

ÖNSÖZ

Bu çalışma süresince değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Fatoş Germirli Babuna'ya ve eş danışman hocam Doç. Dr. Oya S. Okay'a tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tüm çalışma boyunca gösterdikleri ilgiden dolayı Doç. Dr. İdil Aslan Alaton'a, Doç. Dr. Gülen İskender'e, Doç. Dr. Emine Ubay Çokgör'e çok teşekkür ederim.

Jüri üyesi olan Prof. Dr. Nilsun İnce'ye ve Prof. Dr. Işık Kabdaşlı'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda her konuda bana yardımcı olan Araş. Gör. Özlem Karahan'a, Araş. Gör. Serdar Doğruel'e, Araş. Gör. Egemen Aydın'a, Araş. Gör. Burak Karacık'a ve laboratuvar çalışma arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Çalışmamı birlikte yürüttüğüm ve en zor anlarımızı paylaştığım arkadaşım Safiye Çamur'a, bana evini açan Neşe Teyzem'e, bu çalışmanın yurttta yürüttüğüm kısımlarında bana her türlü desteği gösteren F. Ayça Varol'a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bugünlere getiren aileme ve biricik kardeşime, her zaman yanımda oldukları, beni destekledikleri, sevdikleri için teşekkürler...

Bu tezi sevgili anneme ve babama ithaf ediyorum...

Şubat, 2006

NİLGÜN ORUÇTUT

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Tekstil Endüstrisi	4
2.1.1. Tekstil endüstrisi atıksu kaynakları ve karakterizasyonu	5
2.1.2. Kullanılan yardımcı kimyasallar	11
2.1.2.1. Lignin sülfonik asit	14
2.2. Ozon	16
2.2.1. Ozonun avantajları ve dezavantajları	17
2.2.2. Ozonun fiziksel ve termodinamik özellikleri	18
2.2.3. Ozon kimyası	21
2.2.3.1. İndirekt reaksiyon mekanizması	21
2.2.3.2. Direkt reaksiyon mekanizması	24
2.2.4. Ozon ile yapılan çalışmalar	24
2.3. Atıksularda İnert KOİ Fraksiyonları	27
2.3.1. Saptama yöntemi	27
2.3.2. Tekstil endüstrisinde inert KOİ fraksiyonları	29
2.4. Toksikite Testlerinin Önemi	31
3. MATERYAL VE METOT	32
3.1. Analitik Metotlar	32
3.2. Sentetik Olarak Hazırlanmış Lignin Sülfonik Asit Örneği	32
3.2.1. Ürün güvenlik bilgi formu	32
3.2.2. Lignin sülfonik asit örneğinin sentetik olarak hazırlanması	33
3.3. Deney Düzenegi	33
3.3.1. İnert KOİ deney düzenegi	33
3.3.2. Ozonlama deney düzenegi	35

3.3.3. Toksikite deney düzeneği	37
3.3.4. Moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımı deney düzeneği	37
3.4. Deney Planı	38
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME	40
4.1. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Konvansiyonel Karakterizasyonu	40
4.2. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin İnert KOİ Fraksiyonu	41
4.3. Ozon İle Ön Arıtılabilirlik	42
4.4. <i>Phaeodactylum tricornutum</i> Mikroalgi ile Toksikite Testleri	45
4.5. Ön Ozonlanmış Örneğin İnert KOİ Fraksiyonu	47
4.6. Ön Ozonlamanın Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri Üzerindeki Etkisi	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	59

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ₅	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroetan
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NH₄-N	: Amonyum Azotu
PVDF	: Polividinil Florid
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	: Toplam Organik Karbon
TOP-P	: Toplam Fosfor
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Türkiye’de Tekstil Endüstrisi Son İşlemleri Dalında Faaliyet Gösteren Çeşitli Tesislere Ait Özellikler.....	9
Tablo 2.2. Tekstil Endüstrisi Son İşlem Atıksularının Karakterizasyonu	12
Tablo 2.3. Çeşitli Oksidanların Redoks Potansiyelleri.....	19
Tablo 2.4. Saf Ozonun Özellikleri	20
Tablo 2.5. Suda Ozonun Ayrışmasında Tipik Olan Başlatıcılar, Teşvik Ediciler ve İnhibitörler.....	24
Tablo 2.6. Tekstil Endüstrisi Ham Atıksularının KOİ Fraksiyonları.....	30
Tablo 3.1. Çözelti A ve B’nin Kimyasal Madde İçerikleri.....	34
Tablo 3.2. f/2 Besi Ortamı	37
Tablo 4.1. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Konvansiyonel Karakterizasyonu	40
Tablo 4.2. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin İnert KOİ Deneyi Sonuçları.....	41
Tablo 4.3. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örnek İçin İnert KOİ Değerlendirilmesi.....	41
Tablo 4.4. pH 12’de 1400 mgO ₃ /saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler.....	43
Tablo 4.5. pH 12’de 5325 mgO ₃ /saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler.....	44
Tablo 4.6. Orijinal pH’ta (6,83) 5325 mgO ₃ /saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen KOİ Değerleri.....	45
Tablo 4.7. <i>Phaeodactylum tricornutum</i> Mikroalgi ile Toksikite Testlerinde 4. ve 7. Gün Sonunda Elde Edilen EC ₅₀ Değerleri.....	46
Tablo 4.8. Ön Ozonlanmış Örnek için İnert KOİ Deney Sonuçları.....	47
Tablo 4.9. Ön Ozonlanmış Örnek için İnert KOİ Değerlendirilmesi.....	47
Tablo 4.10. Ön Ozonlamanın Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutlarındaki KOİ Dağılımları Üzerindeki Etkisi.....	49

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Ozonlamada Direkt ve İndirekt Reaksiyon Mekanizması.....	22
Şekil 2.2	Biyolojik Arıtma Sistemlerinde KOİ Fraksiyonları	28
Şekil 3.1	Ozonlama Deney Düzenegi.....	36
Şekil 3.2	Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımı Deney Düzenegi.....	38
Şekil 4.1	Sentetik Olarak Hazırlanmış Örnek ile Optimum Koşulda Ön Ozonlanmış Örneğin Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri.....	50

SEMBOL LİSTESİ

C	: Karbon
C_{SO}	: Biyolojik arıtma girişi toplam ayrışabilir KOİ, mg/l
C_{T0}	: Biyolojik arıtma girişindeki toplam KOİ, mg/l
EC₂₀	: Organizmaların %20'sini etkileyen konsantrasyon
EC₅₀	: Organizmaların %50'sini etkileyen konsantrasyon
N	: Azot
P	: Fosfor
S_{GO}	: Glikoz reaktörü girişi çözünmüş KOİ, mg/l
S_{HO}	: Biyolojik arıtma girişi kolay hidroliz olabilir KOİ, mg/l
S_I	: Çözünmüş inert KOİ, mg/l
S_P	: Biyolojik arıtmada metabolik yollarla üretilen çözünmüş ürün, mg/l
S_{PG}	: Glikoz reaktörü çıkış KOİ'si, mg/l
S_{S0}	: Biyolojik arıtma girişi kolay ayrışabilir KOİ, mg/l
S_T	: Biyolojik arıtma çıkışındaki süzölmüş toplam KOİ, mg/l
S_{T0}	: Biyolojik arıtma girişindeki süzölmüş toplam KOİ, mg/l
X_I	: Partikül inert KOİ, mg/l
X_P	: Biyolojik arıtmada metabolik yollarla üretilen partikül ürünler, mg/l
X_{S0}	: Biyolojik arıtma girişi yavaş hidroliz olabilir KOİ, mg/l
Y_{SP}	: Girişteki kolay ayrışabilir KOİ fraksiyonunun metabolik ürünlere dönüşüm oranı

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ YARDIMCI MADDELERİNDEN LİGNİN SÜLFONİK ASİDİN ARITILABİLİRLİĞİ

ÖZET

Tekstil endüstrisi ülkemizde endüstriyel kirlenme kontrolü açısından en çok irdelenen sektörlerden bir tanesidir. Özellikle tekstil endüstrisi son işlemlerinde kullanılan bazı yardımcı maddeler hem düşük düzeyde biyolojik ayrışabilirlikleri nedeniyle arıtma tesislerinde sorun çıkartabilmekte ve çevrede birikime neden olmakta, hem de çeşitli organizmalar üzerinde toksik etki yapmaktadır. Literatürde tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların arıtılabilirliği hakkında birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen kullanılan yardımcı kimyasallar ile ilgili çalışma çok azdır. Bu yüzden karşılaşılan olumsuz sonuçları öngörebilmek ve negatif etkileri azaltabilmek için yardımcı kimyasalların davranışlarının bilimsel olarak araştırılması gerekmektedir.

Bu çerçevede, bu çalışmada tekstil endüstrisi son işlemlerinde yardımcı madde olarak kullanılan lignin sülfonik asidin ozonla kimyasal ön arıtılabilirliği ve sözü edilen ön arıtma işleminin biyolojik ayrışabilirlik üzerindeki etkileri incelenmiştir. Söz konusu amaç doğrultusunda, yardımcı madde eklenen tekstil banyosunu simule edebilmek için lignin sülfonik asit içeren örnek 1.5 g/l olacak şekilde hazırlanarak biyolojik arıtma öncesi inert içeriği incelenmiştir. Farklı ozon dozlarında ve farklı başlangıç pH'larında ön ozonlama yapılarak optimum koşul seçilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış ve ön ozonlanmış örnekler *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) mikroalg saf kültürü kullanılarak toksisite testi uygulanmıştır. Ön ozonlama sonrası inert fraksiyondaki değişim inert KOİ deneyi ile belirlenmiştir. Son olarak, sentetik olarak hazırlanmış ve ön ozonlanmış örneklerin çeşitli moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ dağılımları incelenmiştir.

TREATABILITY OF LIGNIN SULPHONIC ACID IN TEXTILE INDUSTRY

SUMMARY

Textile industry is one of the most thoroughly investigated sectors in terms of industrial pollution control in our country. Specially certain additive materials used in the finishing processes of textile industry, cause problems in treatment systems and accumulate in the environment because of their very low biodegradability. These materials have toxic effects on certain organisms. Though many works have been found in the literature about the treatability of dyes used in the textile industry however there has been little work about the chemicals used as auxiliary chemicals. Hence to emphasize and minimize the negative results obtained in such a literature search auxiliary chemicals need to be investigated scientifically.

In line with above mentioned in this work chemical pretreatment with ozone and effect of this pretreatment on biological degradability characteristics were analyzed for lignin sulphonic acid which is used as an auxiliary chemical in the finishing processes of the textile industry. To achieve this aim the textile bath was simulated by preparing a 1.5 g/l sample containing lignin sulphonic acid and its nonbiodegradability was analyzed before biological treatment. Optimum conditions were selected after ozonation at different initial pHs' and different ozone doses.

Toxicity tests were carried out with the prepared synthetically and pre-ozonated sample on *Phaeodactylum tricorutum* (diatom) microalgae pure culture. After pre-ozonation the change in soluble inert fraction of COD was determined by inert COD test. As a last step the COD distribution of prepared synthetically and pre-ozonated samples were analyzed in different molecular weight cut-offs.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Türkiye’de tekstil endüstrisi, rekabet gücünün oldukça yüksek olduğu sektörlerin başında gelmektedir. Ancak gelişen teknoloji ve artan nüfus, çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir problemi, çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Kent merkezlerinde ve yakın çevrelerinde kurulan sanayi bölgelerinden kaynaklanan atıksular, evsel atıksularla birlikte alıcı ortamların dengesini bozmaya başlamıştır. Özellikle tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddelerin, uygulanan tekniklerin, elde edilen ürünlerin işletmelere göre farklılık göstermesi yüzünden hem atıksuların miktarları hem de atıksularda bulunan kirleticilerin tür ve konsantrasyonları değişiklik göstermektedir. Tekstil endüstrisindeki atıklar öncelikle liflerde mevcut olan safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Diğer kirlilik kaynağı ise ağartma, boyama, yıkama prosesleri gibi işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerdir.

Tekstil endüstrisi atıksuları biyolojik ayrışabilirlik açısından çok geniş aralıkta değişen maddeleri içermektedir. Proseslerde giderimi kolay olan yardımcı kimyasal maddelerin yanında, biyolojik olarak arıtılması zor (inert) olan yardımcı maddeler de kullanılmakta ve bunlar biyolojik arıtma sistemlerinden hiçbir değişikliğe uğramadan çıkmaktadır. Bu ise biyolojik arıtılabilirlik sonuçlarının yorumlanmasında inert kısmın da dikkate alınması zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. Atıksulardaki inert fraksiyonunun bilinmesi, biyolojik arıtma çıkışının deşarj limitlerine uygunluğunun belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bunun yanında dirençli karakterdeki bileşikler içeren atıksuların biyolojik arıtma öncesi ön ozonlama ile arıtılabilirliğinin değiştiğinin gözlemlenmesi, bu çalışmada dikkati ön ozonlama üzerinde toplamaktadır. Son yıllarda endüstrilerde kullanılan yardımcı maddelerin biyolojik ayrışabilirliklerini artırıcı yöntemlerin uygulanmaya başlaması konunun önemini vurgulamaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisi son işlemlerinde yardımcı kimyasal madde olarak kullanılan lignin sülfonik asidin arıtılabilirliğinin incelenmesidir.

Bu amaç doğrultusunda, sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asit içeren örneklerde, arıtılabilirlik çalışmalarının ilk adımı olan inert KOİ fraksiyonu incelenmiştir. Bilindiği üzere inert fraksiyon, biyolojik arıtma sistemlerinden hiçbir değişikliğe uğramadan çıkmaktadır. Bu yüzden biyolojik arıtma öncesi ön ozonlama işlemi uygulanarak biyolojik ayrışabilirliğin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Çalışmanın devamında, ön ozonlamanın toksisite üzerindeki etkisinin incelenmesi için *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) mikroalg saf kültürü ile toksisite testleri yürütülmüştür. Ayrıca ön ozonlama ile sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin inert fraksiyonundaki değişim de incelenmiştir. Bunun yanında, ön ozonlamanın farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ dağılımlarını nasıl değiştirdiği saptanmıştır.

Bölüm 2’de tekstil endüstrisi, tekstil endüstri atıksu kaynakları ve karakterizasyonu hakkında genel bilgiler verilmiş, tekstilde kullanılan yardımcı maddeler sınıflandırılmış, boyamada yardımcı madde olarak kullanılan ve arıtılabilirliği incelenen lignin sülfonik asit hakkında genel bir literatür bilgisi verilmiştir. Arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında ön ozonlamada kullanılan ozonun avantajları-dezavantajları, fiziksel ve termodinamik özellikleri, kimyası açıklanmış ve ozon ile yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir. Daha sonra atıksulardaki inert KOİ fraksiyonlarının önemi ve inert KOİ saptama yöntemleri açıklanmıştır. Son olarak da toksisite testlerinin önemi vurgulanmıştır.

Bölüm 3’te deneysel çalışmada kullanılan analitik metotlar açıklanmış, yardımcı madde olarak kullanılan lignin sülfonik asidin ürün güvenlik bilgi formu verilmiş, lignin sülfonik asitli örneğin sentetik olarak hazırlanması anlatılmış ve arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan deney düzenekleri sunulmuştur. Ayrıca bu bölümde çalışmanın işleyişini anlatan deney planı da verilmiştir.

Bölüm 4’te sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin konvansiyonel karakterizasyonu ve inert KOİ fraksiyonu belirlenmiş, ozon ile ön arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında seçilen farklı başlangıç pH’ları, farklı ozon dozları ve çeşitli sürelerde elde edilen giderimler değerlendirilmiştir. *Phaeodactylum tricornutum*

(diatom) mikroalg saf kültürü ile toksisite testleri yapılarak n ozonlamann etkisi tartlm, ayrıca n ozonlama ile inert fraksiyondaki değişim belirlenmiştir. Son olarak n ozonlamann farklı moleküler ağrlık kesim boyutu dağlımlarındaki KOİ değerleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Bölüm 5'te ise çalışmadan elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve öneriler sunulmuştur.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisinin Türkiye ekonomisine olan katkısı tartışılmazdır. 2003 yılı istatistikleri incelendiğinde bu katkının büyüklüğü kolayca anlaşılmaktadır. Tekstil endüstrisi;

- Gayri Safi Milli Hasıla'nın yaklaşık % 10'unu
- endüstriyel üretimin % 17.5'ini
- toplam ihracat karının % 32.2'sini

oluşturmaktadır. Bu yüksek oranlar, Türkiye ekonomisinde tekstil endüstrisini yıllardır canlı tutmaktadır (www.itkib.org.tr/en/about/sectors/textile).

Tekstil endüstrisi üretim bazında incelendiğinde hammadde kaynağını elyaf oluşturmaktadır. Tekstilde kullanılan elyaflar doğal ve kimyasal elyaflar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

1. Doğal elyaf

- Pamuk
- Yün
- Keten
- Jüt

2. Kimyasal elyaf

- Doğal polimerden elde edilen elyaf

- Viskoz
- Asetat

- Sentetik polimerden elde edilen elyaf

- Poliakrilonitril

- Poliamid
- Poliester
- Polipropilen (Sözen, 1991).

