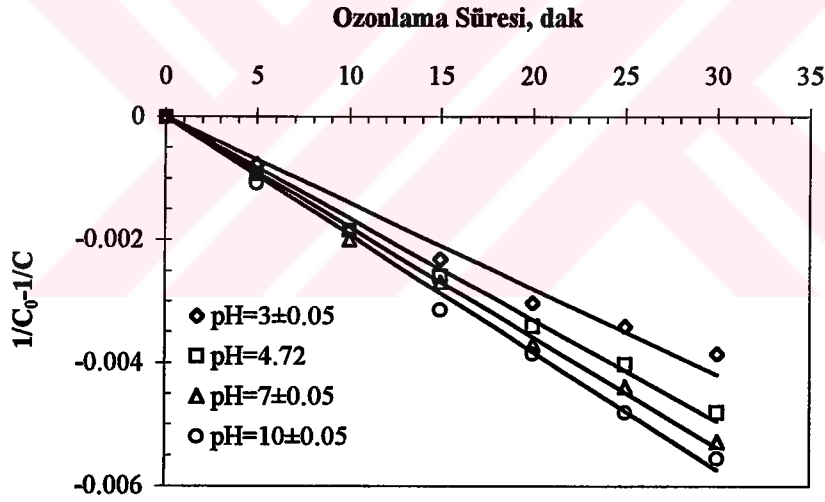
Tablo C.5 1:2 Metal kompleks boyaların oksidasyonunda ozon dozlarına göre ozon kullanım miktarları

Reaksiyon Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oranı, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
111 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
5	555	302	253	45.5
10	1110	673	437	39.3
15	1665	1164	501	29.9
20	2220	1681	539	24.1
25	2775	2208	567	20.2
30	3330	2748	582	17.3
70.0 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
5	350	125	225	64.3
10	700	362	338	48.3
15	1050	649	401	38.2
20	1400	951	449	32.1
25	1750	1262	488	27.9
30	2100	1584	516	24.6
46.6 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
5	233	66.7	166	71.4
10	466	164	302	64.9
15	699	320	379	54.3
20	932	504	428	45.9
25	1165	709	456	39.2
30	1398	926	472	33.8
28.6 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
5	143	28.3	115	80.2
10	286	82.7	203	71.1
15	429	160	269	62.7
20	572	253	319	55.7
25	715	373	342	47.8
30	858	499	359	41.9
11.8 mgO ₃ /L.dak				
0	0	0	0	0
5	59	6.1	52.9	89.6
10	118	15.2	103	87.1
15	177	33.6	143	81.0
20	236	55.7	180	76.4
25	295	93.3	202	68.4
30	354	134	220	62.3

Ek D. Boyama Artığı Atıksularından Renk Gideriminde pH'nın Etkisi



Şekil D.1 1:1 metal kompleks boya banyosu atıksularından renk gideriminde kinetik hız sabitlerinin bulunması



Şekil D.2 1:2 metal kompleks boya banyosu atıksularından renk gideriminde kinetik hız sabitlerinin bulunması

Tablo D.1 Deneysel ve model kinetik hız sabitleri

1:1 Metal Kompleks Boyalar				1:2 Metal Kompleks Boyalar			
pH	Deneysel k', dak ⁻¹	R ²	Model k', dak ⁻¹	pH	Deneysel k', dak ⁻¹	R ²	Model k', dak ⁻¹
2.38	3.77×10 ⁻⁴	0.992	-	3.0	1.17×10 ⁻⁴	0.974	1.24×10 ⁻⁴
5	3.35×10 ⁻⁴	0.986	-	4.72	1.47×10 ⁻⁴	0.983	1.38×10 ⁻⁴
7	3.44×10 ⁻⁴	0.998	-	7.0	1.61×10 ⁻⁴	0.974	1.60×10 ⁻⁴
9	3.43×10 ⁻⁴	0.994	-	10.0	1.89×10 ⁻⁴	0.998	1.94×10 ⁻⁴
11	5.18×10 ⁻⁴	0.995	-				

