

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAHANE ATIK SULARININ İLERİ
OKSİDATİF YÖNTEMLERLE
DEKOLORİZASYONU

Pınar KURCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA 2006

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAHANE ATIK SULARININ İLERİ
OKSİDATİF YÖNTEMLERLE
DEKOLORİZASYONU

Pınar KURCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA 2006

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAHANE ATIK SULARININ İLERİ
OKSİDATİF YÖNTEMLERLE
DEKOLORİZASYONU

Pınar KURCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

Bu Tez Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Pervin ANIŞ
(Danışman)

ÖZET

Bu çalışmada boyahane atık sularındaki reaktif boyarmaddelerin ileri oksidatif dekolorizasyon yöntemlerinden ozonlama yöntemiyle renk giderimi üzerine yapılan çalışma ve varılan sonuçlar araştırılmıştır. İlk olarak, deneylerde kullanılacak boyama çözeltisi için ana kimyasallar olan alkalinin tayini ve boya hidroliz yöntemi (sıcaklık ve zaman) tayini için ön bir çalışma yapılmış ve bunların ışığında işlem yöntemi belirlenmiştir. Deneyler sırasında değişik yapılarıdaki boyarmaddeler ve kimyasallar kullanılarak farklı kombinasyonların dekolorizasyon verimini nasıl etkilediği gözlenmiştir. Ulaşılan sonuçlar farklı ozonlama parametrelerinde ayrı ayrı incelenerek en uygun ozonlama yönteminin tayinine ulaşılmaya çalışılmıştır.

DeneySEL çalışmaların yürütülmesi sırasında kullanılan deney düzeneği ve izlenen deney programı neticesinde elde edilen veriler değerlendirilerek, ulaşılan sonuçlar aktarılmıştır. Oluşturulan atıksu saf oksijen beslemeli olarak ozonlama işlemlerine tabi tutulmuştur. DeneySEL çalışmalarda, 30 dakikalık mg/l O₃ dozajında ozon gazının atıksu ile teması neticesinde %80 ortalaması etrafında gezen renk giderim verimi elde edilmiştir. Atık suda ortalama %30 KOİ giderim verimi gerçekleşmiş olup Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğince belirlenmiş deşarj standartlarına erişilmiştir. Ozon ile oksidasyon işlemlerinin söz konusu tekstil endüstrisi atıksularının arıtılabilirliğine olumlu katkıda bulunduğu bu çalışmayla ortaya konmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Ozon, atık su, renk giderimi, reaktif boyarmadde, KOİ.

ABSTRACT

In this study, the decolorisation of reactive dyeing effluents by a further oxidative process, ozonation, has been studied. Reactive dyes having four different structures were tested. Two different pre-hydrolysis procedures with three different alkalis were employed.

Results indicated negligible effect of a pre-hydrolysis step on decolorisation. On the other hand, the structure (chromophore group) seems to affect the decolorisation kinetics. The average colour removal rates were 30% after 30 min decolorisation.

Key words: Ozone, effluent, decolorisation, reactive dye, COD.

İÇİNDEKİLER	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1 GİRİŞ	1
2 KAYNAK ARAŞTIRMASI	8
2.1 Boyahane ve Boyahane Atık Suları	8
2.2 Boyarmadde ve Özellikleri	9
2.2.1 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	11
2.2.1.1 Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	11
2.2.1.2 Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	13
2.2.1.3 Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına göre Sınıflandırılması	17
2.2.2 Boya Kimyasalları ve Yardımcı Kimyasalları	19
2.3 Oksidatif Dekolorizasyon Yöntemleri	19
2.4 Ozon Gazı Özellikleri ve Ozonlama ile Dekolorizasyon Tekniği	20
2.5 Ozonlama Tekniğinde Dekolorizasyon Verimini Etkileyen Faktörler	21
2.5.1 pH'ın Etkisi	21
2.5.2 Mekanik Karıştırmanın Etkisi	22
2.5.3 Ozon Dozunun Etkisi	23
2.5.4 Çözelti Bileşenlerinin Etkisi	23
2.5.5 Sıcaklığın Etkisi	23
3 MATERYAL ve YÖNTEM	24
3.1 Materyal	24
3.1.1 Boyarmadde	24