Bu anlamda tekstil endüstrisi doğal ve sentetik elyafları kullanarak tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsayan bir endüstri dalıdır. İpliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya diğer yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi son işlemlerin uygulanması tekstil endüstrisinin faaliyetleri arasındadır.

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan prosesler, endüstri bazında incelendiğinde hammaddeye bağlı olmaksızın tanım olarak birbirlerine benzemektedirler. Temel üretim proseslerinden olan yıkama, boyama veya baskı işlemlerine endüstrinin her kademesinde rastlanabilmektedir (Göknil ve diğ., 1984).

2.1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Karakterizasyonu

Tekstil ürünleri, kuru ve yaş prosesler aracılığıyla oluşturulmaktadır. Kuru prosesleri takiben genelde boyamayı ve/veya apreği içeren işlemler yaş prosesler olarak adlandırılmaktadır. Su kullanımı gerektirmediğinden kuru prosesler, kirlenme açısından önem taşımamaktadır.

Kuru prosesler aşağıda açıklanmıştır.

İplik Üretimi: Bu kademenin işlemleri olarak elyaftan iplik çekme, çekerek bükme, eğirme, daha sonraki işlemlere hazırlık olması açısından bobinlere aktarma ve bükme sayılabilmektedir.

Açık Enli Ürünler: Bu üretimin basamakları dokuma, örgü, keçeleştirme, sağlamlaştırma ve floklaştırma adımları ile gerçekleştirilmektedir.

İnce ve Uzun Ürünler: Bu üretim örgü ve büküm kademelerinden oluşmaktadır (Sözen, 1991).

Aşağıda atıksu oluşumunun kaynağı olan yaş prosesler özetlenmiştir.

Haşılama: İnce kumaşlar dokunurken dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisiyle kopabilmektedir. Bu tür durumlarda kumaşı geçici olarak sağlamlaştırmak için nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanılmaktadır. Yapılan bu işlem haşılama olarak adlandırılmaktadır.

Yıkama ve haşıl giderme: Kumaşın boyama ve apreleme işlemine hazırlaması için, haşıl lamadan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekmektedir. Yıkama organik veya inorganik kökenli maddeler ve yüzey aktif maddeler içeren çözeltiler ile yapılmaktadır. Boyama işlemlerinden önce haşıl maddelerinin giderilmesi önemlidir. Aksi halde haşıl maddeleri boyanın elyafa nüfuz etmesini engellemekte veya boyanın rengini değiştirmektedir (Kırddar, 1995).

Boyama: Bu proste ipliğe ve kumaşa gerekli renklerin verilmesi işlemi yapılmaktadır. İşlem genellikle sıcak boya çözeltilerinde uygulanmaktadır. Boyamanın ardından proseslerde daima bazı boyarmaddeler boya eriyiğinde kalmakta ve bunlar çıkış suyunda yer almaktadır.

Boyamada kullanılan boyarmaddelerin bir kısmı arıtma çıkışları tarafından giderilebilmekte, ama diğer boyarmaddelerin, özellikle reaktif boyarmadde içeriklerinin giderilmesi oldukça zor olabilmektedir. Ayrıca kükürt bazlı bileşen içeren boyarmaddeler, biyolojik arıtma çıkış suyunda koku oluşumuna neden olmaktadır.

Ağartma: Haşıl giderme ve yıkama işlemleri ile giderilemeyen renk verici maddelere ağartma işlemi yapılmaktadır. Doğal renklendiricileri gidermek için bu aşamada hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit, sodyum klorür gibi maddeler kullanılmaktadır.

Merserizasyon: Bu işlemin amacı; pamuk elyafının parlaklığını düzenlemektir. Böylece pamuk lifleri daha pürüzsüz bir görünüm kazanmakta ve boyamaya olan ilgisi artmaktadır.

Apreleme: Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi apreleme olarak adlandırılmaktadır. Bu işlem ile ürünün görünüş, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzsüzlük ve parlaklık gibi özelliklerinin daha iyi olması sağlanmaktadır.

Karbonizasyon: Bu adımda ürün, inorganik asitlerle veya ısıtılınca asidik özellik gösteren tuzlarla yüksek sıcaklıkta işlem görmektedir. Böylece kirli yün liflerinde bulunan bitkisel artıklar ile yıkama ve diğer işlemler sırasında giderilemeyen kısımlar uzaklaştırılmaktadır.

Dinkleme: Yün liflerinin keçeleşme özelliğinden faydalanılarak, kumaşa istenilen görünümün ve formun verilmesi işlemidir (Can, 2003).

Tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeye, uygulanan tekniğe ve üretilen ürüne bakıldığında çok değişken bir yapı ile karşılaşılmaktadır. Bunun sonucu olarak da endüstriye ait su ve atıksu miktarları ve karakterleri de değişkenlik göstermektedir (Sözen,1991).

Tekstil endüstrisinde kirliliğe sebep olan prosesler 4 grupta toplanmaktadır:

- Ham ürünlerdeki safsızlıkları gidermek için uygulanan prosesler,
- Renklendirme prosesleri (baskı ya da boyama),
- Buruşmazlık, yanmazlık, su geçirmezlik gibi özellikleri kazandırmak için uygulanan prosesler,
- Elyafa herhangi bir kimyasal madde ilavesi veya uzaklaştırılması yapılmaksızın, kimyasal veya fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi prosesleri (Dikmen, 1998).

Tekstil endüstrisinde su kullanımı, flote oranına göre belirlenmektedir. Flote oranı, kullanılan birim su hacmi başına işlenen tekstil kütlesi olarak tanımlanmaktadır. Normal bir boyama işlemi sonunda, boyanan tekstil ürünü floteden çıkarıldıktan sonra geriye kalan boya flotesi kanala deşarj edilmektedir. Kanala deşarj edilen flotede; boyama sırasında lif tarafından alınmayan boyarmaddeler, kimyasal ve yardımcı maddeler bulunmaktadır (Kırdar,1995).

Tekstil endüstrisi genelinde atıksuyun miktarı ve kalitesi çok geniş bir aralıkta değiştiğinden kesin değerler vermek mümkün değildir. Bu yüzden atıksu karakteri, bazı yaklaşımlar ve karşılaştırmalarla sınırlandırılmaktadır. Bazı parametreler açısından tekstil endüstrisinin kirletici profili, evsel atıksu profili ile karşılaştırıldığında daha düşük olabilmektedir, örneğin baskı işlemlerinin uygulanmadığı tekstil endüstrisi atıksularında organik azot ve amonyum azotu oldukça az miktarda bulunmaktadır. pH değerleri daha çok alkali karakterde olup, bazen 7'nin altına düşebilmektedir. Organik madde açısından kirlilik yükü, yaklaşık olarak evsel atıksu seviyesinde olup bazen çok daha yüksek değerler de ölçülebilmektedir. İletkenlik, sodyum tuzlarından dolayı oldukça yüksektir. Proseslerde polifosfatlar kullanıldıysa, fosfat konsantrasyonları yüksek olabilmektedir, aksi takdirde evsel atıksulardan daha düşük değerlere rastlanmaktadır. Atıksudaki klorlu organik maddelerin miktarı örneğin, klorla ağartma yapılıyorsa artmaktadır (Sözen, 1991).

Tekstil endüstrisi son işlemleri; boyama, baskı, haşıl sökme, yıkama, ağartma, pamuklu dokumadaki taş ağartma prosesinde optik parlatma, ipekli dokuma, yünlü dokuma, pamuk örgü ipliği, poliester ipliği, örgü ipliği, pamuk/poliester karışımı örgü ipliği, viskoz rayon dokuma, akrilik iplik, haşıl sökme enzimlerinin kullanıldığı pamuk ve yün ipliği üretimleri; ponza taşı, optik parlaticı, üre ve reaktif, asit, pigment, metal kompleks, dispers, krom, bazik boyaların kullanımı gibi çok farklı proseslerin kullanıldığı geniş bir aralığı kapsamaktadır. Türkiye’de yürütülen bir çalışma uyarınca tekstil endüstrisi son işlemlerinde faaliyet gösteren 24 farklı tesiste yürütülen işlemler Tablo 2.1’de verilmiştir (Orhon ve diğ., 2003).

Tablo 2.1: Türkiye’de Tekstil Endüstrisi Son İşlemleri Dalında Faaliyet Gösteren Çeşitli Tesislere Ait Özellikler (Orhon ve diğ., 2003)

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

Tablo 2.1 Devam: Türkiye’de Tekstil Endüstrisi Son İşlemleri Dalında Faaliyet Gösteren Çeşitli Tesislere Ait Özellikler (Orhon ve diğ., 2003)

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

^a Tekstil tesislerinde baskın

^b Üretimin % 80’i

^c Üretimin % 20’si

Tablo 2.1’de sunulan tesislerin atıksu karakterizasyonu Tablo 2.2’de verilmiştir (Orhon ve diğ., 2003). Değişik proseslerden kaynaklanan atıksuların kirletici profilinin belirlenmesinde toplam KOİ, çözülmüş KOİ, AKM, UAKM, TKN, NH₄-N, Top-P, pH, birim su tüketimi ve KOİ yükü parametreleri kullanılmıştır. Tablo 2.2’den de görüldüğü üzere KOİ değerleri, pamuklu örgü kumaş prosesinin maksimum değeri dışında, 365 ile 4738 mg/l arasında değişmektedir. İpek pamuk karışımı dokuma kumaşları ile pamuk örme kumaşlarından kaynaklanan atıksular dışında tüm atıksu kaynakları % 70’in üzerinde çözülmüş organik madde içermektedirler. AKM değerleri 10 ile 3500 mg/l arasında değişmektedir. Pamuklu kot kumaş dokumasında ponza taşının kullanımı (özel bir proses olarak adlandırılan taşlama işlemi) yüksek AKM değerleri oluşturmaktadır. Uygulanan proses ve kullanılan boyaların yapısına bağlı olarak pH değerleri asidik karakterden alkali karaktere doğru değişmektedir. Genel olarak, ipek pamuk karışımı dokuma kumaşlarından kaynaklanan atıksular dışında azot ve fosfor eksikliği dikkat çekmektedir. Eğer ipek pamuk karışımı dokuma kumaşlarının baskı işlemlerinde üre kullanılıyorsa, TKN/KOİ oranı evsel atıksu yapısı ile benzerlik göstermektedir. Verilerin değerlendirilmesinde diğer bir önemli nokta; birim su tüketiminin 20–231 m³/ton kumaş arasında; organik yükün ise 14–236 kg KOİ/ton kumaş arasında son derece değişken bir yapı göstermesidir (Orhon ve diğ., 2003).

Tekstil endüstrisi atıksuları, sodyum klorür, asetik asit, gibi boyamada kullanılan kimyasal maddeler ile birlikte reaktif, dispers ve diğer boya tiplerinin tüm renk aralıklarını içine alan boyarmaddeleri içerebilmektedir. Bunun yanı sıra, tekstil endüstrisi atıksuları; tekstil ürününün son işlemlerinde kullanılan leke sökücüler, fiksatörler, boyama yardımcıları gibi çeşitli yardımcı kimyasal maddeleri de yapısında bulundurmaktadır (Yapraklı, 1997).

2.1.2. Kullanılan Yardımcı Maddeler

Tekstil endüstrisi son işlemleri sırasında ürüne istenilen bir özelliğin kazandırılması, uygulanan işlemlerin kolaylaştırılması ya da istenilen etkinin sağlanması için tek başına veya birden fazla kimyasallarla birlikte kullanılan maddelere yardımcı maddeler denilmektedir (www.butal.tubitak.gov.tr/sunum.ppt).

Tablo 2.2: Tekstil Endüstrisi Son İşlem Atıksularının Karakterizasyonu (Orhon ve diğ., 2003)

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

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

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

Tekstil endüstrisinde kullanılan yardımcı maddeler, son işlemlerin her kademesine ilave edilebilmektedir. Tekstil endüstrisine ait bazı yardımcı maddeler ve bunların proseslerdeki işlevleri aşağıda açıklanmıştır.

Yağ sökücüler, pişirme ve kasar işlemleri sırasında elyaftan hayvansal ve bitkisel yağların uzaklaştırılmasında etkin bir yağ sökücü olarak kullanılmaktadır.

Fiksatörler, tekstil elyafının reaktif veya direkt boyarmaddeler ile boyanması sırasında yıkama haslığının artırılmasında kullanılmaktadır.

Yıkama maddeleri, doğal ve sentetik elyafların ön temizleme ve son sabunlanma işlemlerinde kullanılmaktadır ([www.cognis.com/textile technology/processing solutions/dyeing](http://www.cognis.com/textile%20technology/processing%20solutions/dyeing)).

Islatıcılar, tekstil elyafının hidrofilik özelliğini artırarak, boyamanın etkin bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır.

Biyositler, tekstil ürünlerindeki bakteri ve koku oluşumlarını engellemek için kullanılmaktadır.

Dispergator ve egalizatörler, dispers boyamada özellikle mikro elyafın düzgün boyanmasını sağlamaktadır.

Yumuşatıcılar, elyafı yumuşak ve kaygan bir hale getirmek için kullanılmaktadır (www.butal.tubitak.gov.tr/sunum.ppt).

Enzimler, kumaştan haşıl maddelerinin çıkartılmasında kullanılmaktadır.

Apre kimyasalları, tekstile; güç tutuşmazlık, güve yemezlik, küflenmezlik gibi özelliklerin kazandırılmasında kullanılmaktadır.

Kırık önleyiciler, ağartma, boyama gibi işlemler sırasında kumaşta oluşabilecek kırık izlerini önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Boya yardımcıları, boya banyolarına ilave edilerek boyama işleminde ayarlanabilen parametrelerin (pH, sıcaklık, zaman vs.) kullanılan kimyasallar ile kombinasyonunu sağlamaktadır (www.biyotek.com.tr/makaleler/sayi09/enzimler.doc).

2.1.2.1. Lignin Sülfonik Asit

Tekstilde boyama prosesinde yardımcı madde olarak kullanılan lignin sülfonik asitler; ilave edildikleri boya banyolarında düzenli bir dağılımın oluşması için kullanılmaktadır (Rieger ve diğ., 2002).

Aromatik sülfonik asit ve diazo bileşikleri gibi yapısal elementlerle, doğada bilinmeyen ya da çok az bilinen ve/veya sentetik olarak üretilen bileşikler zenobiyotik bileşikler olarak adlandırılmaktadır (www.bmb.leeds.ac.uk/mbiology/ug/ugteach/micr3260/recalcit.doc). Lignin sülfonik asitler, naftalen sülfonik asitler ve benzerleri düşük biyolojik ayrışabilirlik göstermekte ve aromatik sülfonik grubun zenobiyotik karakterini yansıtmaktadırlar (Ercole ve diğ., 2005).

Zenobiyotik bileşikler, yapılarında uygun mikrobiyal parçalama enzimlerinin yokluğu yüzünden biyolojik ayrışabilirliğe karşı dirençlidirler. Biyolojik olarak ayrılmaya karşı gösterilen direncin derecesi, moleküler yapının karmaşıklığı ile ilgilidir. Zenobiyotik bileşiklere zararlı, akut ya da kronik toksisite gösteren siyanatlar, fenoller, poliaromatik bileşikler, uzun zincirli alifatikler ve aromatik sülfonik asitler örnek olarak verilebilir. Tekstil endüstrisi son işlemlerinde kullanılan lignin sülfonik asitler biyolojik arıtma sistemlerinde, biyolojik olarak ayrılmaya karşı direnç göstermektedirler (Rieger ve diğ., 2002).

Kompleks bir molekül yapısına sahip olan lignin sülfonik asitler çeşitli kimyasal reaksiyonlar oluşturmaktadır. Lignin sülfonik asitler ağacın ana maddesi olan ligninin çözülmüş türevleridir ve pek çok alanda (imalat endüstrisinde yapıştırıcı, yağ içeren sondaj emülsiyonlarında aşınmaya karşı dengeleyici, su arıtımında temizleme maddesi ve katyonik deşitirici, deri endüstrisinde çökeltme ve sepilme kimyasalı) kullanılmaktadır (Bhattacharya ve diğ., 2004).

Sülfonik grupların varlığı; lignin sülfonik asitlere suda yüksek çözünürlük ve düşük biyolojik ayrışabilirlik özelliğini kazandırmaktadır. Sülfonik asit grubunun sayısının artması sudaki çözünürlüğün artmasına neden olmaktadır. Ancak son derecede kompleks moleküler yapıları yüzünden konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerinde bu grup organik kirleticilerin giderimlerinin yeterli olmadığı gözlenmiştir (Rivera-Utrilla ve Sánchez-Polo, 2002).