Tablo D.2 Renk gideriminde pH etkisi, 1:1 metal kompleks boyalar, deney ve model sonuçları

Ozonlama süresi (dak)	Renk, Pt-Co									
	pH=2.38		pH=5±0.05		pH=7±0.05		pH=9±0.05		pH=11±0.05	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	1240	1240	1240	1240	1240	1240	1240	1240	1240	1240
1	920	845	900	876	880	869	940	870	840	755
2	660	641	680	677	660	669	680	670	540	543
3	520	516	520	552	540	544	500	545	420	424
4	415	432	440	466	450	458	420	459	340	347
5	360	372	390	403	400	396	380	397	280	294
8	240	262	260	287	270	281	290	282	190	202
15	160	155	180	171	170	168	170	168	120	117

Tablo D.3 Renk gideriminde pH etkisi, 1:2 metal kompleks boyalar, deney ve model sonuçları

Ozonlama süresi (dak)	Renk, Pt-Co							
	pH=3±0.05		pH=4.72		pH=7±0.05		pH=10±0.05	
	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model	Deney	Model
0	540	540	540	540	540	540	540	540
5	440	405	390	393	420	377	380	355
10	340	324	310	309	330	290	270	264
15	285	270	260	255	240	235	210	210
20	235	231	210	217	210	198	175	175
25	225	202	190	189	170	171	150	149
30	175	180	150	167	140	150	135	131

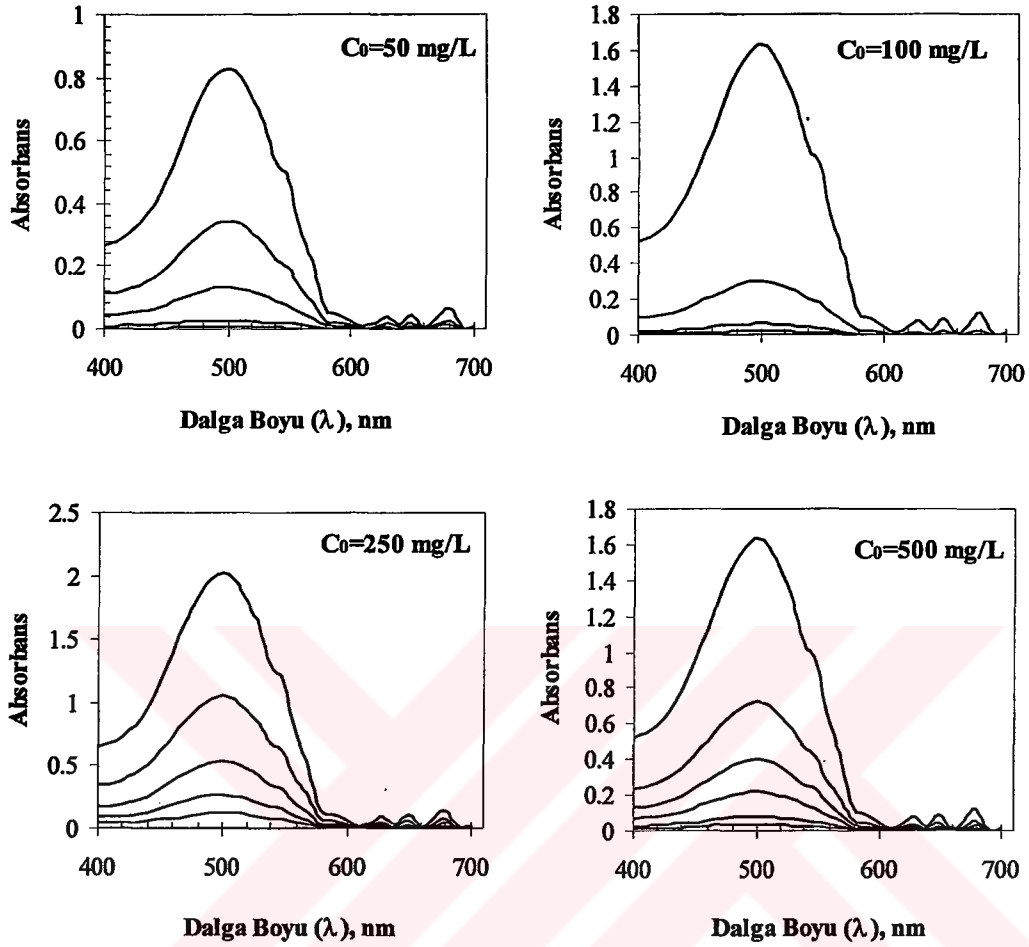
Tablo D.4 1:1 Metal kompleks boyaların oksidasyonunda ozon dozlarına göre ozon kullanım miktarları