	Sayfa No
3.1.1.1 Reaktif Boyarmadde	24
3.1.2 Kimyasal Maddeler ve Yardımcı Kimyasal Maddeler	25
3.1.2.1 Ozon Gazı Verimi İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.1.2.2 Boyama İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.1.2.3 KOİ Ölçümü İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.1.3 Cihaz ve Aletler	26
3.2 Yöntem	26
3.2.1 Reaktif Boyarmadde Atık Suyunun Hazırlanması	26
3.2.2 Atık Suyun Ozonlanması	28
3.2.3 Kullanılan Ozonun % Veriminin Hesaplanması	32
3.2.4 Ozonlama ile Giderilen Renk Miktarının Hesaplanması	34
3.2.5 Ozonlama ile Dekolorizasyonda KOİ Değişimlerinin Tayini	35
3.2.6 Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	35
4 BULGULAR	36
4.1 Reaktif Boyarmadde İçeren Atık Suyun Ozonlama Yöntemi ile Renginin Giderilmesinde Sürenin Etkisi	36
4.2 Reaktif Boyarmadde İçeren Atık Suyun Ozonlama Yöntemi ile Renginin Giderilmesinde Alkali Çeşidinin Etkisi	41
4.3 Reaktif Boyarmadde İçeren Atık Suyun Ozonlama Yöntemi ile Renginin Giderilmesinde Boyarmadde Hidroliz Yönteminin Etkisi	43
4.4 Reaktif Boyarmadde İçeren Atık Suyun Ozonlama Yöntemi ile Renginin Giderilmesinde Boyarmadde Kromofor Grubunun Etkisi	47
4.5 Reaktif Boyarmadde İçeren Atık Suyun Ozonlama Yöntemi ile Renginin Giderilmesinde pH 'daki Değişim	49
4.6 Reaktif Boyarmadde İçeren Atık Suyun Ozonlama Yöntemi ile Renginin Giderilmesinde Atık Su İçeriğinin Etkisi	50
4.7 Reaktif Boyarmadde İçeren Atık Suyun Ozonlama Yöntemi ile Renginin Giderilmesinin KOİ Değişimine Etkisi	53

	Sayfa No
5 TARTIŞMA	56
KAYNAKLAR	58
EKLER	61
TEŞEKKÜR	66
ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1	Reaktif Boyarmadde Yapısı	16
Şekil 2.2	Dielektrik (Corona Discharge) Metoduyla Ozon Üretimi	21
Şekil 3.3	80°C 60' Reaktif Boyama Prosesi	28
Şekil 3.4	98°C 180' Reaktif Boyama Prosesi	28
Şekil 3.5	Şematik Ozonlama Düzeneği	29
Şekil 3.6	Deneylerin Yapıldığı Ozonlama Düzeneği	30
Şekil 3.7	Ozonlama Sırasında Reaktördeki Boya Çözeltisi	31
Şekil 3.8	Oksijen Basıncının Ayarlandığı Basınç Ölçüm Cihazı	32
Şekil 3.9	Ozon Gazı Veriminin Ölçümünde Kullanılan Gaz Yıkama Şişeleri	33
Şekil 4.10	Hidroliz Edilmemiş Çözeltilerde Zamana Bağlı % Transmittans Değerleri	38
Şekil 4.11	80°C'da 60' Hidroliz Edilmiş Çözeltilerde Zamana Bağlı % Transmittans Değerleri	38
Şekil 4.12	98°C' da 180' Hidroliz Edilmiş Çözeltilerde Zamana Bağlı % Transmittans Değerleri	39
Şekil 4.13	Tüm Deneyler için % Renk Gideriminin Değersel Olarak Gösterimi	40
Şekil 4.14	Farklı Hidrolize İşlemleri için Başlama ve Bitiş pH Değerleri Değişimi	42
Şekil 4.15	Farklı Hidroliz Yöntemlerinde 30 Dakika Ozonlama Sonrasındaki % Renk Giderimi	43
Şekil 4.16	Kontrol Numunelerinin % Transmittans Değişimi	44
Şekil 4.17	Soda Numunelerinin % Transmittans Değişimi	45
Şekil 4.18	Kostik Numunelerinin % Transmittans Değişimi	45
Şekil 4.19	Kostik+Soda Numunelerinin % Transmittans Değişimi	46
Şekil 4.20	Hidrolize Edilmemiş ve 80°C'da 60 dak. Hidroliz Edilmiş Çözeltilerde 420 nm'de Renk Giderimi Oran Sabiti Değerlerinin Değişimleri($k_{420}(\text{dak}^{-1})$)	47
Şekil 4.21	Farklı Kromofor Gruplar için Kontrol Çözeltilerinin Ozonlanmasında Transmittans Değişim Grafikleri	48
Şekil 4.22	Farklı Kromofor Gruplar için Boya Çözeltilerinin Ozonlanmasında Transmittans Değişim Grafikleri	49