Öte yandan kompleks yapıları lignin sülfonik asitler, yapılarındaki sülfonik grup sayısının artmasıyla ozonlamaya karşı direnç göstermektedirler. Bu tür dirençli bileşikler içeren atıksuların biyolojik arıtımında; ozonlama ya da ozonlama ve biyolojik arıtmanın kombinasyonu alternatif arıtma metotları olarak kullanılmaktadır (Beltran, 1997).

2.2. Ozon

Ozon ilk olarak Meritens tarafından 1886 yılında atıksuyun dezenfeksiyonunda kullanılmıştır. Bundan birkaç yıl sonra Alman firması olan Siemens & Halske, dezenfeksiyon uygulamalarında ozonu kullanmak isteyen Prusya şirketi ile anlaşarak, Almanya'nın Matinikenfel şehrinde bir pilot tesis kurmuştur. Bu tesiste yapılan çalışmaların bir sonucu olarak da 1891 yılında Froelich ozonun bakterilere karşı etkili olduğunu bulmuştur.

1897 yılında Fransız kimyacı Marius Paul Otto, Paris'in La Sarbonne Üniversitesi'nde ozon üzerine yapılan ilk doktora çalışmasını tamamlamış ve aynı zamanda ozon ekipmanlarının üretimini ve tesisatını yapan ilk kişi olmuştur. 1898 yılında Dr. Loir ve Dr. Fernbach tarafından suda ozonlamanın uygulanabilirliği ile ilgili ilk endüstriyel çalışma yapılmıştır.

Ozonun içme suyu arıtımındaki ilk uygulaması 1893 yılında Oudshoorn (Hollanda)'da gerçekleştirilmiş, daha sonra sırasıyla Paris, Fransa (1898); Wiesbaden, Almanya (1901); Paderborn, Almanya (1902); Niagara Falls, New York (1903); Nice, Fransa (1906); Chartes, Fransa (1908); St.Maur, Fransa (1909) ve Madrid, İspanya (1910)'da tesisler inşa edilmiştir.

I. Dünya Savaşı sırasında ucuz olan klorun bulunmasıyla ozon kullanımının ilerleyişi yavaşlamıştır. Dezenfektan olarak ozon yerine klor kullanılmaya başlanmış, ancak Fransa'da yeni ozon tesislerinin kurulmasına devam edilmiştir.

Yapılan çalışmalar ozonun dezenfektan etkisi yanında; tat ve koku arıtımında, renk gideriminde, demirin ve manganın oksidasyonunda da uygulanabileceğini göstermiştir. İngiltere'de 1960'lara doğru yüksek kaliteli yeraltı sularının arıtımında, bu kaynakların klorla kirletilmesinin önlenmesi amacıyla birkaç ozon tesisi kurulmuştur.

Ozonla ilgili uygulamalar 1960'lı yıllarda da devam etmiştir. Daha önceleri arıtmanın son aşamalarında kullanılan ozon, ön ozonlama ile ilk aşamalarda da kullanılmaya başlanmıştır. 1960'ların ortalarına gelindiğinde ise ozonun koagülasyon üzerinde de etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca Fransa'daki bir uygulamada ozon temas odasında flokülasyonun kendiliğinden gerçekleşmesi ile partikül giderimini artırıcı etkisi kanıtlanmıştır.

1970'lerin sonunda ilk kez Fransa'daki bir tesiste, ozonun alg gelişimi üzerindeki etkisini inceleyen deneysel bir çalışma yapılmıştır. Son yıllarda ise ozon; dezenfeksiyon sonucu oluşan yan ürünlerin kontrol edilmesinde, biyolojik stabilizasyonda ve suyun mikrobiyolojik gelişim potansiyelinin azaltılmasında kullanılmaya başlanmıştır.

2.2.1. Ozonun Avantajları ve Dezavantajları

Ozon, su ve atıksu arıtımında kullanılan diğer oksidantlara oranla çok kuvvetli ve dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre daha iyi ve hızlı olan bir bileşiktir. Tek kademe ozonlama ile iki kademe klorlamadan daha iyi dezenfeksiyon etkisi elde etmek mümkündür. Ozon dezenfektan olarak kullanılırsa, klor gibi suyun pH'ından ve amonyağın varlığından etkilenmemektedir. Ozona dayanıklı bir mikroorganizma olmadığı için suda bakiye ozon, tam bir dezenfeksiyonun ispatıdır. Kısa temas süresinden dolayı temas tankı hacmi küçüktür. Çoğu organik ve inorganik bileşikler ozonlama ile suda zararsız bileşiklere dönüştürülerek biyolojik ve kimyasal proseslerle kolayca giderilmektedir. 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 girebilmektedir. Ozon, en saf ve en çevre dostu oksidandır; çünkü ozon, suda klorlama işlemi sonucunda oluşan kloraminler, klorofenoller veya klorlu hidrokarbonlar gibi toksik nitelikteki maddelerin oluşumuna yol açmamaktadır. Ozon koloidal bulanıklığın giderilmesinde de kullanılmakta ve flokülant ihtiyacını azaltmaktadır. Arıtma tesislerinde (havuz ve filtrelerde) alg büyümesi kontrolünde de kullanılmaktadır. Ozon gerektiği zaman ve yerinde üretildiğinden herhangi bir kimyasal depolaması yapılamamaktadır. Çok çabuk oksijene indirgenmekte, arıtılmış su veya atıksuyun oksijen konsantrasyonunu artırmaktadır. Bu yüzden bakiye ozonu uzaklaştırmaya gerek kalmamaktadır.

Ozonun tüm bu olumlu özellikleri yanında olumsuz özellikleri de bulunmaktadır;

Çok iyi bir dezenfektan olan ozon kararlı olmadığı için hızlı bir şekilde oksijene bozulma eğilimindedir. Ozon içme suyu dezenfeksiyonunda, suda bakiye bırakmadığı için son klorlama gerektirmektedir. Ozon direkt reaksiyonlarında seçici olduğu için bazı organiklerin giderilmesi için çok uzun sürelere ve yüksek konsantrasyonlara ihtiyaç vardır. Ozon direkt olarak halojenli bileşikler

üretmemektedir, ancak ortamda brom iyonları varsa bromlu organik bileşikler üretilmektedir. Ozon tek başına bir arıtma prosesi değildir, arıtma proseslerinde ancak bir adım olarak kullanılmaktadır. Diğer oksidasyon proseslerine göre pahalı bir prosesdir, ozonator ve temas tanklarının ilk yatırım maliyetleri ve ozonlama prosesinin işletme maliyeti yüksektir.

Ozonlama; dezenfeksiyon ve alg kontrolünde, demir ve mangan gibi inorganik kirleticilerin ve organik mikrokirleticilerin oksidasyonunda, tat ve koku veren bileşiklerin oksidasyonunda, fenollü kirleticilerin ve pestisitlerin gideriminde, organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliğinin artırılmasında, koagülasyonu iyileştirmede kullanılmaktadır. Eğer ozon, arıtma tesisinin başında kullanılırsa demir ve mangan oksidasyonu ya da daha iyi bir koagülasyon amaçlanmaktadır.

2.2.2. Ozonun Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri

Ozon atmosfer basıncında -112 °C'de kaynayan kararsız bir gaz olup, kısmen suda çözülebilir özelliktedir. Buna karşın, oksijen ile karşılaştırıldığında çözünürlüğü daha fazladır. Çözünürlük diğer tüm gazlarda olduğu gibi artan sıcaklıkla beraber azalmaktadır. Ozonun karakteristik; keskin bir kokusu vardır. Bu koku, 0.001'den 0.05 ppm'e kadar düşük konsantrasyonlarda bile kolaylıkla tespit edilebilmektedir (www.ozontek.com). Tablo 2.3'te görüldüğü gibi ozonun redoks potansiyeli birçok maddeye göre çok yüksektir. Bu özelliği ile ozon su kaynaklarında bulunan birçok organik ve inorganik maddeleri oksitleyebilecek kapasitedir (www.apalsu.com.tr/tr/ozon_hakkında/ozon.asp).

Ozon (O₃), oksijen molekülünün oksijen atomlarına ayrıldıktan sonra başka bir oksijen molekülü ile birleşmesi sonucu meydana gelmektedir. Ozon; elektroliz, fotokimyasal ve radyokimyasal reaksiyonla ve oksijenin bulunduğu gaz ortamına elektrik deşarj edilmesiyle ticari olarak elde edilebileceği gibi ultraviyole ışığı, güneş ışığı ve şimşek çakması ile doğal olarak da elde edilebilmektedir. Ozon yüksek sıcaklıkta kararlıdır, buna karşılık soğukta dengesizdir, bozularak oksijen verme eğilimi göstermektedir (www.koeri.boun.edu.tr/meteoroloji/ozon2.htm; www.etcaritma.com/sartma/Dezenfeksiyon.htm).

Tablo 2.3: Çeşitli Oksidanların Redoks Potansiyelleri
(www.apalsu.com.tr/tr/ozon_hakkında/ozon.asp)

Oksidan Türü	Redoks Potansiyeli, E ₀ (V)
Flor (F ₂)	3.20
Hidroksil Radikali (OH [·])	2.80
Ozon (O ₃)	2.07
Hidrojen Peroksit	1.77
Permanganat İyonu (MnO ₄ ⁻)	1.68
Hipoklorik Asit (HOCl)	1.49
Klor (Cl ₂)	1.36
Hipobromik Asit (HOBr)	1.33
Brom (Br ₂)	1.07
Hipido Asit	0.99
Klordioksit (ClO ₂)	0.65
İyot (I ₂)	0.54
Oksijen (O ₂)	0.40

Düşük yoğunluktaki ozonun (havada % 1-3, oksijende % 2-6 konsantrasyonlarına kadar) patlama riski yoktur, fakat havada % 15-20 veya daha fazla konsantrasyonlarda ozon olduğunda patlayıcı olabilmektedir. Ozon jeneratörleri havada bu derece yüksek konsantrasyonlara varan ozon üretmedikleri için güvenle kullanılabilir (Ward ve diğ.,2005).

Ozon normal sıcaklıkta mavi renkli bir gaz olmasına rağmen, sıvı ozon ışık geçirgen değildir ve mavimsi-siyah renklidir. Düşük konsantrasyonlarda ve belli bir tabaka kalınlığının altında ise rengi fark edilememektedir (www.ozontek.com).

Ozonun bazı fiziksel ve termodinamik özellikleri Tablo 2.4'te verilmiştir (EPA, 1986).

Tablo 2.4: Saf Ozonun Özellikleri (EPA, 1986)

Moleküler Ağırlık, g	48.0
Erime Noktası, °C	-192.5±0.4
Kaynama Noktası, °C	-111.9±0.3

Kritik Sıcaklık, °C	-12.1	
Kritik Basınç, atm	54.6	
Kritik Hacim, cm ³ /M	111.0	
Sıvı Ozonun Yoğunluğu ve Buhar Basıncı		
<u>Sıcaklık, °C</u>	<u>Yoğunluk, g/ cm³</u>	<u>Buhar Basıncı, Torr</u>
-183	1.1574	0.11
-180	1.566	0.21
-170	1.535	1.41
-160	1.504	6.73
-150	1.473	24.8
-140	1.442	74.2
-130	1.410	190.0
-120	1.378	427.0
-110	1.347	865.0
-100	1.316	1065.0
Katı Ozonun Yoğunluğu, g/cm ³ (77.4 °K)		1.73
Sıvı Ozonun Vizkositesi, cP ³ (77.6 °K)		4.17
Sıvı Ozonun Vizkositesi, cP ³ (90.2 °K)		1.56
Yüzey Gerilimi, dn.cm (77.2 °K)		43.8
Yüzey Gerilimi, dn.cm (90.2 °K)		38.4
Paraklor, (90.2 °K)		75.7
Dielektrik Sabiti, sıvı, (90.2 °K)		4.7
Çift Kutup Momenti, debye		0.55
Manyetik duyarlılık, cgs birimi, gaz		0.002x10 ⁻⁶
Buharlaşma Isısı, kcal/M, (-111.9 °C'de)		3410
Buharlaşma Isısı, kcal/M, (-183 °C'de)		3450

2.2.3. Ozon Kimyası

Ozon, oksijenin O₃ formundaki allotropudur ve kararsız olduğu için üretildiği anda kullanılması gereken bir gazdır. Genellikle oksijen ve hava ile karışık halde ve seyreltik olarak bulunmaktadır. Ozonun yoğunluğu oksijenin 1.5 katıdır ve sudaki çözünürlüğü şartlara bağlı olarak 10 kat daha fazladır. Ozonun moleküler yapısı nedeniyle oksijen atomlarından biri kolayca ayrılabilen ve bu kararsız atom başka

bir oksijen atomu ile birleşme eğilimi göstermektedir. Ozonun sıvı çözeltilerdeki güçlü oksitleme kabiliyeti, pH ve reaksiyon süresine bağlıdır.

Ozon; kuvvetli bir oksidan olduğu için organik madde kontrolünde etkin olarak kullanılmaktadır. Naftalen, antrasit gibi poliaromatik hidrokarbonların ve fenol gibi hidroksitlenmiş aromatiklerin oksidasyonunda ozon çok etkilidir (Ward ve diğ., 2005).

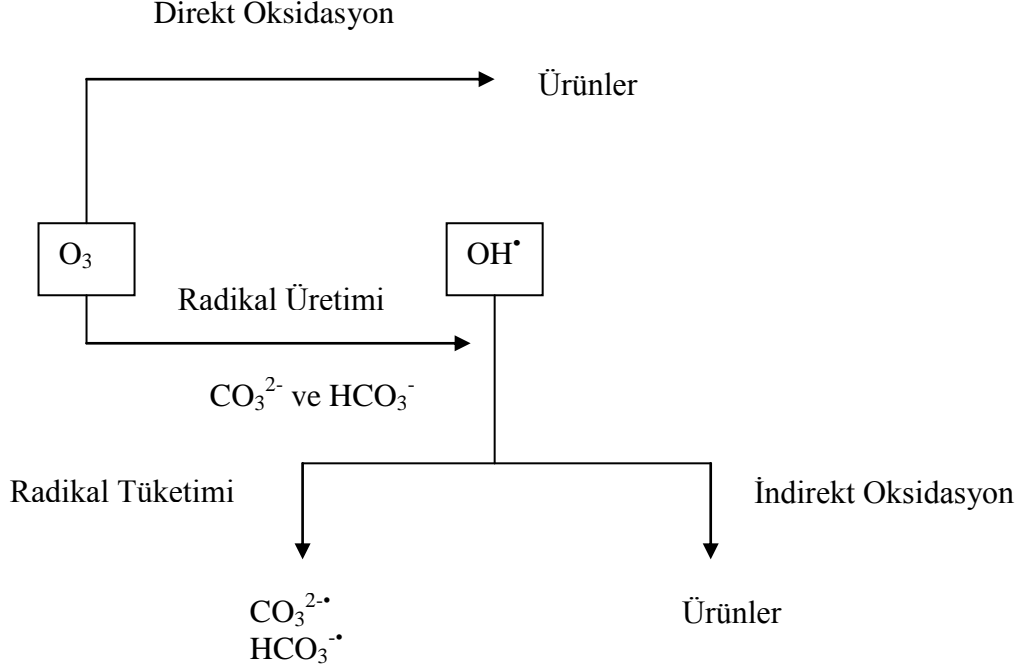
Ozon ve hidroksil radikalleri kuvvetli kimyasal oksidanlardan ikisidir. Ozon substratla direkt olarak reaksiyona girebilir veya substratla reaksiyon sonrası oluşan hidroksil radikallerini oluşturabilir. Bu radikallerin oluşmasını katalizlemek için ileri oksidasyon prosesleri alternatif metotlar olarak kullanılabilir (Gottschalk ve diğ., 2000).

Ozonun direkt reaksiyonu, indirekt reaksiyonlarına göre daha yavaştır (hız sabiti, $1-10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Serbest radikallerin organik maddelerle gerçekleştirdiği indirekt reaksiyonlar ozonun direkt reaksiyonundan çok daha hızlıdır (hız sabiti, $10^8-10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Aieta ve diğ., 1988).

Şekil 2.1'de substratın, ozon ve ozonun bozunma ürünleri ile verdiği reaksiyonlar şematik olarak gösterilmektedir.

2.2.3.1. İndirekt Reaksiyon Mekanizması

Radikalleri içeren indirekt reaksiyon mekanizmasında ilk basamak; başlatıcılar tarafından hızlandırılmış ve hidroksil radikallerinin oluşturulması için ozonun parçalanmasıdır. Bu olaylar kendiliğinden gerçekleşir ve oluşan bileşikler çözücüler ile hemen reaksiyona girerler (Hoigné ve Bader, 1983 a,b). Radikal mekanizması çok komplekstir ve üç farklı şekilde olur.



Şekil 2.1: Ozonlamada Direkt ve İndirekt Reaksiyon Mekanizması (Hoigné ve Bader, 1976)

1. Başlangıç Basamağı:

Hidroksil iyonu ve ozon arasındaki reaksiyon, süperoksit anyon radikaline ve hidroperoksit radikaline dönüşmesi ile gerçekleşir.