Reaksiyon Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oranı, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
pH=2.38				
0	0	0	0	0
1	24.1	1.3	22.8	94.4
2	48.2	3.4	44.8	92.9
3	72.2	6.9	65.3	90.5
4	96.3	11.8	84.5	87.8
5	120	18.9	101	84.3
8	193	47.3	146	75.5
15	361	131	230	63.7
pH= 5±0.05				
0	0	0	0	0
1	24.1	1.7	22.4	92.9
2	48.2	3.4	44.8	92.9
3	72.2	7.3	64.9	89.8
4	96.3	11.5	84.8	88.1
5	120	20.3	100	83.1
8	193	51.7	141	73.2
15	361	125	236	65.5
pH= 7±0.05				
0	0	0	0	0
1	24.4	1.2	23.2	95.1
2	48.8	2.9	45.8	94.1
3	73.2	7.4	65.8	89.8
4	97.6	12.7	84.9	86.9
5	122	20.2	102	83.4
8	195	45.4	150	76.7
15	366	131	235	64.1
pH= 9±0.05				
0	0	0	0	0
1	23.5	0.7	22.8	96.9
2	47.0	2.6	44.4	94.4
3	70.5	6.2	64.3	91.1
4	94.0	10.3	83.7	89.0
5	118	16.6	101	85.9
8	188	42.7	145	77.2
15	353	115	238	67.3
pH= 11±0.05				
0	0	0	0	0
1	23.0	0	23.0	100.0
2	46.0	1.0	45.0	97.9
3	69.0	2.9	66.1	95.8
4	92.0	6.2	85.8	93.2
5	115	11.0	104	90.4
8	184	35.9	148	80.5
15	345	95.0	250	72.4

Tablo D.5 1:2 Metal kompleks boyaların oksidasyonunda ozon dozlarına göre ozon kullanım miktarları

Reaksiyon Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oranı, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
pH= 3±0.05				
0	0	0	0	0
5	121	24.2	96.8	79.9
10	242	76.4	166	68.4
15	363	138	225	61.9
20	484	216	268	55.3
25	605	314	291	48.1
30	726	427	299	41.1
pH= 4.72				
0	0	0	0	0
5	118	20.8	97.2	82.3
10	236	71.3	165	69.8
15	354	128	226	63.9
20	472	205	267	56.6
25	590	297	293	49.6
30	708	407	301	42.5
pH= 7±0.05				
0	0	0	0	0
5	120	21.4	98.6	82.1
10	239	77.0	162	67.7
15	359	133	226	62.9
20	478	209	269	56.2
25	598	306	292	48.8
30	717	408	309	43.0
pH= 10±0.05				
0	0	0	0	0
5	117	14.6	102	87.5
10	234	68.2	166	70.9
15	351	120	231	65.8
20	468	204	264	56.4
25	585	289	296	50.6
30	702	387	315	44.9