	Sayfa No
Şekil 4.23 Farklı Boya Çözeltileri İçeriklerinin Ozonlama Öncesi ve Sonrası pH Üzerine Etkileri	51
Şekil 4.24 Farklı İçerikli Boya Çözeltilerinin Ozonlama Öncesi Transmittans Değerleri(420 nm 'de)	51
Şekil 4.25 Farklı İçerikli Boya Çözeltilerinin Ozonlama Sonrası % Renk Giderimi (420nm'de)	52
Şekil 4.26 Farklı İçerikli Boya Çözeltilerinin Ozonlama Sırasında Kullanılan Ozonun % Verimi	52
Şekil 4.27 Antrakinin Yapıdaki Sumifix Blue R için Kontrol ve Karışım Çözeltileri KOİ Değişimleri	53
Şekil 4.28 Azo Yapıdaki Sumifix Yellow 3GF için Kontrol ve Karışım Çözeltileri KOİ Değişimleri	54
Şekil 4.29 Formazan Yapıdaki Sumifix Blue BRF için Kontrol ve Karışım Çözeltileri KOİ Değişimleri	54
Şekil 4.30 Ftalosiyanın Yapıdaki Sumifix Blue G için Kontrol ve Karışım Çözeltileri KOİ Değişimleri	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1	Alt Kategorilerde Atıksu Oluşturan İşlemler	5
Çizelge 2.2	Proses Bazında Kirletici Parametre Yükleri	8
Çizelge 2.3	Tekstil Boyamacılığında Kullanılan Boyarmaddelerin Tipik Özellikleri	10
Çizelge 2.4	Tekstil Atık Suyunda Bulunan Kimyasal Maddeler	19
Çizelge 3.5	Boyarmaddeler ve Teknik Özellikleri	24
Çizelge 4.6	Sumifix Yellow 3GF ile Yapılan Ozonlamada 10'ar Dakika Aralıklarla Ölçülen 3 Tekrarlı Transmittans Değerleri	36
Çizelge 4.8	Farklı Kromofor Grupların Ozonlanmasında pH, İletkenlik ve Transmittansın Kontrol ve Reaktif Boya Çözeltileri için Giriş ve Çıkış Değerleri	48

1. GİRİŞ

Uygarlığın gelişmesi ile suyun yerküresi üzerindeki doğal yörüngesi orijinal durumunu kaybetmekte ve kalitesi arzu edilmeyen yönde bozulmaktadır. Suyun sulama veya elektrik enerjisi sağlamak amacıyla baraj veya göletlerde göllendirilmesi, yerleşim alanlarının içme ve kullanım sularını sağlamak için kapalı borular içerisinde iletilmesi, şehir kanalizasyon ve sanayi atıklarının dışarı atılması, sanayi ürünlerinin üretimi gibi çalışmalar yerküresinde suyun doğal dolanımı diye bilinen hidrojik devreye insanın yaptığı müdahalelerin sonucu olmaktadır.

“Su kaynaklarının kirliliği” terimi ise su kaynaklarının kullanılmasını bozacak veya zarar verme derecesinde kalitesini düşürecek biçimde suyun içerisinde organik, inorganik, radyoaktif veya biyolojik herhangi bir maddenin bulunması olarak tanımlanmaktadır. Birleşik Amerika Çevre Koruma Örgütü tarafından hazırlanan Çevre Terimleri Sözlüğünde ise “Su Kirliliği”, suyun kalitesini ölçülebilecek nispette kötüleştirecek miktar veya konsantrasyonlarda suya, kanalizasyon suyu, sanayi artığı, diğer zararlı veya istenmeyen maddelerin ilave edilmesidir şeklinde ifade edilmektedir. Bilimsel açıdan su kirliliği şu şekilde açıklanmaktadır. Su içerisine karışan atıklardaki organik maddeler bazı maddelerin yardımı ile mineralizasyona uğrar ve zararsız bir duruma dönüştürülür. Bu olaya kendi kendini temizleme de denilmektedir. Kendi kendini temizleme olayının olabilmesi için bazı bakteri gruplarının ve fazla miktarda erimiş oksijenin bulunması gerekir. Akarsulara, göllere ve denizlere boşaltılan organik ve toksik maddelerin oldukça fazla olması halinde suda erimiş oksijen azalmakta, bunun sonucunda bakteriler ölmekte dolayısıyla kendi kendini temizleme olayı oluşmamakta ve su kaynakları kirlenmektedir.

Ülkemizde 4 Eylül 1988 tarih ve 19199 sayılı Resmi Gazete ile yayımlanan “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği” kullanılmış suların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması ve geri kazanılması gerekliliğini ortaya koymuştur. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde evsel ve endüstriyel atık sularda renk için bir sınırlama getirilmemiştir. Atık suyun rengi, arıtılmış atık su deşarj kriterlerine girmemesine rağmen genellikle atık suyun kirliliğini karakterize etmekte veya atık su arıtma ünitesinin verimliliğinin değerlendirilmesinde kullanılan önemli bir parametre olabilmektedir(ANONİM,1988).

Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal eden bir endüstri dalıdır. Doğal elyafların temizlenmesi ve iplik haline getirilmesi, tekstil endüstrisi kapsamında bulunmaktadır; buna karşın çırçırılama, kimyasal elyafların üretimi ve giyim sanayi tekstil endüstrisi kategorisinin dışında kalmaktadır(Büyükmurat, 1999 ; Doğruel, 2000). Tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka metotlarla kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması tekstil endüstrisinin faaliyetleri arasındadır. Doğal ve yapay elyaflar kullanılarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal eden tekstil endüstrisi, dünyada gelişmiş ülkelerin ekonomisinde olduğu kadar, gelişmekte olan ülkelerin ekonomisinde de büyük rol oynamaktadır. Türkiye ekonomisinde %38'lik bir pay ile lokomotif bir sektör konumunda olan tekstil endüstrisinde, kullanılan hammaddelerin, uygulanan tekniklerin, elde edilen ürünlerin işletmelere göre değişiklik göstermesi, atık suların miktarı ve kirleticilerin tür ve konsantrasyonlarında farklılıklara neden olmaktadır. Bu durum, endüstriyel kirlenmenin kontrolünde endüstriler için en uygun ve en ekonomik arıtma teknolojilerini sunabilecek tasarımların çevre mühendisliği biliminde karmaşık ve çok boyutlu seçeneklerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Atık su hacmi ve bileşimi birlikte göz önüne alındığında tekstil endüstrisinin bütün endüstriler içerisinde çevresel açıdan en “kirletici” endüstri olduğu görülmektedir. 1990'ların sonunda bir çok ülkede atık su deşarjları ile ilgili daha sıkı standartlar oluşturulmuştur. Oluşturulan bu yeni yönetmeliklerin yanında uluslararası ticaretin her geçen gün daha rekabetçi hale gelmesi ve Avrupa ve Amerika pazarlarında tekstil mamullerinde eko-etiket uygulamalarının başlaması tekstil sektörünün geleceği hakkında endişe uyandırmaktadır.

Atık su rengine yönelik olarak gelişmiş ülkelerde sınırlamalar vardır. Almanya'da Federal Çevre Bakanlığının 2001 tarihli atık su yönetmeliğinde renk için sarı-kırmızı ve mavi renk bölgeleri olarak 436-525-620 nm'de sırasıyla 7-5-3 m⁻¹ spektral absorpsiyon limitleri getirilmiştir.(Anonim, 2001) İngiltere'de ise 400-700 nm arasında 50 nm aralıklarla limit değerler konulmuştur ve bu değerler bölgeler göre değişmektedir. İngiltere Çevre Bürosu tipik değerler olarak 400 nm'den itibaren her 50 nm için sırasıyla 0.115-0.085-0.065-0.055-0.040-0.028-0.013 değerlerini vermiş olsa da boyahanelerin yoğun olduğu bölgelerdeki atık su arıtım işletmeleri tarafından daha

düşük değerler (bu değerlerin yarısı hatta daha düşük) ilan edilmiştir. Aslında boşaltım yapılacak suyun özelliğine göre limitler değişebilmektedir. Türkiye’de TS 11825 standardı pamuklu tekstil endüstrisi, TS 11826 standardı yünlü tekstil endüstrisi atık su sınır değerlerini belirler ancak renk için bir sınırlama henüz bulunmamaktadır.(Anonim)

Tekstil endüstrisi hammadde, üretim proses ve işlemleri, alt kategorizasyon yaklaşımı ve alt kategorilerin belirlenmesi; su kullanımı, atıksu kaynakları ve karakterizasyonu yönünden ele alınmış ayrıca geri kazanım yöntemleri ve çalışma konusu tekstil endüstrisi hakkında bilgi verilmiştir. Tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonu neticesinde tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan genel arıtma yöntemleri ve renk giderim prosesleri tanıtılmıştır. Ozon gazı özellikleri, kullanım alanı, ozonun kimyası, ozonun bozunması, kimyasal reaktiviteleri, tekstil endüstrisi ve diğer endüstriyel atıksuların arıtımında ozon kullanımı konuları ve fayda-maliyet analizi irdelenmiştir. Deneysel çalışmaların yürütülmesi sırasında kullanılan deney düzeneği ve izlenen deney programı neticesinde elde edilen veriler sunulmuştur. Son olarak çalışmaya ilişkin verilerin değerlendirilmesi üzerinde durulmuş ve buna bağlı olarak varılan sonuçlar ve değerlendirmeler ile getirilen öneriler aktarılmıştır.

Çevre mühendisliği açısından alt kategorizasyonun amacı aynı kategori içinde olduğu halde ürünlerini farklı proses veya yöntemlerle üreten tesislerin atıksularında oluşacak değişiklikleri ortaya koyarak, atıksuların karakterizasyonunun, tesis içi kontrolünün ve standartların geliştirilmesidir(Güneş, 1999).

Alt kategorizasyon yaklaşımı, aynı kategori içinde olduğu halde üretim farklılıkları olan veya aynı ürünün imalinde farklı proses ve işlemlerin uygulandığı tesislerin atıksularında meydana gelecek farklılıkları ortaya konulmasını amaçlamaktadır. Atıksuların özellikleri belirlendiğinde, her kategori için uygun arıtma teknolojisi tanımlanabilmekte ve bu tanımdan hareketle atıksu deşarj kriterleri geliştirilebilmektedir.