2. Radikal Zinciri

Ozonid anyon radikali ($\text{O}_3^{\bullet-}$); ozon ve hidroksil radikaline hemen ayrılmak isteyen süperoksit anyon radikali ($\text{O}_2^{\bullet-}$) arasındaki reaksiyon tarafından oluşturulur.



Bu hidroksil radikali, ozon ile aşağıdaki şekilde reaksiyona girebilir (Hoigné, 1982).

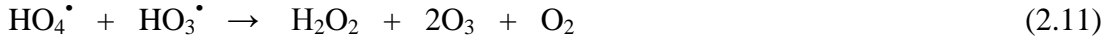


HO_4^\bullet 'ün O_2 ve hidroperoksit radikaline parçalanması ile zincir reaksiyonu başlayabilir. Organik moleküller (R), teşvik edici olarak yer alırlar. Bunların bazıları organik radikallerin R^\bullet formları ve hidroksil radikali ile reaksiyona giren fonksiyonel grupları içerir.



3. Son Basamak

Zincir bozunması mekanizmasının en belirgin özelliği, hidroksil radikalinin oluşumudur. Bunun için başlangıç basamaklarında üretilen O_2^\bullet , O_3^\bullet , OH^\bullet ve HO_2^\bullet gibi radikaller tekrar tekrar reaksiyonlara girerek zincir oluşumunu sağlamaktadırlar.



Bazı inhibitörler genellikle zincir reaksiyonunu sonlandırırlar ve ozonun parçalanmasını engellerler. Buna örnek olarak ozonun yüksek pH değerlerinde hidroksil radikallerini etkin bir şekilde yakalayan bikarbonat ve karbonat iyonları verilebilir.



Birçok madde zincir reaksiyonunun başlangıç, zincir oluşumu ve son basamağında yer alabilir. Tablo 2.5'te bazı örnekler verilmiştir.

Tablo 2.5'e göre hümik asidin davranışı çelişkilidir; ya teşvik edici ya da inhibitör olarak davranmaktadır.

Doğal sistemlerde hidroksil radikalinin inhibitörü olarak bikarbonat ve karbonat iyonları önemli bir rol oynamaktadır. Reaksiyon hız sabitlerinin karşılaştırılmasına göre karbonat bikarbonata göre daha güçlü bir inhibitördür (Stachelin ve Hoigné 1985).

Tablo 2.5: Suda Ozonun Ayrışmasında Tipik Olan Başlatıcılar, Teşvik Ediciler ve İnhibitörler (Staehelin ve Hoigné, 1985)

Başlangıç	Teşvik Ediciler	İnhibitörler
OH ⁻	Hümik asit	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻
H ₂ O ₂ /HO ₂ ⁻	Aril grupları	Alkil grupları
Fe ²⁺	Birincil ve ikincil alkoller	Hümik asit
Formik asit	Formik asit	PO ₄ ³⁻

2.2.3.2. Direkt Reaksiyon Mekanizması

Ozon tarafından organik bileşiklerin oksidasyonu, düşük reaksiyon hız sabitleri ile seçici bir reaksiyon sonucu oluşur. Ozon molekülü, ozonun dipolar yapısı yüzünden doymamış bağları ile reaksiyona girer ve bu bağların kopmasına neden olur.

Ozon; trihalometanlar ve klorlanmış benzenler gibi su kirleticileri ile yavaş olarak reaksiyona girerken aromatik bileşik çeşitleri ile daha hızlı reaksiyona girer. Genelde organik bileşiklerin iyonize formu, ozon ile nötral formundan daha hızlı reaksiyona girer.

Eğer radikal reaksiyonlar engellendiriliyorsa, direkt ozonlama önemlidir. Örneğin; atıksu örneği zincir reaksiyonlarını başlatacak bileşikleri içermeyebilir ya da zincir reaksiyonlarını çok hızlı bir şekilde sonlandıracak bileşikleri içerebilir. İnhibitörlerin artan konsantrasyonları ile ozon mekanizması direkt olarak gerçekleşebilir.

Normalde asidik şartlar altında (pH<4) direkt reaksiyon mekanizması baskındır, pH 10'un üstünde bu olay indirekt reaksiyon mekanizmasına yönelir. Yeraltı ve yüzey sularında nötral pH'ta her iki mekanizma önem sırasına göre oluşur. Özel atıksularda (pH 2) indirekt oksidasyon gözlenebilir, ancak bu fazla kirleticinin olmasına bağlı olarak değişen bir olaydır (Gottschalk ve diğ., 2000).

2.2.4. Ozon ile Yapılan Çalışmalar

Ozonla kimyasal oksidasyon proseslerinde gerçekleşen reaksiyonlar, organik maddelerin yapılarını ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Moleküller, daha küçük parçalara dönüşmekte ve oluşan yan ürünler başlangıca oranla biyolojik bakımdan daha iyi ayrışabilir formlarda olmaktadır (Langlais ve diğ., 1989).

Lignin sülfonik asitlere benzer davranışlar gösteren diğer kirleticiler ile yapılan bazı çalışmalar özetlenecek olursa;

Biyolojik ayrışabilirlikleri düşük olan naftalen ve benzen sülfonik asitler, günümüzde çeşitli yüzey ve yeraltı doğal su kaynaklarına karışmıştır. Ozonlama ile bu tür yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin aromatik halkaları ve çift bağları kırılarak biyolojik olarak daha kolay ayrışabilir moleküllere dönüştürülmektedir (Calderara ve diğ., 2001).

Zenatis ve diğ. (2002) ile Zenatis ve Duff (2002), tanin ve lignin içeren atıksuların biyolojik ayrışabilirliğinde ozonlamanın ön arıtma olarak kullanılmasını araştırmış, biyolojik arıtma öncesi ve sonrasında ozon verimini değerlendirmişlerdir. Ön arıtma olarak ozonlama kullanıldığında tanin ve ligninin akut toksisiteleleri (Mikrotox) sırasıyla % 70 ve % 71 olarak azalmıştır. Kalıntı KOİ'nin büyük bir kısmı, ozonlama sonrası biyolojik olarak ayrışamamıştır.

Biyolojik arıtma ile birlikte kullanılan ve kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahip ozon; dirençli organik bileşikleri ayrışabilir bileşiklere dönüştürmede ya da kısmi olarak oksitlemede kullanılmaktadır. Örneğin naftalen ve antrasen gibi poliaromatik hidrokarbonların ve fenol gibi hidrosillenmiş aromatiklerin oksidasyonunda ozon çok etkilidir (Ward ve diğ., 2005).

Hidrofilik karakterdeki sülfonik gruplar, boya yardımcılarının su içindeki dağılımlarını sağlamaktadır. Ancak yapılarında sülfonik grup bulduran naftalen sülfonik asitlerin, yüksek moleküler ağırlıkları ve hidroliz olabilme bağlarının eksikliği yüzünden biyolojik ayrışabilirlikleri son derece zayıftır (Rieger ve diğ., 2002).

Hoigné ve Bader tarafından yapılan bir çalışmada sülfonik asit türevlerinin biyolojik ayrışabilirliklerinin ozonlama sonrası arttığı bulunmuştur (Shiyun ve diğ., 2002).

Reaktif boya prosesleri diğer boyaların kullanıldığı proseslere göre 10 kat daha fazla su tüketmekte ve bu boyalar sudaki yüksek çözünürlükleri ve düşük molekül ağırlıkları nedeniyle biyokütle ve aktif karbonda oldukça düşük adsorplanmaktadır. Eğer reaktif boyada aromatik amino grupları varsa ya da oluşan ara ürünler biyotoksik metaboliklere dönüşürse, anoksik şartlarda toksik etki artabilmektedir. Ozonun, suda çözünen boyaların (özellikle reaktif boyaların) neden olduğu renk gideriminde çok etkili olduğu bilinmektedir. Deneysel çalışmada, reaktif boyanın kullanıldığı proseslerden çıkan atıksulara 800 ve 1100 mgO₃/saat ozon dozunda ozonlama yapılmıştır. Ozonlama sırasında organik ve inorganik anyonların oluşması

nedeniyle iletkenlik artarken, pH 6.1'den 3.2'ye düşmüştür. KOİ değeri % 50 oranında azaltılmış; BOİ₅/KOİ oranı 0.01'den 0.8'e yükselmiştir (Koch ve diğ., 2002).

Pek çok endüstriyel proseslerin atıksularında bulunan fenol, iyi bilinen çevresel kirleticilerden biridir. Fenolik bileşikler içeren atıksuların ozonla arıtımı çok etkili bir prostedir. Genellikle sulu bileşikler ile ozon reaksiyonları iki şekilde gerçekleşir; bileşikler ile moleküler ozon arasındaki direkt reaksiyonlar ve ozonun ayrışmasıyla ortaya çıkan radikaller ile bileşiklerin indirekt reaksiyonları. İndirekt reaksiyonlar seçici değildir. Ayrıca ozonun ayrışması hidroksil iyonları tarafından katalizlenir ve artan pH ile daha hızlı ilerler. İndirekt reaksiyonlar, bazik pH'ta ozonlamanın önemli bir kısmını oluştururken, asidik pH'ta direkt reaksiyonlar baskındır. Sulu fenolün ozon ile oksidasyonunda bazı araştırmacılar indirekt radikal mekanizmalarının reaksiyon yollarından biri olabileceğini iddia etmişlerdir. Diğer araştırmacılar ise ozon ile fenolün parçalanmasının direkt reaksiyonlar sonucu olduğunu düşünmektedirler, çünkü ozonun ayrışma hızı pH 12'de direkt reaksiyondan daha yavaştır. Ancak pH 12'den daha büyük pH'ta reaksiyon mekanizması hakkında bilgi yoktur (Wu ve diğ., 2000).

Atıksu arıtımında ön oksidasyonda kullanılan ozon; toksisitenin azaltılmasında ve biyolojik ayrışabilirliğinin artırılmasında çok etkili olmaktadır. Bununla birlikte ön ozonlanmış atıksular, biyolojik prosesleri etkilemektedir, çünkü ozonlama boyunca oluşan bazı yan ürünler orijinal bileşikten daha da toksik olabilmektedir (Walker, 1978). Bu yüzden yapılan çalışmalarda reaksiyon yan ürünlerinin toksisitesi ve nitrofenollerin biyolojik ayrışabilirliği üzerine ozonlamanın etkisi ve oksidasyon yan ürünlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Adams ve diğ. (1997), pH 7'de 2,4-dinitrofenol ve 4 nitrofenolün ozonlanması ile bunların biyolojik ayrışabilirliklerinin arttığını bulmuşlardır. KOİ; 4 nitrofenolün ve 2,4-dinitrofenolün ozonlanması ile sırasıyla % 78 ve % 93 olarak azalmıştır (Goi ve diğ., 2004).

Pestisit endüstrileri çok toksik ve biyolojik olarak ayrışmayan, konvansiyonel arıtma sistemlerinden geçtikten sonra bile çevrede kalan bileşikler oluşturmaktadır. Bu proseslerden farklı organoklorlu bileşikler içeren su çıkışları olmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, su ortamında ozonun ayrışmasıyla hidroksil radikallerinin oluştuğu yerde, (yüksek pH'ta ozonla veya hidrojen peroksit ile birleştirilmiş ozonla), bu organoklorlu bileşiklerin bazılarının giderimlerinin arttığı

gözlenmiştir. Ward ve diğ. (2005), tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlama sırasında atıksuda klorofenollerin oluşumu incelenmiştir. Deneysel çalışma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Düşük ozon dozları kullanıldığında TOK, KOİ giderimleri sınırlıdır (< % 10).
- Laboratuvar şartlarında DDT'ler ve onların metabolikleri hiç değişmeden kalmıştır.
- Klorobenzen, 1,2,4-triklorobenzenden daha yüksek reaktive göstermiştir.
- Bu deneysel şartlar altında klorobenzen bileşiklerinin gideriminde O₃/H₂O₂ sisteminin O₃/yüksek pH sisteminden daha verimli olduğu gözlenmiştir.
- Ozonlama prosesi sırasında biyotoksisite (EC₅₀ olarak ölçülen) yaklaşık % 60 artmıştır.

Ozon veya diğer oksidanlar tarafından klorofenollerin kısmi oksidasyonu ve bundan sonra uygulanan biyolojik arıtma için biyolojik ayrışabilirliğinin sağlanması ve çıkış toksisitesinin azaltılması için çalışmalar yapılmıştır. Genel olarak, bu oksidasyon proseslerinde oluşan ara ürünler düşük moleküler ağırlıklı veya hidrosillenmiş bileşiklerdir. Bunlar ana bileşikten daha çok ayrışabilir ve daha az toksiktir. Buradan yola çıkılarak, 4-klorofenolün ve 2,4-diklorofenolün ozonlanması ile biyolojik ayrışabilirliğinin önemli ölçüde arttığı ve *Daphnia magna* ile yapılan 24 saatlik toksisite testi sonucunda toksisitelerinin azaldığı, ozonlama ile klorofenollerin % 90-95 oranında giderildiği bulunmuştur (Shang ve diğ., 2005).

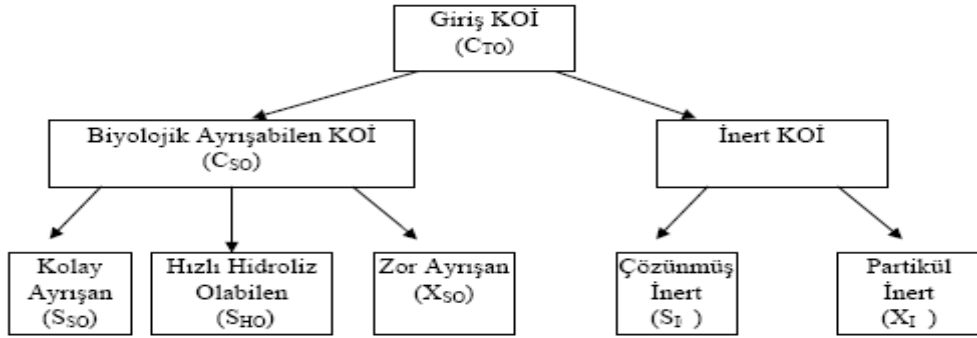
Ozonlamanın kolay ayrışabilir aminofenollerin biyolojik ayrışabilirliğini azaltırken, klorofenollerin biyolojik ayrışabilirliğini önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur (Syihun ve diğ., 2002).

2.3. Atıksularda İnert KOİ Fraksiyonları

2.3.1. Saptama Yöntemi

Bir biyolojik arıtma sisteminde KOİ fraksiyonları giriş ve çıkış akımlarında farklılıklar göstermektedir. Toplam KOİ (C_{T0}); biyolojik olarak ayrışabilen (C_{S0}) ve inert olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Toplam inert KOİ; çözülmüş inert KOİ (S_I) ve partikül inert KOİ (X_I)'yi kapsamaktadır. Diğer taraftan toplam biyolojik ayrışabilir KOİ (C_{S0}); kolay ayrışabilir çözülmüş KOİ (S_{S0}), hızlı hidroliz olabilen

çözünmüş KOİ (S_{H0}) ve zor ayrışan partikül KOİ (X_{S0}) kısımlarından oluşmaktadır. KOİ fraksiyonları şekil 2.2’de verilmiştir (Orhon ve Artan, 1994).



Şekil 2.2: Biyolojik Arıtma Sistemlerinde KOİ Fraksiyonları (Orhon ve Artan, 1994)

Orhon ve diğ. (1989), yaptıkları çalışmada; çamur yaşının artırılması ile pratikte sıfırlanması gereken çıkış KOİ’sinin arttığını bulmuşlardır. Bu sonuç, inert KOİ fraksiyonları ile açıklanmaktadır. Şekil 2.2’den de görüldüğü üzere başlangıçtaki inert kısım, çözünmüş inert (S_I) ve partikül inert (X_I) kısımdan oluşmaktadır. Bu iki inert fraksiyon (S_I ve X_I) arıtma sistemlerinden girdikleri gibi çıkmaktadır. Ayrıca arıtma sırasında metabolik yollarla çözünmüş inert ürün (S_P) ve partikül inert ürün (X_P) de oluşmaktadır.

Tamamı ile çözünmüş formdaki atıksular için inert KOİ aşağıda verilen yöntem uyarınca saptanabilir (Germirli ve diğ., 1993a).

Ham atıksu ile beslenen reaktördeki toplam KOİ (C_{T0}) ile süzölmüş KOİ (S_{T0})’nin aynı değerde olduğu varsayılarak 2.14 denklemi elde edilmiştir.

$$C_{T0} = S_{T0} = S_{S0} + S_I \quad (2.14)$$

Burada S_{S0} başlangıçtaki kolay ayrışabilir KOİ, S_I girişteki çözünmüş inert KOİ’yi ifade etmektedir. Reaktörlere başlangıç konsantrasyonu 10-50 mg/l olan ve % 50’si kullanılan atıksuya % 50’si glikoza aklime edilmiş mikroorganizmalar ilave edilmektedir. Reaktörlerde zamana karşı izlenen KOİ değerlerinin sabitlenmesi ile biyolojik aktivitenin sona erdiği uzun bir süre çözünmüş KOİ değerleri ölçülerek izlenmektedir.