Ek E. Sentetik Atıksularda Renk Giderimi



Şekil E.1 Neolan Red REG'in ozonla oksidasyonu sırasında absorbansın değişimi*

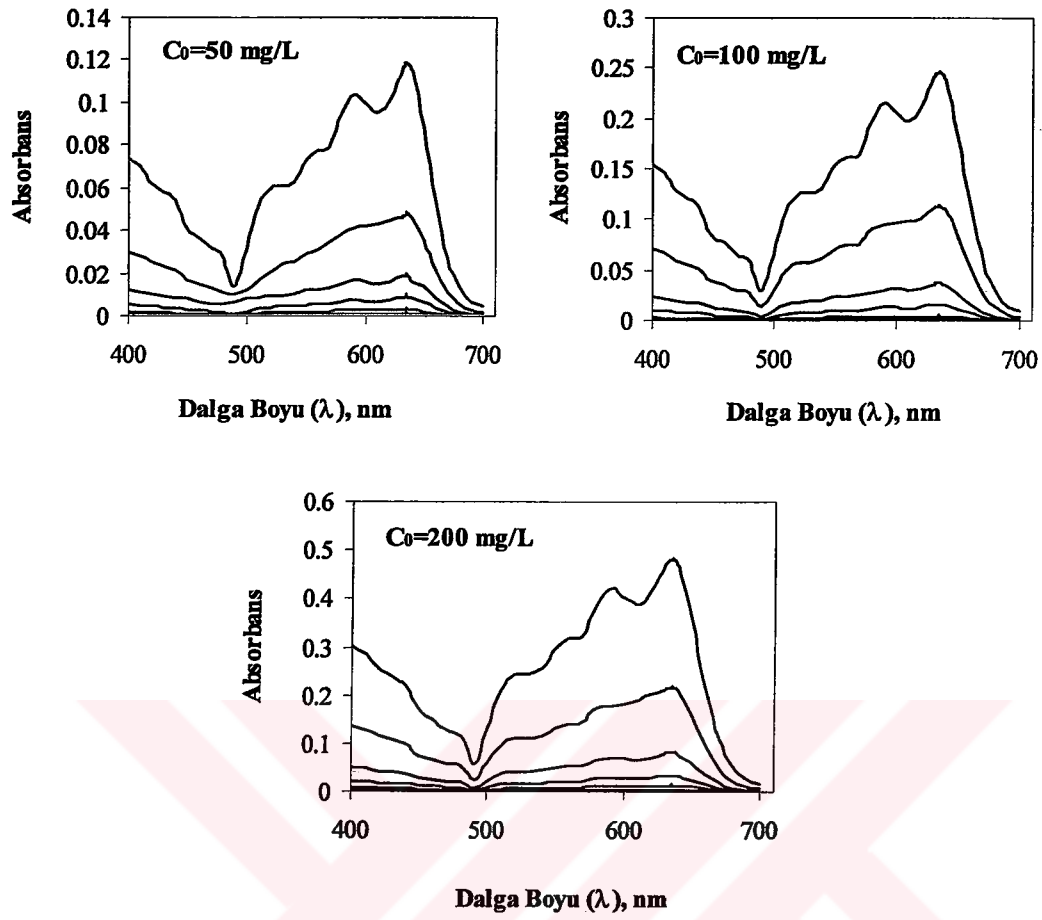
*Eğriler yukarıdan aşağıya doğru ozonlama süreleri için absorbans değerlerini göstermektedir. Ozonlama süreleri her konsantrasyon değeri için Tablo E.1'de verilmiştir.