Endüstrinin alt kategorizasyonu yapılırken kullanılan klasik metot işlenen elyafın cinsine göre üretim tesislerini gruplandırmaktır. Benzer tekstil ürünlerinin üretiminde kullanılan tekil üretim prosesleri ve her bir proseste ortaya çıkan atıkların büyük farklılık göstermesi, bu şekilde bir kategorizasyon kullanılmasını zorlaştırmaktadır(Tünay, 1996). Diğer bir yaklaşım şekli ise üretim prosesini etkileyen

hammadde, kullanılan kimyasal maddeler, gerçekleştirilen işlemler, kullanılan su miktarı ve her işlem için uygulanan teknolojilerin çeşitliliği gibi faktörler göz önüne alınmalıdır.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre tekstil atıksuları yedi alt kategoriye ayrılmaktadır(Dikmen, 1998) .

- Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye
- Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
- Pamuklu Tekstil ve Benzerleri
- Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri
- Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
- Halı Terbiyesi ve Benzerleri
- Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

EPA (Enviromental Protection Agency) tarafından 1978 yılında yayımlanmış tekstil endüstrisinde alt kategorilerinde uygulanan ve atıksu oluşturan işlemler Tablo 1.1’de sunulmuştur.

Çizelge 1.1 Alt kategorilerde Atıksu Oluşturan İşlemler (Doğruel, 2000)

ALT KATEGORİLER	İŞLEMLER
1- Yapağı Yıkama	Yıkama Durulama
2- Yünlü Kumaşlar Son İşlemler	Boyam Ağartma Yıkama Durulama Karbonizasyon ve Yıkama Dinkleme ve Yıkama
3- Az Su Kullanılan İşlemler	Haşılama
4-Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	Haşıl Sökme Pişirme- Yıkama Merzerize- Yıkama Ağartma- Yıkama Boyama- Yıkama Basma Apre- İkmal
5- Örgü Kumaş Son İşlemleri	Yıkama Pişirme ve Ağartma Boyama- Yıkama Basma Apre- İkmal
6- Halı Üretimi Son İşlemleri	Boyama ve Baskı Kurutma Lateks Kaplama
7- Stok ve Elyaf Son İşlemleri	Boyama Ağartma Merzerizasyon

Tekstil işletmelerinde oluşan atık su miktarını en az seviyeye indirmek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar;

1. Daha az kimyasal, daha az boyarmadde tüketen işletmeler kurmak ve aynı zamanda mevcut işletmelerdeki üretimi de bu şekilde çalışabilir hale getirecek gerekli faaliyetleri yapmak.

2. Mevcut teknolojiyi kullanan işletmelerde ise daha az kimyasal madde, daha az boyarmadde ve daha az su tüketen reçeteler kullanmak.

3. Yukarıda belirtilen önlemlerin alındığı işletmelerde uygulanabilecek bir diğer yöntem de, atık suya verilen kimyasalları ve boyarmaddeleri geri kazanarak suyun organik kirliliğini düşürmek böylece hem çevreye verilen zararı azaltmak hem de su tüketiminde bir azalma sağlamaktır. Su rezervlerinin hızla azaldığı günümüzde bu konunun ne kadar önemli olduğu açıkça görülmektedir.

Atık sularını kirlenmesini önemli ölçüde azaltma imkanı sağlayan, kullanılan boyarmadde ve kimyasal maddelerin geri kazanılarak tekrar kullanılmasına olanak veren yöntemlerin birisi de nanofiltrasyon yöntemidir. Atık suların renk gideriminde yüksek verimliliği nedeniyle nanofiltrasyon rakip teknikler arasında kabul görmüştür. Nanofiltrasyon sisteminde, atık su membrandan geçirilir. Bu proseste, atık suyun en küçük molekülleri membrandan geçer, dispergatör, tuzlar ve boyarmadde gibi büyük moleküller membran tarafından tutulur. Böylece atık sularda kirliliğe sebep olan kirleticiler ve su ayrılmış olur. Filtrasyon işleminden sonra, ayrılan su tekrar yıkama işlemine geri döndürülür. Basınç, sıcaklık, membran tipi gibi parametreler filtrasyon işlemi önemli ölçüde etkilemektedir. Bu parametrelerdeki değişiklikler filtrasyon süresince boyarmadde alı konması (retensiyon), tuz alı konması (retensiyon) ve permeat akısında değişimlere yol açmaktadır.