Glikozun çözünmüş bir bileşik olması ve başlangıçta inert fraksiyon içermemesinden dolayı, glikoz reaktöründeki çözünmüş KOİ, sadece S_{PG} ’den oluşmaktadır. S_{PG}

glikoz reaktörünün çıkış KOİ'sidir. Glikoz reaktörü için tanımlanan Y_{SP} oranının atıksu reaktörü için de geçerli olduğundan yola çıkılarak $(Y_{SP})_{atıksu} \approx (Y_{SP})_{glikoz}$ kabulü yapılabilmektedir.

$$Y_{SP} = S_{PG} / S_{G0} \quad (2.15)$$

Burada Y_{SP} glikoz reaktöründe başlangıçtaki ayrışabilir KOİ fraksiyonunun çözülmüş inert metabolik ürünlere dönüşüm oranını, S_{G0} ise glikoz reaktörünün başlangıç KOİ'sini ifade etmektedir.

2.15 denklemini kullanılarak başlangıçtaki ayrışabilen KOİ'nin (S_{S0}) çözülmüş inert metabolik ürüne (S_P) dönüşümü aşağıda gösterilmiştir.

$$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I \quad (2.16)$$

$$S_T = S_P + S_I \quad (2.17)$$

Burada S_P başlangıçtaki ayrışabilir KOİ'nin çözülmüş inert metabolik ürünlere dönüşümünü ifade etmektedir. S_I başlangıçtaki çözülmüş inert KOİ'yi ifade etmektedir (Germirli ve diğ., 1993a).

2.3.2. Tekstil Endüstrisinde İnter KOİ Fraksiyonları

Tekstil endüstrisinde kullanılan proseslere bağlı olarak oluşan atıksularda çok sayıda kimyasal madde ve yardımcı madde bulunmaktadır. Genellikle biyolojik arıtma sistemleri için sorun oluşturan bu maddelerin inert yapıları dikkat çekmektedir. Bilindiği üzere atıksuların inert kısımları; hiçbir biyolojik reaksiyondan etkilenmeden arıtma sistemlerinden çıkmaktadır. Arıtılabilirlik çalışmalarında bu inert kısmın dikkate alınması, deşarj standartlarının uygulanması açısından önem taşımaktadır. Tablo 2.6'da, özellikleri Tablo 2.1'de sunulan tesislerden kaynaklanan atıksular için bazı KOİ fraksiyonlarının değerlendirilmesi yapılmıştır.

Tablo 2.6'daki veriler uyarınca; tekstil endüstrisinde farklı hammadde ve proseslerin kullanılması sonucunda oluşan atıksuların içeriklerinin değişkenliği düşünüldüğünde çözülmüş formda bulunan inert içeriğin, toplam KOİ'nin % 2-35'ini oluşturduğu görülmektedir. Bu oran, biyolojik ayrışabilirliğe karşı dirençli olan atıksuların deşarj limitlerini sağlanması açısından önemlidir. (Orhon ve diğ., 2003).

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

KOİ Bileşenleri							
Atıksuyun cinsi	C _{T1} mg/l	S _{T1} mg/l	S ₁₁ mg/l	S ₁₁ / C _{T1} %	X ₁₁ mg/l	X ₁₁ / C _{T1} %	Kaynak
A1 ^b	1,910	1,570	240	13	*		Orhon ve diğ., 2001a
A2 ^b	1,940	1,650	100	5	*		Orhon ve diğ., 2001a
A3 ^b	2,400	1,700	100	4	*		Germirli-Babuna ve diğ., 1998a
B1	2,300	1,900	170	7	35	2	Germirli-Babuna ve diğ., 1999
B2	955	675	320	34	-		Dogruek ve diğ., 2000
B3	1,980	1,210	289	15	62	3	Orhon ve diğ., 2001b
B4	1,180	890	247	21	63	5	Orhon ve diğ., 2000a
B6	2,100	1,558	317	15	25	1	Germirli-Babuna ve diğ., 1998a
B8	1,470	1,165	260	18	17	1	Germirli-Babuna ve diğ., 1998a
C1	2,400	1,690	250	10	112	5	Germirli-Babuna ve diğ., 1998a
D	1,985	1,485	415	21	110	6	Orhon ve diğ., 2000b
E	1,445	1,320	147	10	-		Orhon ve diğ., 2000b
Organize Sanayi Bölgesi ^a	932	580	20	2	*		Orhon ve diğ. 1999
Evsel Atıksu	450	155	18	4	45	10	Orhon ve diğ. 1997

-: Ölçülemedi

* : İhmal edilebilir

^aTekstil tesislerinde baskın

^b6 saatlik çökelmeden sonra

2.4. Toksikite Testlerinin Önemi

Deniz ortamına yabancı maddeler çeşitli yollarla girebilmektedir. Bu yollardan en önemlisi insan aktiviteleri sonucu oluşan evsel ve endüstriyel atıksuların alıcı ortamlara deşarjıdır. Atıksu kaynakları birleştikleri zaman kompleks yapılı atıksular oluşmaktadır. Günümüzde endüstri sayısının artması ve çeşitlenmesi ile nüfusun artışı, doğal su ekosistemlerine giren kirletici tiplerinin ve miktarlarının artmasına neden olmuştur. Kirleticilerin besin zincirindeki transferi, özellikle insana kadar gelmesi bakımından özel bir önem taşımaktadır. Bu nedenle kirleticilerin etkilerinin ve besin zincirindeki transfer mekanizmasının anlaşılabilmesi amacıyla öncelikli kirleticiler ve biyoindikatör organizmalarla laboratuvar şartlarında çeşitli toksisite testleri ve biyogösterge uygulamaları yapılmaktadır. Binlerce canlı türü düşünüldüğünde toksisite testlerinde kullanılacak test organizmalarının seçimi önem kazanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda fitoplanktonlar, zooplanktonlar, midyeler, su pireleri ve balıklar sıkça kullanılmaktadır. Fitoplanktonlar doğal su ortamlarında birincil üretimin ilk basamağı olmaları, kolaylıkla elde edilebildikleri ve laboratuvar şartlarına kısa sürede adapte olup üreyebilmeleri nedenleriyle diğer türlere göre daha avantajlıdır (Okay, 2005).

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

Özetlenecek olursa toksisite testlerinde kullanılacak biyoindikatör organizmaların seçiminde aşağıdaki kriterler aranmaktadır.

Biyoindikatör organizmalar;

- ekolojik olarak önemli bir grubun temsilcisi olmalı,
- insana kadar uzanan besin zincirinde yer almalı,
- kolay elde edilebilir olmalı,
- laboratuvar testlerine uygun olmalı
- organizmanın fizyolojisi, genetik yapısı ve doğal ortamlardaki davranışları hakkında yeterli bilgiye sahip olmalıdır (Okay, 2005).

BÖLÜM 3. MATERYAL ve METOT

3.1. Analitik Metotlar

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

3.2. Sentetik Olarak Hazırlanmış Lignin Sülfonik Asit Örneği

3.2.1. Ürün Güvenlik Bilgi Formu

Kimyasal Bileşimi/Bileşimdeki Tehlikeli ve Sağlığa Zararlı Maddeler Bilgisi:

- Yüksek moleküllü sülfosit ve alkansülfoklorür kondensasyon ürünüdür. % 5-10 alkali benzol sülfonat ve Na-tuzu içermektedir. Bu kimyasallar, risk durumu açısından değerlendirildiğinde göz ve deri için tahriş edicidir. Ayrıca içeriğinde < % 1 butil di glikol bulunmaktadır. Bu bileşik de hem zararlı ürün sınıfına girmekte hem de göz ve deri için tahriş edici risk oluşturmaktadır.

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri:

- Fiziksel hali: Sıvı
- Rengi: Koyu kahverengi
- pH: 6,5-8,0 (% 10'luk, suda 20°C)
- Yoğunluğu: 1.13 g/cm³ (20°C)
- Suda çözünürlüğü: Suda (20°C) sınırsız çözünür.

Toksikolojik Bilgiler:

- Uygun şekilde kullanıldığında toksikoloji açısından tehlikeli bir durumla karşılaşmamıştır.

Ekolojik Bilgiler:

- Doğadaki ve Sudaki Birikme ve Parçalanabilirlik: Ürün modifiye Zahn-Wellens-Testine tabi tutulmuş ve 28 gün süren toplam test süresi sonunda ulaşılan giderimlere göre >% 70 ÇOK azalması göstermiştir. Zahn-Wellens-Testinde; organik bileşiklerin nihai biyolojik ayrışabilirlikleri ÇOK veya KOİ parametreleri cinsinden ifade edilmektedir.
- Diğer açıklamalar; ürün tavsiye edildiği şekilde kullanılırsa, biyolojik atıksu arıtma tesislerinde problem yaratmamaktadır.

KOİ Değeri: 480 mg O₂/g ürün

BOİ₅ Değeri: 120 mg O₂/g ürün.

3.2.2. Lignin Sülfonik Asit Örneğinin Sentetik Olarak Hazırlanması

Lignin sülfonik asit içeren örnek sentetik olarak hazırlanırken bu yardımcı kimyasalın ilave edildiği tekstil banyosundaki konsantrasyonları dikkate alınmıştır.

Lignin sülfonik asitlerin tekstil boya banyolarındaki kullanımları;

- poliester gibi sentetik kumaşların dispers boyarmaddelerle boyanmasında pH 4-5.5 arasında 1-2 g/l konsantrasyonda olacak şekilde,
- pamuk,yün gibi doğal kumaşların reaktif boyarmaddelerle boyanmasında pH 9.5-11 arasında 1 g/l konsantrasyonda olacak şekildedir.

Deneysel çalışmada orijinal pH'ta (6,83) ve konsantrasyonu 1.5 g/l olacak şekilde hazırlanan lignin sülfonik asit örneği distile su içinde tamamen çözününceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çalışmanın amacı lignin sülfonik asit ilave edilen banyo deşarjının ön ozonlanması olduğundan, tüm deneysel çalışmalar bu örnek üzerinde yürütülmüştür.

3.3. Deney Düzenegi

3.3.1. İnert KOİ Deney Düzenegi

Biyolojik yönden arıtılabilirlikle ilgili çalışmalar, bir litre hacmindeki kesikli reaktörlerde, oda sıcaklığında, yeterli seviyede oksijen ve nütriyent ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerdeki pH değeri düzenli olarak ölçülmüş ve pH değeri biyolojik arıtmanın gerçekleşebilmesi için 6.5-7.5 arasında ayarlanmıştır. Biyolojik

arıtmada C:N:P (100:5:1) oranı dikkate alınarak gerekli nütriyent ihtiyacı, Tablo 3.1’de verilen çözelti A ve çözelti B’den karşılanmıştır.

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

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

KOİ ölçümlerinin yapılması ile reaktörlerdeki toplam KOİ’nin süzölmüş KOİ’ye eşit olduğu bulunmuştur. Süzölmüş KOİ, 0.45 µm’lik membran filtrelerden geçirilerek yapılmıştır. Başlangıçtaki inert KOİ fraksiyonunu belirlemek için öncelikle başlangıç KOİ’si 615 mg/l olan sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örnek reaktörü ile başlangıç KOİ’sine eşdeğer glikoz reaktörü kurulmuştur. Reaktörlere aşı sağlamak için F/M oranı 0.8, mikroorganizma konsantrasyonu 700 mg/l olan doldur-boşalt reaktöre % 50 sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örnek ve % 50 glikoz karışımı ilave edilerek işletilen bir sistem kullanılmıştır. Bu reaktörden sağlanan aşı 10-50 mg/l başlangıç UAKM konsantrasyonunu sağlamak üzere inert KOİ belirleme reaktörlerine konulmuştur. Daha sonra ön ozonlama kapsamında çeşitli ozon dozları ve başlangıç pH’larında çalışmalar yapılarak, bunların arasından optimum koşul belirlenmiştir. Yapılan toksisite testleri ile seçilen optimum koşuldaki iyileşme de göz önüne alınarak başlangıç KOİ’si 495 mg/l olan pH 12’de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örnek reaktörü ve bu reaktörün başlangıç KOİ’sine eşdeğer glikoz reaktörü kurulmuştur. Bu reaktörün aklımasyon şartları ise F/M oranı 0.6, mikroorganizma konsantrasyonu 700 mg/l olacak şekilde, % 50 ön ozonlanmış örnek ve % 50 glikoz karışımı ilave edilerek yapılmıştır. Bu reaktörden de sağlanan aşı, başlangıç UAKM konsantrasyonu 10-50 mg/l olacak şekilde inert KOİ belirleme reaktörlerine konulmuştur. Reaktörlerde zamana karşı izlenen KOİ değerlerinin sabitlenmesi ile başlangıçtaki inert KOİ’nin ve kalıcı ürünlerin kaldığı eşik değerine ulaşmaya kadar yeterince uzun bir sürede KOİ değerleri ölçülmüştür.

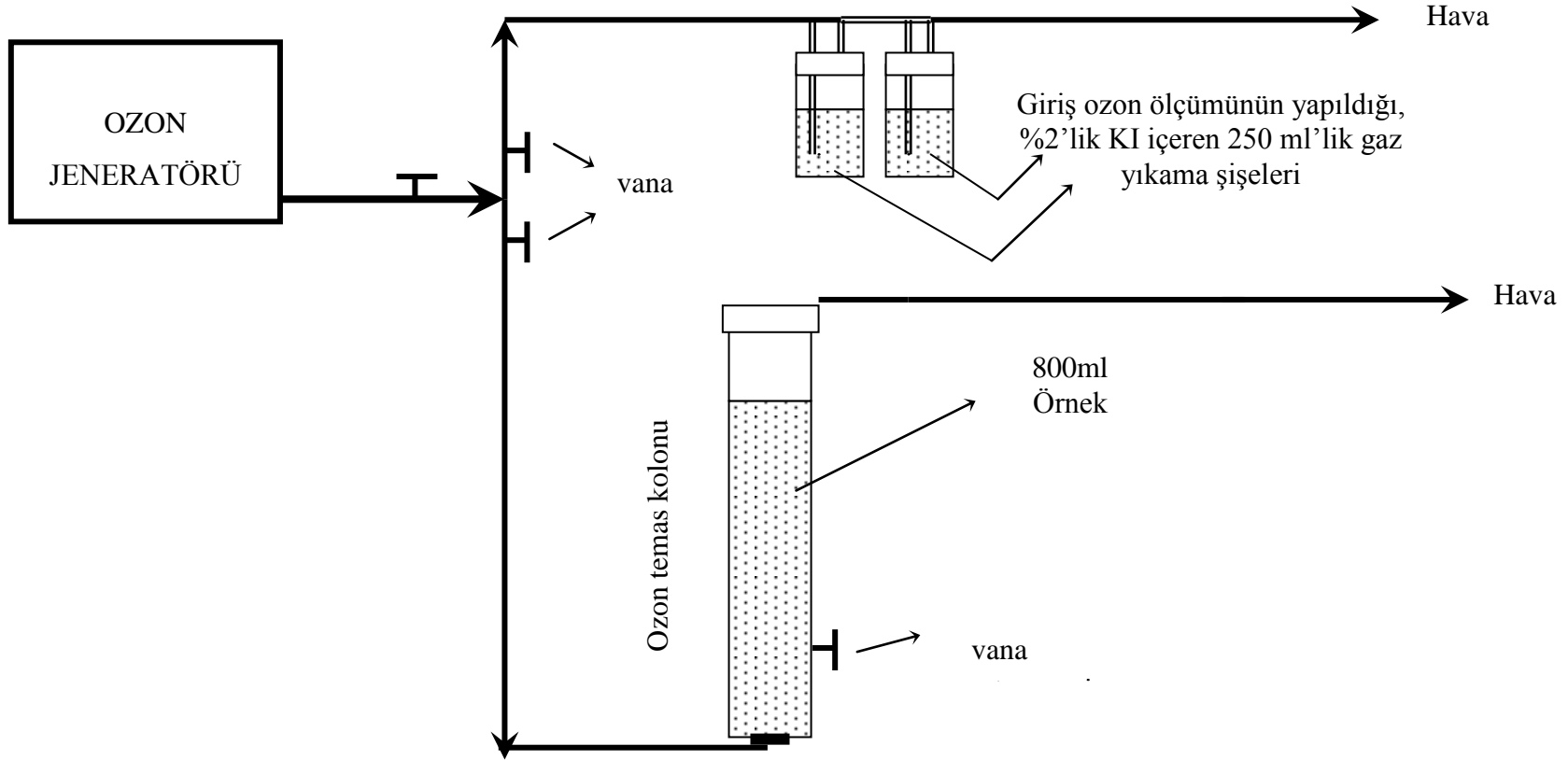
3.3.2. Ozonlama Deney Düzenegi

Ön ozonlama deneylerinde, ozon üretimi PCI GL1 ozon jeneratörü aracılığıyla ve besleme gazı olarak havanın kullanılmasıyla etkin derinliği 23 cm olan 1 litre hacmindeki reaktöre 800 ml sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asit örneği koyularak yapılmıştır. Ozon gazı; sinterlenmiş cam levha difüzörün yardımıyla reaktör tabanına iletilerek, yukarı akış difüzyonu uygulanmıştır. Ozon akısının belirlenmesi için % 2 KI çözeltisi içeren iki adet gaz yıkama şişesi kullanılmıştır. Şekil 3.1’de ozonlama deney düzenegi şematik olarak verilmiştir.