Tablo E.1 Neolan Red REG için deney ve model sonuçları

50 mg/L			100 mg/L			250 mg/L			500 mg/L		
Süre dak	Deney mg/L	Model mg/L	Süre dak	Deney mg/L	Model mg/L	Süre dak	Deney mg/L	Model mg/L	Süre dak	Deney mg/L	Model mg/L
0	50	50	0	100	100	0	250	250	0	500	500
1	20.7	23.5	6	18.7	11.7	5	131	129	10	221	267
2	8.0	11.0	10	3.8	2.8	10	66.4	66.5	20	122	143
4	1.7	2.4	15	1.2	0.5	15	32.9	34.3	30	66.9	76.5
6	0.3	0.5	20	0.3	0.1	20	15.4	17.7	45	24.1	29.9
						45	0.7	0.7	60	11.1	11.7

Tablo E.2 Neolan Red REG için ozon kullanma bilgileri

Ozonlama Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oranı, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
50 mg/L				
0	0	0	0	0
1	22.6	14.4	8.2	36.3
2	45.2	29.3	15.9	35.2
4	90.4	61.9	28.5	31.5
6	136	99.4	36.6	26.9
100 mg/L				
0	0	0	0	0
6	136	109	27.0	19.9
10	226	187	39.0	17.3
15	339	297	42.0	12.4
20	452	408	44.0	9.7
250 mg/L				
0	0	0	0	0
5	113	83.4	29.6	26.2
10	226	178	48.0	21.2
15	339	276	63.0	18.6
20	452	378	74.0	16.4
45	1017	930	87.0	8.6
500 mg/L				
0	0	0	0	0
10	226	151	74.0	32.7
20	452	346	106	23.5
30	678	552	126	18.6
45	1017	872	145	14.3
60	1356	1199	157	11.6



Şekil E.2 Neolan Blue 2G'in ozonla oksidasyonu sırasında absorbansın değişimi*

*Eğriler yukarıdan aşağıya doğru ozonlama süreleri için absorbans değerlerini göstermektedir. Ozonlama süreleri her konsantrasyon değeri için Tablo E.1'de verilmektedir.

Tablo E.3 Neolan Blue 2G için deney ve model sonuçları

50 mg/L			100 mg/L			200 mg/L		
Süre dak	Deney mg/L	Model mg/L	Süre dak	Deney mg/L	Model mg/L	Süre dak	Deney mg/L	Model mg/L
0	50	50	0	100	100	0	200	200
1	20	20.1	2	45.8	44.8	5	89.6	82.7
2	7.9	8.1	5	14.6	13.4	10	34.2	34.2
3	3.3	3.2	7	6.3	6.0	15	13.3	14.1
4	1.3	1.3	10	2.1	1.8	20	5.8	5.8
5	0.4	0.5	12	0.8	0.8	25	2.1	2.4
			15	0.4	0.3	30	0.8	1.0

Tablo E.4 Neolan Blue 2G için ozon kullanma bilgileri

Ozonlama Süresi, dak	Ozon Miktarı, mg			Ozon Kullanma Oranı, %
	Giren	Kullanılmayan	Kullanılan	
50 mg/L				
0	0	0	0	0
1	22.6	12.5	10.1	44.7
2	45.2	25.0	20.2	44.7
3	67.8	38.6	29.2	43.1
4	90.4	54.0	36.4	40.3
5	113	72.5	40.5	35.8
100 mg/L				
0	0	0	0	0
2	45.2	26.2	19.0	42.0
5	113	72.2	40.8	36.1
7	158	103	55.0	34.8
10	226	160	66.0	29.2
12	271	199	72.0	26.6
15	339	264	75.0	22.1
200 mg/L				
0	0	0	0	0
5	113	70.6	42.4	37.5
10	226	143	83.0	36.7
15	339	230	109	32.2
20	452	329	123	27.2
25	565	431	134	23.7
30	678	538	140	20.6

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Faik Sevimli 1965 yılında Isparta'nın Yalvaç ilçesinde doğdu. İlk ve Ortaokulu Yalvaç'ta ve Liseyi İzmir'de tamamladıktan sonra 1983 yılında Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 1987 yılında inşaat mühendisi ünvanı alarak mezun olduğu bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 1988 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Öğrenimine başladı ve 1991 yılında İnşaat Yüksek Mühendisi olarak mezun oldu. 1992 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı.



TC YALVAÇ
MÜHÜR
MÜHÜR