Günümüzde boyahanelerden çıkan yüksek kirlilik yüküne sahip atık suların, konvansiyonel yöntemler ile giderilmesi zor olup özellikle su kaynakları açısından sıkıntılı bir dönem geçiren ülkemizde faaliyet gösteren işletmeler için büyük bir sorun oluşturmaya başlamıştır. Sanayiciler hem faaliyetlerinden kaynaklanan atık suların arıtımı için milyonlarca dolarlık yatırımlar yaparken hem de üretim için gerekli olan suyun temini için belediyelere yüksek vergiler ödemek zorunda kaldıklarından ekonomik sıkıntı içerisinde olan ülkemizde üretimin arttırılması gerekliliği içerisinde sıkışık kalmışlardır. Bu noktada akla arıtılan atık suyun endüstride veya tarımsal amaçlı

olarak geri kazanımı geldiğinden yeni arıtma teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir.

Tekstil endüstrisinde hammadde olarak kullanılan suyun renk içermemesi önemli bir husus olup boyama proseslerinden kaynaklanan atık sular büyük bir kısmı biyolojik olarak yavaş ayrışabilir veya inert kompleks kirlilik yükü taşıdığında deşarj edildikleri ortamlarda ciddi yük getirmektedirler. Suların renk içermesi estetik açıdan olduğu kadar güneş ışınlarının sudaki penetrasyonunu engellemesi ve dolayısı ile doğal ekosistem içerisindeki biyolojik mekanizmaları etkilemesi nedeniyle önemlidir. Klasik atık su arıtımının yanında tekstil boyama endüstrisi atık suyunun temel karakteristiği olan rengin giderilmesi için ilave tedbirler gerekmektedir çünkü klasik arıtma tesisleri atık suyun rengini uzaklaştırmada başarılı olamamaktadır(Aniş ve Eren, 1998). Atık suyun renginin giderilmesinde rengi oluşturan kromoforların ve çift bağların oksidatif yollarla parçalanması ve renksizleştirilmesi en temel yaklaşımdır ve bu konuda ozonlama diğer oksidatif metotlardan daha önde görünmektedir. Kimyasal oksidasyon vasıtası olarak ozon kullanılmasının yüksek renk giderimi sağladığı aynı zamanda zor ve yavaş ayrışabilen organik maddelerin parçalanma verimine olan pozitif etkisi bilim çevreleri tarafından kabul edilmiştir. Ancak bu işlemin diğer arıtma metotlarına göre yüksek olan maliyeti, diğer arıtma tekniklerinin kullanılması durumunda elde edilecek düşük verim ve yüksek miktardaki çamur oluşumu gibi dezavantajlar ile karşılaştırıldığı takdirde, çok büyük bir engel olarak görülmemektedir. Bu çalışma kapsamında ozonlama yöntemi ile reaktif boyar maddeler içeren bir tekstil endüstrisi atıksuyunda renk giderimi ve KOİ giderim verimine olan etkisi incelenmiştir.

2 KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Boyahane ve Boyahane Atık Suları

Boyahane atık suları fazla hacimli, renkli, yüksek sıcaklık, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve TDS (Toplam Çözünmüş Katı Madde) içeren alkali karakterde atık sulardır. Tekstil atık suyundaki bu önemli kirletici parametre konsantrasyonları proses bazında Çizelge 2.2'de verilmiştir.

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

Proses	Su Tüketimi (l/kg kumaş)	Kirletici Parametre Yükleri (g/kg kumaş)				RenkADMI Birimi
		TDS	Na	KOİ	TC	
Pamuk boyama + Ön&Son işlemler	90.0	320	74	50	19	58000
Pamuk / Sentetik Orta Renk Boyama + Ön& Son İşlemler	150.0	330	83	53	22	52000
Pamuk / Floş Boyama (Pad,Vat ve Direkt boyarmadde ile)	70.0	106	83	-	80	50000
Pamuk / Sentetik Yaş Ön Hazırlama -Yıkama	2.5	59	22	30	13	Düşük
Pamuk / Sentetik Yaş Ön Hazırlama-Ağartma	2.5	12	<1	7	2	Düşük
Pamuk / Sentetik Yaş Ön Hazırlama -Haşıl Sökme	2.4	78	<1	74	34	Düşük

TDS : Toplam Çözünmüş Katı Madde

KOİ : Kimyasal Oksijen ihtiyacı

TC : Toplam Karbon

ADMI : Amerikan Boya imalatçıları Enstitüsü

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

2.2 Boyarmadde ve zellikleri

Boyarmaddeler, başka maddelerle az yada çok kalıcı renk verebilen, kendisi de bizzat renkli olan maddelerdir (lmez, 1999). Renklilik ve elyaf üzerine bağlanabilmek, boyar maddelerin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliktir (zcan, 1978).Günümüzde renk, ton, sabitlik ve parlaklık bakımından çok üstün kalitede suni boyarmaddeler elde edilmektedir.Boyarmaddelerin ham maddesi maden kömürü katranıdır. nceki ağlarda bitkisel (indigo mavisi, kkboya gibi) ve hayvansal (purpur, kırmızı boyası, mrekkap balığı boyası) kökenli tabii boyarmaddeler kullanılmaktaydı (zcan, 1978). Ancak son yıllarda doğal boyarmaddeler belirli amaçlarla sınırlı olarak kullanılmakta olup kullanılan boyalar çoğunlukla sentetik esaslı gruplardan oluşmaktadır (lmez, 1999).