Konsantrasyonu 1.5 g/l olacak şekilde sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asit örneğinin ozonla ön arıtılabilirlik çalışmalarında; optimum koşulların belirlenmesi için;

- Cihazın soğutma suyu açılarak, PCL GL1 ozon jeneratörü çalıştırılmış ve 1 atm’lik basınç ayarı yapılmıştır.
- Ozon akısının belirlenmesinde kullanılan Na_2SO_3 çözeltisinin normalitesinin hesaplanması için % 2’lik KI çözeltisi içeren iki adet gaz yıkama şişesinden ozon gazı geçirilmiştir. 1L hacmindeki reaktöre sentetik olarak hazırlanan lignin sülfonik asit örneğinden 800 ml koyularak aşağıda belirlenen ozon dozu ve başlangıç pH’larında;
 - pH 5’te 600 mgO_3/saat ,
 - pH 12’de 600 mgO_3/saat ,
 - pH 12’de 1400 mgO_3/saat ,
 - orijinal pH’ında (6,83) 5325 mgO_3/saat ,
 - pH 12’de 5325 mgO_3/saat olacak şekilde herbir koşul için sırasıyla 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika sürelerde ön ozonlama yapılarak KOİ değerleri hesaplanmıştır.

Yukarıda görülen koşullardaki giderimler değerlendirildiğinde; başlangıç pH’ı olan pH 12’de 1400 mgO_3/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanma, optimum koşul olarak seçilmiştir. Ön ozonlama reaktörüne koyulan örneğin ozon jeneratörünün çalıştırılması ile köpürdüğü gözlenmiş ve köpük kırıcı ilavesi ile bu sorun giderilmiştir.



Şekil 3.1: Ozonlama Deney Düzeneği

3.3.3. Toksikite Deney Düzenegi

Deneysel çalışmada uygulanan toksisite testinin prensibi US EPA'nın (Environmental Protection Agency), kesikli sistem mikroalg deneyleri için belirlediği standart yöntemde dayanmaktadır (Miller ve diğ., 1978). Deneyler 250 ml'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asit örneğinden ve optimum koşulda ön ozonlanmış örnekten 500 ml alınarak, 13 g/l olacak şekilde NaCl ilave edilmiştir. NaCl ilave edilmesindeki amaç; *Phaeodactylum tricornutum*'un bir deniz mikroalgi olması nedeniyle (Okay ve diğ., 1996). Sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örnek ve başlangıç pH'ı olan pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örnek sırasıyla % 1, 2, 5, 10, 25, 50, 75'lik oranlarda seyreltilmiş ve 250 ml'lik erlenlere koyulmuştur. Seyreltme suyu olarak 0.45 µ membran (Milipore) filtre kağıtlarından süzölmüş temiz deniz suyu kullanılmıştır. *Phaeodactylum tricornutum* mikroalgi erlenlere 10.000 adet/ml olarak eklenmiştir. Mikroalg üremesi için f/2 besi ortamı (Guillard ve diğ., 1972) litreye 1 ml olacak şekilde ilave edilmiştir. Besi ortamının içeriği Tablo 3.2'de verilmiştir.

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

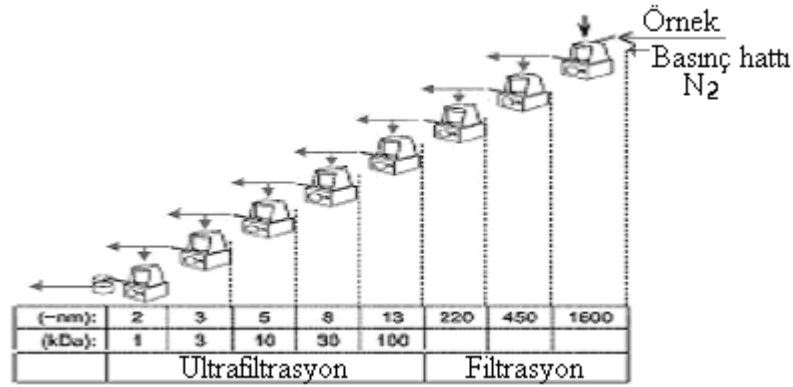
ÇÖZELTİ NO	MADDE	KONSANTRASYON (g/l)
1	NaNO ₃	75.0
2	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	5.0
3	Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	12.9
4	CuSO ₄ .5H ₂ O	0.005
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.011
	CoCl ₂ .6H ₂ O	0.005
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.090
5	FeCl ₃ .6H ₂ O	0.909

Hazırlanan deney setleri floresans lambalar (3500-4000 lux) altında fitoplaktonlar ile birlikte inkübe edilmiş ve hergün 2 kez karıştırılmıştır. Fitoplankton artışı Beckman Z2 marka Coulter Counter (parçacık sayıcı) da hücre sayımı ile 7 gün izlenmiştir.

3.3.4. Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımı Deney Düzenegi

Ön ozonlamanın etkisini incelemek için bütün filtrasyon/ultrafiltrasyon deneyleri, pozitif basınç altında (inert gazı olarak N₂), 400 ml hacimsel kapasitesi olan ve

sürekli karışan bir hücrede yürütülmüştür. Sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örnek ve başlangıç pH'ı olan pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örnek; 1200-1600 nm (Millipore AP40), 450 nm (Durapore ® HV, PVDF) ve 220 nm (Durapore ® GV, PVDF) gözenek çapına sahip konvansiyonel filtrelerden süzölmüştür. Filtrasyon/ultrafiltrasyon deneyleri sırasında, 220 nm membran filtreden süzölen örnekler sırasıyla 100, 30, 10, 3, 1 kDa moleköler ağırlık kesim boyutlu ultrafiltrasyon membranlarından süzölmüştür. Deney sırasında 1200-1600 nm, 450 nm, 220 nm gözenek boyutlu konvansiyonel filtrelere 0.35 atm, 100 kDa'luk ultrafiltrasyon membran disklerine 0.7 atm, diğlerlerine ise 3.7 atm basınç uygulanmıştır. Deneyin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir (Dülekürgen ve diğ., 2006).



Şekil 3.2: Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımı Deney Düzenegi (Dülekürgen ve diğ., 2006)

3.4. Deney Planı

Lignin sülfonik asidin arıtılabilirliği için yapılan deneysel çalışmada izlenen adımlar aşağıdaki açıklanmıştır.

- İlk adımda sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin konvansiyonel karakterizasyonu belirlenmiş ve biyolojik arıtma öncesi lignin sülfonik asitli örneğin inert fraksiyonunun belirlenmesi için inert KOİ deneyi yapılmıştır.
- Sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asit örneğinin inert fraksiyonunun yüksek bulunması nedeniyle biyolojik arıtmaya verilmeden önce bir ön arıtım basamağının gerekli olduğu düşünülmüştür. Biyolojik arıtılabilirlikteki başarılı çalışmalarından dolayı ozonla ön oksidasyon yapılmasına karar

verilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesi için; sabit ozon dozunda farklı başlangıç pH değerlerinde, sabit başlangıç pH değerinde farklı ozon dozları çalışılmış ve her iki koşul için 0, 5, 10, 20, 30 , 40, 50 ve 60 dakikalık ön ozonlama sürelerinden optimum olanı belirlenmiştir.

- Daha sonra sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin ve ön ozonlama sonrası elde edilen optimum koşuldaki örneğin toksik etkilerini belirlenmek için *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) mikroalg saf kültürü ile toksisite testleri uygulanmıştır.
- Son adımda ön ozonlamanın hem biyolojik ayrışabilirlik üzerindeki etkisini görmek için inert KOİ deneyi hem de farklı moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımlarındaki KOİ değerlerini görmek için filtrasyon/ultrafiltrasyon deneyleri yapılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

4.1. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Konvansiyonel Karakterizasyonu

1.5 g/l lignin sülfonik asit suda çözündürülmüş ve sentetik olarak hazırlanmış örneğin karakterizasyonu Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin Konvansiyonel Karakterizasyonu

Parametre	Sentetik Olarak Hazırlanan Örneklerde Ölçülen Değerler
Toplam KOİ (mg/l)	615±10
Süzülmüş KOİ (mg/l)	615±10
BOİ ₅ (mg/l)	90
Cl ⁻ (mg/l)	0.8
Toplam Fosfor (mg/l)	0.7
pH	6.5-7.0

Tablo 4.1’den de görüldüğü gibi sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asit örneğinin toplam KOİ’si süzülmüş KOİ’sine eşit olup, KOİ değerleri 615 mg/l’dir. Bunun yanında BOİ₅ değerinin 90 mg/l olması biyolojik ayrışabilirliğin bir göstergesi olan BOİ₅/KOİ oranının oldukça düşük olmasına neden olmaktadır. Sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin BOİ₅/KOİ oranı 0.15’tir. Bu oran ne kadar düşük olursa biyolojik ayrışabilirliğin o kadar zor olacağı bilinmektedir. Chamarro ve diğ. (2001), yılında yaptıkları çalışmada BOİ₅/KOİ oranının 0.4’ü geçmesi durumunda atıksuların tam anlamıyla biyolojik olarak arıtılabilir olduğunu kabul etmişlerdir. Doğru bir yaklaşım için atıksuyun inert içeriği, inert KOİ deneyi uygulanarak belirlenmiştir.

4.2. Sentetik Olarak Hazırlanmış Örneğin İnert KOİ Fraksiyonu

Sentetik olarak hazırlanan lignin sülfonik asit örneğinin karakterizasyonu doğrultusunda, düşük BOİ₅ değerine sahip olduğu görülmüş ve inert KOİ içeriğinin belirlenmesi düşünülmüştür. Deneysel değerlendirme sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: Sentetik Olarak Hazırlanan Örneğin İnert KOİ Deneyi Sonuçları

	Sentetik Olarak Hazırlanan Örnek Reaktörü	Glikoz Reaktörü
Başlangıç KOİ değeri mg/l	615±10	600±10
Son KOİ değeri mg/l	340±5	40±5
Süre gün	56	56

Tablo 4.2’den de görüldüğü üzere sentetik olarak hazırlanan örneğin başlangıç KOİ’si 615 mg/l olarak bulunmuştur. Giderek azalan KOİ değerlerinin sabitlendiği süre, ortalama 56 gün olarak belirlenmiş ve biyolojik ayrışabilirliğin sona erdiği bu KOİ değerlerin ortalaması 340 mg/l olarak bulunmuştur. Aynı saptama glikoz reaktörü için de yapılmıştır. Başlangıç KOİ değeri, sentetik olarak hazırlanmış örneğin KOİ değerine göre ayarlanmış glikoz reaktörünün deney süresi sonunda son KOİ değeri 40 mg/l’ye düşmüştür.

Tablo 4.3’te sentetik olarak hazırlanan örnek için yapılan inert KOİ deneyinin sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.3: Sentetik Olarak Hazırlanan Örnek İçin İnert KOİ Değerlendirilmesi

Parametre	Sentetik Olarak Hazırlanan Örnek
$S_{T0} = S_{S0} + S_I$	615
$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I = S_P + S_I$	340
S_{G0}	600
S_{PG}	40
$Y_{SP} = S_{PG} / S_{G0}$	0.066
S_{S0}	295
S_I	320
% S_I	% 52

Tablo 4.3'ten de görüldüğü üzere; başlangıç KOİ'si 615 mg/l'den deney sonunda 340 mg/l'ye düşmüştür. Y_{SP} oranı atıksuyun ayrışabilir kısmının ne kadarının çözülmüş inert metabolik ürüne dönüşeceğini ifade etmektedir. Diğer bir deyişle $0.066 \times 295 \approx 20$ mg/l S_P oluşmaktadır. İnert kısımdan gelen 320 mg/l ile metabolik ürün olarak oluşan 20 mg/l'lik kısım biyolojik arıtmadan çıkmaktadır. Bu değerlendirme sonucunda biyolojik arıtmaya verilmeden önce bir ön arıtmanın yapılmasına karar verilmiş ve bu amaçla ön ozonlama çalışmaları yapılmıştır.

4.3. Ozon ile Ön Arıtılabilirlik

Deneysel çalışmada; kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahip olan ozon, tekstil atıksularının biyolojik ayrışabilirliğinin iyileştirilmesinde biyolojik arıtma öncesi bir ön arıtım prosesi olarak kullanılmıştır. Ön ozonlamanın etkinliği için optimum koşulların belirlenmesi ayrı bir önem taşımaktadır. Bu amaç doğrultusunda deneysel çalışmada, farklı başlangıç pH'larında sabit ozon dozlarında; sabit başlangıç pH'larında farklı ozon dozlarında ve seçilen sürelerde sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asit içeren örneklerle ön ozonlama çalışmaları yapılmıştır. Seçilen ozon dozları ve başlangıç pH'ları aşağıda verilmiştir.

- pH 6'da 600 mgO₃/saat ozon dozu
- pH 12'de 600 mgO₃/saat ozon dozu
- pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozu
- Orijinal pH'ında (6,83) 5325 mgO₃/saat ozon dozu
- pH 12'de 5325 mgO₃/saat ozon dozu

Seçilen bu koşullar için ön ozonlama çalışmaları 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakikalık sürelerde yapılmıştır.

Biyolojik ayrışabilirliğin artırılması için yapılan ön ozonlama deneylerinde aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

Birinci aşamada, hangi ozon dozunun etkili olduğunu görmek için başlangıç pH değeri sabit tutularak farklı ozon dozları denenmiştir. Değerlendirme, farklı ozon dozlarındaki % KOİ giderimlerine göre yapılmıştır.

İkinci aşamada; başlangıç pH'ının etkisini saptayabilmek için sabit ozon dozunda farklı başlangıç pH değerleri incelenmiştir.

Üçüncü aşamada ise; örneğin 0., 5., 10., 20., 30., 40., 50. ve 60. dakikalarda elde edilen % KOİ giderimleri ve uygulanan ozon dozlarına bakılarak optimum süre seçilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda 600 mgO₃/saat ozon dozunda ve başlangıç pH değerleri olan pH 5'te ve pH 12'de sentetik olarak hazırlanmış örnek için zamana karşı % KOİ giderimine bakılmış ve herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle başlangıç pH'ı 12 olarak ayarlanan sentetik olarak hazırlanmış örnek hem 1400 mgO₃/saat hem de 5325 mgO₃/saat ozon dozlarında ön ozonlanmıştır.

Tablo 4.4'te başlangıç KOİ'si 615 mg/l olan pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda ön ozonlamadan sonra bulunan değerler verilmiştir.

Tablo 4.4: pH 12'de 1400 mgO₃/saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler

zaman dak.	BOİ ₅ /KOİ	%KOİ Giderimi	Uygulanan ozon dozu mgO ₃ /dak	%KOİ Giderimi/mgO ₃
0	0,1	0	0	0
5	0,16	7	117	0,06
10	0,17	12	233	0,05
20	0,19	19	467	0,04
30	0,19	20	700	0,03
40	0,19	21	933	0,02
50	0,21	24	1167	0,02
60	0,20	28	1400	0,02

Tablo 4.4 değerlendirilecek olursa zaman karşı % KOİ giderimleri incelendiğinde; 60 dakika ön ozonlama sonucu % 28'lik bir KOİ giderimi sağlanmıştır.

BOİ₅/KOİ oranları ve % KOİ giderimleri açısından irdeleme yapıldığında 20 dakikalık ön ozonlamanın en uygun alternatif olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Çünkü Tablo 4.4'te 20, 30 ve 40 dakikalık sürelerde yapılan ön ozonlama sonrası elde edilen % KOİ giderimlerinin birbirlerine çok yakın değerler olduğu görülmektedir. Aynı bulgu BOİ₅/KOİ oranları açısından irdelendiğinde de elde edilmektedir. Sürenin artması ile hem uygulanan ozon dozunun hem de maliyetin artacağı düşünüldüğünde pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakikalık ön ozonlama süresi optimum olarak seçilmiştir.

Başlangıç pH değeri olan pH 12'de daha yüksek ozon dozları altında verimlerde kayda değer artışlar olup olmadığının saptanabilmesi için ön ozonlama deneyleri

başlangıç pH'ı olan pH 12'de ve ozon dozu 5325 mgO₃/saat'e artırılarak sürdürülmüştür. Tablo 4.5'te başlangıç KOİ'si 615 mg/l olan örnek üzerinden elde edilen değerler görülmektedir.

Tablo 4.5: pH 12'de 5325 mgO₃/saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler

zaman dak.	% KOİ Giderimi	Uygulanan ozon dozu mgO ₃ /dak	% KOİ Giderimi/mgO ₃
0	0	0	0
5	4	444	0,01
10	4	888	0,004
20	15	1775	0,01
30	24	2663	0,01
40	26	3550	0,01
50	28	4438	0,01
60	31	5325	0,01

Tablo 4.5'te 60 dakika ön ozonlama sonrası % KOİ gideriminin % 31'lik bir değerle pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozundaki % KOİ giderime (% 28) çok yakın olduğu görülmektedir. Aynı başlangıç pH değerlerinde olan Tablo 4.4 ve Tablo 4.5 birlikte incelendiğinde (özellikle 20 dakika için), ozon dozunun yaklaşık 3 kat artırıldığı 5325 mgO₃/saat ozon dozundaki % KOİ gideriminin 1400 mgO₃/saat ozon dozunda ön ozonlamadan sonra elde edilen % KOİ gideriminden daha düşük olması, başlangıç pH'ı olan pH 12'de 5325 mgO₃/saat'lik ozon dozunun beklenen sonuçları vermediğini göstermektedir. Bundan sonra başlangıç pH'ının olası etkisini görebilmek için 5325 mgO₃/saat ozon dozunda, sentetik olarak hazırlanmış örneğin orijinal pH değerinde ön ozonlama deneylerine devam edilmiştir. Tablo 4.6'da başlangıç KOİ'si 615 mg/l olan sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin orijinal pH'ında (6,83) ve 5325 mgO₃/saat ozon dozunda elde edilen değerleri verilmiştir.

Tablo 4.6'da sunulan veriler Tablo 4.4'te yer alan veriler ile birlikte değerlendirildiğinde; başlangıç pH'ı olan pH 12'de 5325 mgO₃/saat ozon dozu için saptanan bulgulara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre sentetik olarak hazırlanmış örneğin orijinal pH'ında (6,83) ve 5325 mgO₃/saat'lik ön ozonlanmasında (özellikle 20 dakika için) ulaşılan % KOİ giderimleri ve uygulanan

ozon miktarları göz önüne alındığında; bu koşulun pH 12’de 1400 mgO₃/saat ozon dozu için elde edilen sonuçlara göre istenilen verimi sağlamadığı görülmektedir. Yapılan tüm bu yorumlamalar çerçevesinde; başlangıç pH’ı olan pH 12’de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlamanın optimum koşul olarak seçilmesine karar verilmiştir. Seçilen bu koşullardaki örneğin toksik etkilerinin belirlenmesi için *Phaeodactylum tricornutum* (diatom) mikroalg saf kültürü ile toksisite testleri uygulanmıştır.

Tablo 4.6: Orijinal pH’ta (6,83) 5325 mgO₃/saat Ozon Dozunda Zamana Karşı İzlenen Değerler

zaman dak.	% KOİ Giderimi	Uygulanan ozon dozu mgO ₃ /dak	% KOİ Giderimi/mgO ₃
0	0	0	0
5	9	444	0,02
10	11	888	0,01
20	17	1775	0,01
30	24	2663	0,01
40	22	3550	0,01
50	24	4438	0,005
60	25	5325	0,005

4.4. *Phaeodactylum tricornutum* Mikroalgi ile Toksisite Testleri

Phaeodactylum tricornutum ile yapılan toksisite deneylerinde 4. ve 7. gün sonunda elde edilen değerlerle doz-cevap eğrileri çizilerek EC₅₀ değeri bulunmuştur. EC₅₀ değeri, kullanılan organizmaların % 50’sini etkileyen konsantrasyonu belirtmektedir.

Deneyler başlangıç KOİ’si 615 mg/l olan sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örnek ve başlangıç KOİ’si 495 mg/l olan pH 12’de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örnek ile yapılmıştır. Bu yöntemle bulunan EC₅₀ değerleri (%) Tablo 4.7’de yer almaktadır.

Tablo 4.7’de bulunan değerler, kontrole göre % rölatif skalası baz alınarak hesaplanmıştır. Tablo 4.7 değerlendirildiğinde sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin % EC₅₀ değerinin 7. gün sonunda 4. gün değeri ile karşılaştırıldığında biraz yükseldiği (toksisitede azalma) görülmektedir. Benzer şekilde başlangıç pH’ı olan pH 12’de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örnek için EC₅₀ değeri karşılaştırıldığında; ön ozonlamadan sonra 7. gün

sonunda 4. güne göre toksik etkide azalma görülmektedir. Her iki örnek için (sentetik ve ön ozonlanmış) dördüncü ve yedinci gün değerlerindeki fark kendi içinde belirgin olamamakla birlikte, ön ozonlanmış örneğin toksisitesindeki değişim (EC_{50} değerindeki artış) sentetik olarak hazırlanmış örnek ile karşılaştırıldığında oldukça belirgindir. Değerler Tablo 4.7'den de görüldüğü üzere % 3-% 8 seviyelerinden % 25-% 35 seviyelerine çıkmıştır.

Tablo 4.7: *Phaeodactylum tricornutum* Mikroalgi ile Toksikite Testlerinde 4. ve 7. Gün Sonunda Elde Edilen EC_{50} Değerleri

ÖRNEK	4. GÜN	7. GÜN
	EC_{50} (%)	EC_{50} (%)
Sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asit	3.0-4.0	6.0-8.0
pH 12'de 1400 mgO ₃ /saat 20 dak. Ön Ozonlanmış	25.0-30.0	30.0-35.0

Sonuç olarak *Phaeodactylum tricornutum* mikroalgi ile yapılan toksisite testlerinde sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örnek ile başlangıç pH'ı olan pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örneğin EC_{50} değerleri karşılaştırıldığında ön ozonlamanın toksik etkiyi azalttığı görülmektedir.

Yapılan deneysel çalışmada; toksisite testlerinde 4. gün ve 7. gün sonunda bulunan EC_{50} değerleri çok belirgin olmamakla birlikte farklı bulunmuştur. Dördüncü gün EC_{50} değerlerine göre toksisite yedinci gün biraz daha düşmüştür. Bu durumun nedenleri kesikli alg biyodeneylelerinin özellikleri ile ilgili olabilir. Bu tür test sistemlerinde test maddesi erlenin çeperlerine yapışarak ya da alg tarafından (metabolizasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon) ortamdan uzaklaştırılabilir. Walsh (1982), toksisite testlerinin 4. günden daha uzun sürmemesi gerektiğini ve toksisitenin genellikle 6. ya da 7. gün sonunda kaybolduğunu savunmuştur. Toksikitenin kayboluş nedenini ise; test süresince hücrelerin artması ile hücre başına düşen toksik madde konsantrasyonunun azalması ile açıklamıştır.

4.5. Ön Ozonlanmış Örneğin İnert KOİ Fraksiyonu

Örneğin toksisite testlerinden elde edilen sonuçlarına da dayanarak ön ozonlamanın inert fraksiyon üzerindeki değişimini belirlemek için başlangıç pH'ı olan pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örnek için inert KOİ deneyi yapılmıştır. 56 günlük süre sonunda ön ozonlanmış örnek ve glikoz reaktörü için bulunan başlangıç ve son KOİ değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Ön Ozonlanmış Örnek için İnert KOİ Deney Sonuçları

	Sentetik Olarak Hazırlanan Örnek Reaktörü	Glikoz Reaktörü
Başlangıç KOİ değeri mg/l	495±10	490±5
Son KOİ değeri mg/l	187±5	35±2
Süre gün	56	56

Tablo 4.8'e göre başlangıç pH'ı olan pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örneğin, başlangıç KOİ'si 495 mg/l olarak bulunmuştur. Giderek azalan KOİ değerlerinin sabitlendiği süre, ortalama 56 gün olarak belirlenmiş ve biyolojik ayrışabilirliğin sona erdiği bu KOİ değerlerin ortalaması 187 mg/l olarak bulunmuştur. Aynı saptama glikoz reaktörü için de yapılmıştır. Başlangıç KOİ değeri, ön ozonlanmış örneğe göre ayarlanmış glikoz reaktörünün deney süresi sonunda KOİ değeri 35 mg/l'ye düşmüştür. İnert KOİ ile ilgili hesaplamalar Tablo 4.9'da sunulmuştur.

Tablo 4.9: Ön Ozonlanmış Örnek için İnert KOİ Değerlendirilmesi

Parametre	Sentetik Olarak Hazırlanan Örnek
$S_{T0} = S_{S0} + S_I$	495
$S_T = Y_{SP} S_{S0} + S_I = S_P + S_I$	187
S_{G0}	490
S_{PG}	35
$Y_{SP} = S_{PG} / S_{G0}$	0.071
S_{S0}	332
S_I	163
% S_I	% 33

Tablo 4.9’da ön ozonlanmış örnek için inert KOİ hesaplaması yapıldığında; 56 günlük süre sonunda başlangıç KOİ değeri 495 mg/l’den 187 mg/l ye düşmüştür. Y_{SP} oranı kullanılarak oluşan çözünmüş inert metabolik ürün 24 mg/l olarak hesaplanmıştır. Ön ozonlanmış örneğin S_1 değeri 163 mg/l olarak bulunmuştur. Bu değer, ön ozonlanmış örneğin % 33’ünün inert olduğunu göstermektedir.

Biyolojik ayrışabilirliğin iyileştirilmesi için optimum koşulda (başlangıç pH’ı olan pH 12’de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika) uygulanan ön ozonlama çalışmaları ile sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin inert KOİ içeriği % 50 oranında azaltılmıştır.

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

Ön ozonlamanın farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ değerleri üzerindeki etkisinin incelenmesinde; lignin sülfonik asit ile sentetik olarak hazırlanmış örneğe ve optimum koşulda (başlangıç pH’ı olan pH 12’de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika) ön ozonlanmış örneğe filtrasyon/ultrafiltrasyon uygulanmıştır.

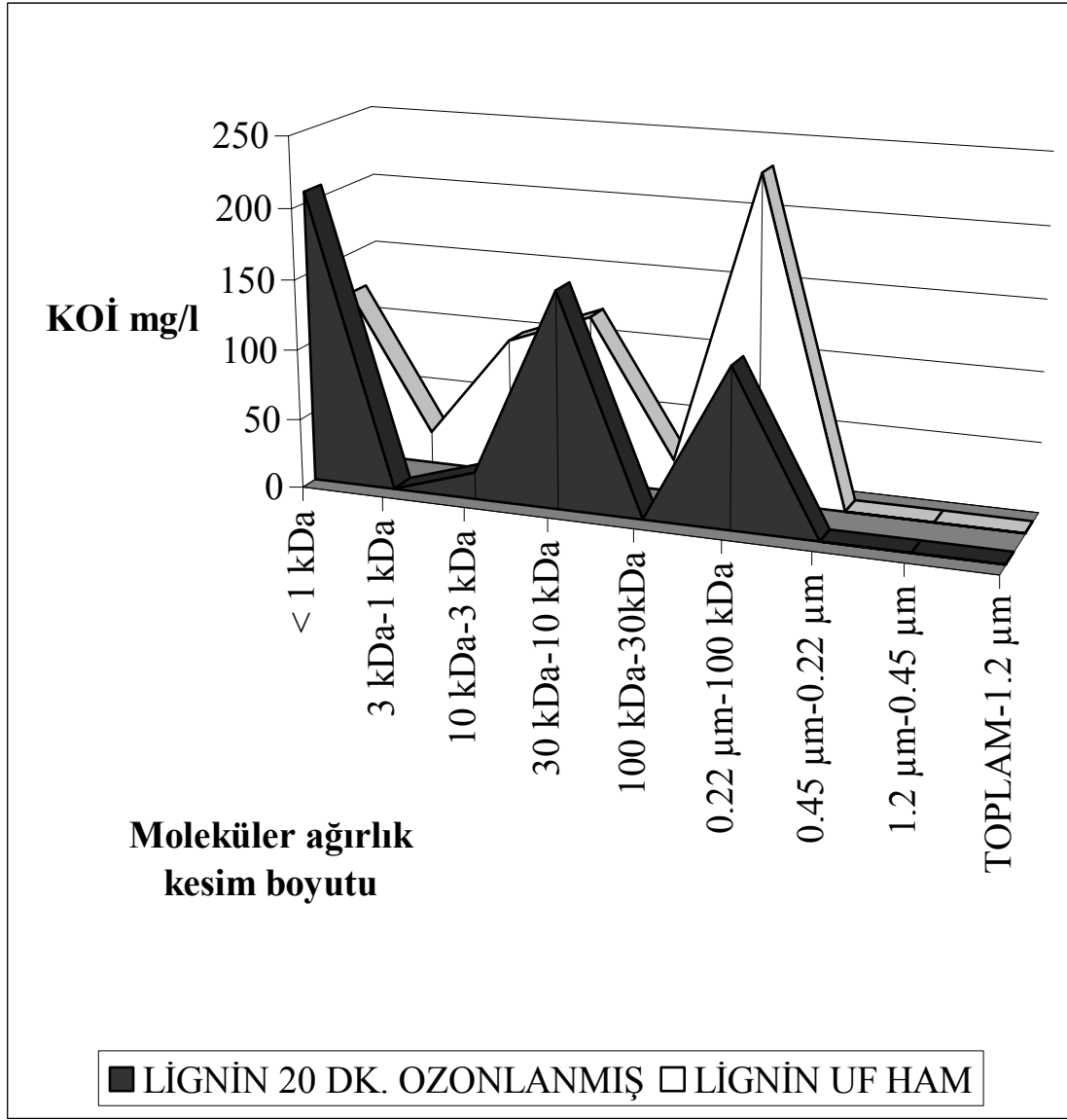
Lignin sülfonik asit ile sentetik olarak hazırlanmış örnek sırasıyla 1.2 µm, 0.45 µm, 0.22 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa ve 1 kDa’luk filtrelerden geçirilmiş, elde edilen süzüntüde KOİ parametresi ölçülmüştür. Benzer şekilde optimum koşulda ön ozonlanmış örnek için de bu işlemler aynen tekrarlanmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.10’da ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.10’da sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örnek ile optimum koşulda ön ozonlanmış örneğin farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ değerleri ve %’leri verilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış örnek için en fazla KOİ içeren boyut aralığı % 38’lik bir oranla 0.22 µm-100 kDa arasındaki toplanmıştır. En düşük KOİ içeren boyut aralığı ise 100 kDa-30 kDa arasındadır. Başlangıç pH’ı olan pH 12’de 1400 mg O₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örnekte ise en fazla KOİ içeren boyut aralığı 1kDa’nun altındadır. Tablo 4.10’da görülen sıfır değerleri ise kullanılan örneklerin o aralıkta tutulabilen molekül boyutlarının olmadığını göstermektedir. Sonuç olarak ön ozonlama, örneğin molekül yapılarını ya daha küçük moleküllere parçalamış ya da tamamen yok etmiştir. Şekil 4.1 ise

sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin en fazla KOİ içeren 0.22 µm-100 kDa aralığının ön ozonlama sonrası 1 kDa'un altına ötelendiğini grafik olarak göstermektedir

Tablo 4.10: Ön Ozonlamanın Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutlarındaki KOİ Dağılımları Üzerindeki Etkisi

Örnek	Sentetik olarak hazırlanmış örnek		Ön ozonlanmış örnek	
	KOİ		KOİ	
Parametre	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)
Moleküler ağırlık boyut dağılımı	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(%)
1.6-1.2 µm	0	0	0	0
1.2 µm-0.45 µm	0	0	0	0
0.45 µm-0.22 µm	0	0	0	0
0.22 µm-100 kDa	231	38	114	23
100 kDa-30 kDa	23	3	0	0
30 kDa-10 kDa	120	19	154	31
10 kDa-3 kDa	97	16	19	4
3 kDa-1 kDa	23	4	0	0
<1 kDa	121	20	208	42
TOPLAM	615	100	495	100



Şekil 4.1: Sentetik Olarak Hazırlanmış Örnek ile Optimum Koşulda Ön Ozonlanmış Örneğin Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde pek çok yardımcı madde genellikle sentetik olarak üretilmekte ve canlılar üzerinde toksik etki göstermektedir. Tekstilde yardımcı madde olarak kullanılan lignin sülfonik asitler, zenobiyotik bileşikler içinde yer almakta ve biyolojik ayrışabilirlikleri son derece düşük olarak bilinmektedirler. Yapılan çalışma; lignin sülfonik asitlerin biyolojik ayrışabilirliğinin incelenmesini kapsamaktadır. Bu amaç doğrultusunda yürütülen çalışmadan elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmiştir.

Yardımcı maddenin ilave edildiği tekstil banyosu da dikkate alınarak lignin sülfonik asitli örnek 1.5 g/l olacak şekilde sentetik olarak hazırlanmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonunda:

- tamamen çözülmüş nitelikli olan ve sentetik olarak hazırlanmış örneğin KOİ değeri 615 mg/l olarak hesaplanmıştır.
- BOİ₅ konsantrasyonu 90 mg/l olan sentetik olarak hazırlanmış örneğin biyolojik ayrışabilirliği düşük olduğu ve sadece BOİ₅ değerine bakılarak yorum yapılamayacağı için biyolojik ayrışabilirliğinin inert KOİ deneyi ile belirlenmesine karar verilmiştir.