Artan evresel duyarlılık ve yeni kuralların oluşturulması ile birlikte atık su arıtımında atık suyun renginin de azaltılması üzerine bir görüş oluşmuştur. Atık suda kalan boyarmadde düşük bir toksite gösterir, aslında atık sulara uygulanan renk limitleri toksite kaygılarından değil estetik kaygılardan doğmuştur.(O'Neill ve diğ, 1999) Bununla birlikte atık sudan nehirlere geçen rengin gnşığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır.(Aniş ve Eren, 1998)

Bütün boyarmaddeler aynı oranda problem oluşturmazlar. Boyarmaddelerin yapıları arıtım işlemlerine karşı davranışı belirlediği gibi boyarmaddelerin liflere bağlanma yetenekleri, dolayısıyla atık suda kalan boyarmadde miktarları da farklılık göstermektedir. (Cooper, 1993) Tekstil boyamacılığında kullanılan farklı boyarmaddelerin uygulama alanları ve fikse oranları Çizelge 2.3 'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Tekstil boyamacılığında kullanılan boyarmaddelerin tipik özellikleri (Anonim,1997)

Bm	Karakteristik	Lif	% Fiske Oranı	Tipik kirleticiler
Asit	Suda Çözünebilir Anyonik Bileşikler	Poliamid, Yün	80-93	Renk, Organik Asitler
Bazik	Suda Çözülebilir, Parlak Renkli	Akrilik, Bazı Poliesterler	97-98	Renk
Direkt	Suda Çözülebilir Anyonik Bileşikler	Selüloz, Rayon	70-95	Renk, Katyonik Fiksator , Yüzeyaktif Madde, Köpük Kesici, Egalizator
Dispers	Suda Çözülmez	Poliester, Asetat, Diğer Sentetikler	80-92	Renk, Organik Asitler, Carrier, Egalizator, Köpük Kesici, Dispergator
Reaktif	Suda Çözülebilir Anyonik Bileşikler, En Geniş Sınıf	Selüloz ve Türevleri, Yün	60-90	Renk, Tuz, Alkali, Köpük Kesici ve Yüzeyaktif Maddeler
Kükürt	Kükürt İçeren Organik Bileşikler	Selüloz ve Türevleri	60-70	Renk, Alkali, Oksidatif ve Redüktif Maddeler
Küp	Suda Çözünmez, Kompleks Yapılar	Selüloz ve Türevleri	80-95	Renk, Alkali, Oksidatif ve Redüktif Maddeler

Dünyada 1978 yılında toplam 450.000 ton tekstil boyası üretilmiştir. Üretilen toplam boya miktarının yaklaşık % 2'si üretim esnasında, % 9'u ise boyama işlemleri sonrasında alıcı ortamlara deşarj edilmiştir. Bunların değeri toplam 50.000 ton civarındadır. (Dikmen, 1998).

Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Boyarmaddeler doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilir (Başer ve İnanıcı 1990).

2.2.1 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddelerin sınıflandırılmasında çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapı gibi çeşitli karakteristik özellikler göz önüne alınır.

2.2.1.1 Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklenemeyerek çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

- a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3$), kısmen de karboksilik ($-COO$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler.
- b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır.

c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Bunların molekülünde hem asit hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler:

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

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler: Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprej veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirdikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küp ve Kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanılırlar.

Polikondenzasyon boyarmaddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan Inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

a) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddelerdir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanimler bu gruba girer.

b) Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanılırlar.

2.2.1.2 Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler:

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

Asit Boyarmaddeler:

Genel formülleri $Bm-SO_3Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, moleküldeki bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COO$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafının boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

Direkt Boyarmaddeler:

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

Mordan Boyarmaddeler:

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

Küp Boyarmaddeleri :

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirirler ve bu halde iken elyafa çektilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($Na_2S_2O_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyafa affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanması ve baskısında kullanılır.

İnkışaf Boyarmaddeleri :

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen naftal-as boyarmaddeleri ile ftalosyanin boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür.