Yürütülen inert KOİ deneyi ile sentetik olarak hazırlanmış örneğin % 52'sine karşılık gelen 320 mg/l'lik bölümünün inert kısımdan oluştuğu görülmüştür.

Tamamen çözülmüş nitelikli olan ve sentetik olarak hazırlanmış örneğin inert içeriğini azaltmak için bir ön arıtım basamağı olarak kullanılan ön ozonlama çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar farklı başlangıç pH'larında ve farklı ozon dozlarında aşağıdaki gibi yapılmıştır.

- pH 5'te 600 mg O₃/saat;
- pH 12'de 600 mg O₃/saat;
- pH 12'de 1400 mg O₃/saat;

- orijinal pH'ında (6,83) 5325 mg O₃/saat;
- pH 12'de 5325 mg O₃/saat olacak şekilde sırasıyla 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakikalarda ön ozonlama yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre:
 - Hem pH 5'te hem de pH 12'de 600 mgO₃/saat ozon dozundaki KOİ değerlerinde bir giderim görülememiştir.
 - pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 60 dakika ön ozonlamadan sonra % 28'lik KOİ giderimi elde edilmiştir. 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakikalık ön ozonlama sürelerinde, % KOİ giderimi ve BOİ₅/KOİ oranları incelendiğinde 20. dakikadan sonra ön ozonlamaya devam edilmesinin etkisiz olduğu görülmüş ve 20. dakika optimum süre olarak seçilmiştir.
 - pH 12'de yüksek ozon dozunun giderim üzerindeki etkisini araştırmak için 5325 mgO₃/saat ozon dozunda ön ozonlama yapılmıştır. 60 dakika ön ozonlama sonrası % 31'lik bir KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu oran pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 60 dakika ön ozonlama sonrası elde edilen % 28'lik KOİ giderimine çok yakındır. Bu nedenle sistemin 3 kat ozon dozu ile beslenmesinin hem maliyet hem de giderim açısından iyi bir seçim olamayacağı anlaşılmıştır.
 - Ön ozonlamada başlangıç pH'ının etkisini görmek için 5325 mgO₃/saat ozon dozunda lignin sülfonik asitli örneğin orijinal pH'ı (6,83) incelenmiştir. Buna göre başlangıç pH'ı olan pH 12'de 5325 mgO₃/saat ozon dozundaki giderim verimleri ile benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Örneğin orijinal pH'ında 5325 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlama sonrası ulaşılan % KOİ giderimleri için uygulanan ozon dozlarına bakıldığında pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda elde edilen değerlerden daha da kötü olduğu görülmektedir. Yapılan bu değerlendirmeler sonunda; pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlama optimum koşul olarak seçilmiştir.

Sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin ve seçilen optimum koşuldaki örneğin toksik etkilerini belirlemek için *Phaeodactylum tricornutum* mikroalgi kullanılarak toksisite testi uygulanmasına karar verilmiştir.

Yapılan toksisite testlerinde sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin ve optimum koşulda ön ozonlanmış örneğin davranışlarının değerlendirilmesi açısından önem taşıyan % EC₅₀ değerleri *Phaeodactylum tricornutum* mikroalg saf kültürü kullanılarak incelenmiştir.

- Sentetik olarak hazırlanmış örnek için EC₅₀ değerleri incelendiğinde; 4. günden 7. güne toksik etkinin azaldığı görülmüştür.
- Benzer şekilde başlangıç pH'ı olan pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlamadan sonraki toksisite sonuçlarına bakıldığında; 7. gün sonundaki EC₅₀ değeri, toksik etkisinin azaldığını göstermektedir.

Sonuç olarak sentetik olarak hazırlanmış örnek ile optimum koşulda ön ozonlanmış örneğin 4. ve 7. gün sonundaki EC₅₀ değerleri karşılaştırıldığında toksik etkinin ön ozonlama ile azaldığı saptanmıştır.

Başlangıç pH'ı olan pH 12'de 1400 mgO₃/saat ozon dozunda 20 dakika ön ozonlanmış örneğin inert KOİ'si incelendiğinde ön ozonlamanın biyolojik arıtmayı nasıl etkileyeceği aşağıdaki sonuçlardan görülmektedir.

Sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin inert içeriği 340 mg/l iken başlangıç pH'ı olan pH 12'de 1400 mgO₃/saatte 20 dakika ön ozonlanması sonucu 163 mg/l'ye düşmüştür. Bir başka deyişle ön ozonlama sonrası inert içerik % 50 oranında azaltılmıştır.

Ön ozonlamanın farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ dağılımları üzerindeki etkileri incelendiğinde; sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin en fazla KOİ içeren boyut aralığı % 38'lik kısmı ile 0.22 µm-100 kDa arasında iken, yine en fazla KOİ içeren boyut aralığı ön ozonlama ile 1 kDa'nun altına indirilmiştir.

Sonuç olarak; inert içeriği yüksek olan ve sentetik olarak hazırlanmış lignin sülfonik asitli örneğin uygulanan ön ozonlama sonrası

- inert içeriği azaltılmış,

- *Phaeodactylum tricornutum* mikroalg saf kültürü ile yapılan toksisite testleri sonucunda toksisitesi azaltılmış,

Elde edilen sonuçlar çerçevesinde aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

- Bu çalışmada biyolojik ayrışabilirlikleri düşük olarak bilinen lignin sülfonik asitli örneğin arıtılabilirliği kapsamında ön ozonlama ile inert KOİ içeriği azaltılmış ve *Phaeodactylum tricornutum* mikroalgi üzerindeki toksik etkisi iyileştirilmiştir. Endüstrilerde yardımcı madde olarak kullanılan ve özellikle zenobiyotik yapıda pek çok madde bulunmaktadır. Bu maddelerin de arıtılabilirlik çalışmalarının yapılması önerilmektedir.
- Yapıları ve davranışları bilinmeyen diğer yardımcı maddeler düşünüldüğünde lignin sülfonik asitler uygun arıtma adımlarından geçirildikten sonra çevre dostu nitelik kazanabilecekleri görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Adams, C.D., Cozzens, R.A. ve Kim, B.J.**, 1997. Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenol, *Water Research*, **31**, 2655-2663.
- Aieta, E.M., Reagan, K.M., Lang, J.S., Mc Reynolds, L., Kang, J-K. ve Glaze W.H.**, 1988. Advanced oxidation processes for treatment of groundwater contaminated with TCE and PCE, *American Water Works Association*, **5**, 64-72.
- APHA, AWWA ve WEF**, 1998. Standards methods for the examination of water and wastewater, *20th Edition*, Washington DC, USA.
- Beltran, F.J.**, 1997. Theoretical aspect of the kinetics of competitive first order reactions of ozone in the O₃/H₂O₂ and O₃/UV oxidation processes, *Ozone Science & Engineering*, **19**, 13-37.
- Bhattacharya, P.K., Todi, R.K., Tiwar, C. ve Bhattacharjee, C.**, 2004. Studies on ultrafiltration of spent sulfite liquor using various membranes for the recovery of lignosulphanates, *Desalination*, **174**, 287-297.
- Calderara, V., Jekel, M. ve Zaror, C.**, 2001. Kinetics of ozone reactions with 1-naphthalene, 1,5-naphthalene and 3-nitrobenzene sulphonic acids in aqueous solutions, *Water Science and Technology*, **44**, (5), 7-13.
- Can, E.**, 2003. Atıkların biyolojik arıtılabilirliğine fotokatalitik oksidasyon prosesinin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Chamarro, E., Makro, A. ve Esplugas, S.**, 2001. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, **35**, (4), 1047-1051.
- Dikmen, F.**, 1998. Tekstil atıksularında ozonla renk giderimi üzerine bir çalışma, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dülekürgen, E., Doğruel, S., Karahan, Ö. ve Orhon, D.**, 2006. Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability, *Water Research*, **40**, 273-282.
- Ercole C., Botta, A.L., Sulpizii, M., Vegliò, F. ve Lepidi A.**, 2005. Microbial desulphonation and β -naphthol formation from 2-naphthalenesulphonic acid, *Process Biochemistry*, **40**, 2297-2303.
- Germirli, F., Orhon, D., Artan, N., Ubay, E. ve Görgün, E.**, 1993. Effect of two-stage treatment on the biological treatability of strong industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, **28**, (2), 145-154.

- Goi A., Trapido, M. ve Tuhkanen, T.,** 2004. A study of toxicity, biodegradability and some by-products of ozonised nitrophenols, *Advances in Environmental Research*, **8**, 303-311.
- Gootschalk, C., Libra, J.A. ve Saupe, A.,** 2000. Ozonation of water and wastewater. Wiley-VCH. Weinheim Germany.
- Göknil, H., Toröz, İ. ve Çimşit, Y.,** 1984. Tekstil Endüstrisi. Çevre Genel Müdürlüğü: Endüstriyel atıksuların kontrol ve kısıtlama esasları projesi, İ.T.Ü. Çevre ve Şehircilik Uygulama ve Araştırma Merkezi, İstanbul.
- Guillard, R.R.L.,** 1972. Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates, In culture of marine invertebrate animals, Eds. Smith, W.L. and Chanley M.H., Plenum Pres, New York, 29-60.
- Hernando, M.D., Fernandez-Alba, A.R., Tauler, R. ve Barcelo, D.,** 2005. Toxicity assays applied to wastewater treatment, *Talanta*, **65**, (2), 358-366.
- Hoigné, J. ve Bader, H.,** 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solutions, *Water Research*, **30**, 377-386.
- Hoigne, J.,** 1982. In: Rice, R.G., Netzer, A. Eds. , Handbook of Ozone Technology and Applications, Chapter 12, Mechanisms, Rates and Selectivities of Oxidations of Organic Compounds Initiated by Ozonation of Water. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 341-379.
- Hoigne, J. ve Bader, H.,** 1983a. Rate constant of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I. *Non Dissociating Organic Compounds*, *Water Research*, **17**, 173-183.
- Hoigne, J. ve Bader H.,** 1983b. Rate constant of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - II. *Non Dissociating Organic Compounds*, *Water Research*, **17**, 185-194.
- Jak, R.G., Maas, J.L. ve Scholten, M.C.Th.,** 1996. Evaluation of laboratory derived toxic effect concentrations of mixture of metals by testing fresh water plankton communities in enclosures, *Water Research*, **30**, (5), 1215-1227.
- Kırdar, E.,** 1995. Tekstil atıksularında renk giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G. ve Kettrup, A.,** 2002. Ozonation of hydrolyzed azo dye Reactive Yellow 84 (CI), *Chemosphere*, **46**, 109-113.
- Langlais, B., Cucurou, B., Aurelle, Y., Cadeville, B. ve Roques, H.,** 1989. Improvement of a biological treatment by prior ozonation. *Ozone Sci. Eng.*, **11**, 155-167.
- Miller, W.E., Gree, J.C. ve Shiroyama, T.,** 1978. The *Selenastrum capricornutum* printz. Algal assay bottle test. Experimental desing, application and data interpretation protocol. Covallis Environmental Research Laboratory and Development, US EPA-600/9-78-018: Oregon 97730.

- Okay, O.S. ve Gaines, A.,** 1996. Toxicity of 2,4-D acid to phytoplankton, *Water Research*, **30**, (3), 688-696.
- Okay, O.S., Legoviç, T., Tüfekçi, V., Egesel, L. ve Morkoç, E.,** 1996. Environmental impact of land based pollutants on İzmit Bay: Short-term algal bioassays and simulation of toxicity distributions in the marine environment, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **31**, 459-465.
- Okay, O.S.,** 2005. Ekotoksikoloji ders notları, İ.T.Ü. İstanbul.
- Orhon, D., Artan, N. ve Çimşit, Y.,** 1989. The concept of soluble residual product formation in the modelling of activated sludge, *Water Science and Technology*, **21**, 339-350.
- Orhon, D. ve Artan, N.,** 1994. Modelling of Activated Sludge Systems, Lancaster, PA, Technomic Publishing Co. Inc.
- Orhon, D., Kabdaşlı, I., Germirli Babuna, F., Sözen, S., Dulkadiroğlu, H., Doğruel, S., Karahan Gül, Ö., ve İnsel, G.,** 2003. Wastewater reuse for the minimization of fresh water demand in coastal areas—selected cases from the textile finishing industry, *Journal Of Environmental Science And Health, Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **Vol. A38, No. 8**, 1641–1657.
- Readman, J.W., Devilla, R.A., Taran, G., Llewellyn, C.A., Fileman, T.W., Easton, A., Burkill, P.H. ve Mantoura, R.F.C.,** 2004. Flow cytometry and pigment analyses as tools to investigate the toxicity of herbicides to natural phytoplankton communities, *Marine Environmental Research*, **58**, (2-5), 353-358.
- Rieger P-G., Meier, H-M., Gerle, M., Vogt, U., Groth, T. ve Knackmuss, H-J.,** 2002. Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence, *Journal of Biotechnology*, **94**, 101–123.
- Rivera-Utrilla, J. ve Sánchez-Polo, M.,** 2002. The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulfonic acids on ozone-treated activated carbons, *Carbon*, **40**, 2685-2692.
- Shang, N.C., Yu, Y.H., Ma, H.W., Chang, C.H. ve Liou, M.L.,** 2005. Toxicity measurements in aqueous solution during ozonation of monochlorophenols, *Journal of Environmental Management*, **xx**, 1-7.
- Shiyun, Z., Xuesong, Z. ve Daotang, L.,** 2002. Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions. Part 1: elimination of COD,TOC and increase of their biodegradability, *Water Research*, **36**, 1237-1243.
- Smith, A.T.,** 1998. Comprasion of information-yield from different experimental desings used in algal toxicity testing of chemical mixtures, *Environmental Pollution*, **102**, (2-3), 205-212.
- Sözen, S.,** 1991. Tekstil endüstrisinde kirlenme kontrolü, İ.T.Ü., *Su Kirliliği ve Kontrolü Dergisi*, Cilt 1, Sayı 3, 133-144.

- Stahelin, J. ve Hoigne, J.**, 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environmental Science and Ttechnology*, **19**, 120-126.
- TS 10868 EN ISO 6060**, 1986. Water quality-determination of the chemical oxygen demand, *Turkish Standart*, Ankara.
- US EPA**, 1986. Desing manual, municipal wastewater disinfection, *US Environmental Protection Agency, Ofiice of Research and Development*, EPA/625/1-86/021, Washington.
- Walker, C. H., Hopkin, S.P, Sibley, B. ve Peakall, D.B.**, 1978. Principles of ecotoxicology, Taylors&Francis Publishers, Schools of Animal and Microbial Sciences, Univercity of Reading, UK.
- Walsh, G.E., Duke, K.M. ve Foster, R.B.**, 1982. Algae and crustacean as indicators of bioactivity of industrial wastes, *Water Research*, **16**, 879-883.
- Ward D.B., Tizaoui, C. ve Salter, M.J.**, 2005. Continuous extraction and destruction of chloro-organics in wastewater using ozone-loaded Volasil™245 solvent, *Journal of Hazardous Materials*, **B125**, 65-79.
- Weiner, J.A., DeLorenzo, M.E. ve Fulton, M.H.**, 2004. Relationship between uptake capacity and differential toxicity of the herbicide atrazine in selected microalgal species, *Aquatic Toxicology*, **68**, (2), 121-128.
- Wu, J., Rudy, K. ve Spark, J.**, 2000. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase, *Advances in Environmental Research*, **4**, 339-346.
- Yapraklı, B.**, 1997. Tekstil endüstrisi boyama atıksularının karakterizasyonu ve biyolojik arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zenaitis, M.G. ve Duff, S.J.B.**, 2002. Ozone for removal of acute toxicity from log yard run-off, *Ozone Science and Engineering*, **24**, 83-90.
- Zenaitis, M.G., Sandhu, H. ve Duff, S.J.B.**, 2002. Combined biological and ozone treatment of log yard run-off, *Water Research*, **36**, 2053-2061.

İnternet sayfaları

- www.apalsu.com.tr/tr/ozon_hakkında/ozon.asp
- www.biyotek.com.tr/makaleler/sayi09/enzimler.doc
- www.bmb.leeds.ac.uk/mbiology/ug/ugteach/micr3260/recalcit.doc
- www.butal.tubitak.gov.tr/sunum.ppt
- www.cognis.com/textile technology/processing solutions/dyeing
- www.etcaritma.com/sartma/Dezenfeksiyon.htm
- www.itkib.org.tr/en/about/sectors/textile
- www.koeri.boun.edu.tr/meteoroloji/ozon2.htm
- www.ozontek.com

ÖZGEÇMİŞ

Nilgün Oruçtut 1979 yılında Bursa'da doğdu. 1998 yılında Bursa Kız Lisesi'nden mezun oldu. 1999 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programı'na başladı ve halen eğitimine devam etmektedir.