Metal-Kompleks Boyarmaddeler:

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

Pigment Boyarmaddeler:

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

Dispersiyon Boyarmaddeleri :

Tüm sentetik elyaflar ve asetat ipliğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda tam olarak çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamen çözünmez olmadıklarından boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmez halde bulunur. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen –OH veya –NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir. Dispersiyon boyarmaddelerinin %60 ı azo ve %25 i antrakinon bileşikleridir. Azoların da %50 si mono, %10 u disazodur. Dispersiyon boyarmaddelerinden sarı, kırmızı ve turuncu olanları azobenzen türevleridir. Anyonik monoazo boyarmaddelerin aksine dispersiyon boyarmaddelerinde benzen türevleri kenetleme bileşeni olarak kullanılmaktadırlar. Bunlardan N-(2-

hidroksietil) ve N-(2-metoksietil) anilinler özellikle uygundur. Çünkü bunlardan elde edilen maddelerin boyama için gerekli eser çözünürlükleri vardır. Diazo bileşeni olarak, nitrodiazobenzenler de, kullanılırsa da bu bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda patlama tehlikeleri söz konusudur.

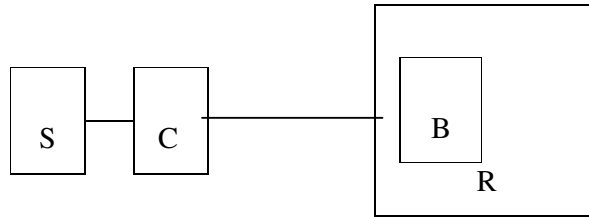
Son yıllarda dispersiyon boyarmaddelerin sentezinde diazo ve kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşenlerin kullanılması büyük önem kazanmıştır. Elektrolit reaktif olarak 2-aminotiazoller, 2-aminobenzotiazoller, 2- aminoizotiazoller ve 5-aminopirazoller kullanılır. Bunların yanında kenetleme bileşeni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

Yapılarına göre dispersiyon azo boyarmaddelerini aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz:

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

Reaktif Boyarmaddeler:

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



Şekil 2.1 Reaktif Boyarmadde Yapısı

S: Suda çözünen grup; selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur. Moleküle çözünürlük sağlayan

bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon boyarmaddelerinde rastlanmaz.

C: Moleküle renk veren grup; reaktif boyarmaddelerin molekülünde renk verici grup olarak kimyasal sınıflamada belirtilen tüm sınıflar bulunabilir. Genellemenin gerekirse sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, parlak ve açık renklerin ise antrakinon ve ftalosiyanın türevleri olduğu söylenebilir.

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

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

2.2.1.3 Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına göre Sınıflandırılması

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

- Azo bm

- Nitro ve nitrozo bm
- Polimetin bm
- Arilmetin bm
- Azaanulen bm
- Karbonil bm
- Kükürt bm (Başer ve İnanıcı 1990).

Reaktif boyama :

Reaktif boyama genellikle pamuk gibi selülozik liflerin boyanmasında uygulanır. Reaktif boyama işlemi, boyarmadde moleküllerinin selüloz ile reaksiyona girmesi sonucu meydana gelen renklendirme işlemidir. Reaktif boyamada lif ve boyarmadde molekülleri arasındaki reaksiyonun gerçekleşmesinde tuz ve soda oldukça önemli bir yer tutar. Tuz elektrolitik ortam oluşturarak boyarmaddenin elyafa olan ilgisini artırır. Soda ise elyaf ile birleşmesini sağlar. Ancak reaktif boyamalarda kullanılan boyarmaddelerin alkali stabilitesi, life olan ilgisi ve klor stabilitesi birbirinden farklıdır. Bu sebeple tuz seçimi ve tuz-soda ilaveleri dikkatli yapılmalıdır.

Selülozun hidroksil gruplar (-OH) su içine girdiği zaman kutup oluşturarak titreşime neden olur. Aynı ortama tuz ilavesi ile hidroksil iyonlarının çevresi kaplanarak pozitif yük oluşur. Boya ilavesi ile boyarmadde molekülleri bu kısımlarda selüloza bağlanır. Elyafa ilgisi yüksek olan boyarmaddeler diğer boyarmaddelerden önce bu kutuplara bağlanır ve elyaf boya ile doyar. Bu nedenle diğerleri elyaf ile reaksiyona giremez ve hidroliz olarak boya banyosunda kalır. Bunu engellemek için tuz seçimini ve kullanımını çok iyi yapmak ve kullanılan boyarmaddeyi dikkatli belirlemek gerekir. Yüksek elektrolitik ortam istendiğinde Sodyum Klorür (NaCl), daha düşük elektrolitik ortam istendiğinde ise Sodyum Sülfat (Na₂SO₄) tercih edilir. Genel olarak reaktif boyamalarda yapılan işlemler şunlardır;

1. Haşıl sökme
2. Kasar
3. Nötralizasyon ve peroksit giderme
4. Boyama
5. Yıkamalar ve nötralizasyon
6. Yumuşatma (Anonim 2002).

2.2.2 Boya Kimyasalları ve Yardımcı Kimyasalları

Çoğunlukla kullanılan kimyasal maddeler ve tekstil atık suyundaki fonksiyonları Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Tekstil Atık Suyunda Bulunan Kimyasal Maddeler

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

2.3 Oksidatif Dekolorizasyon Yöntemleri

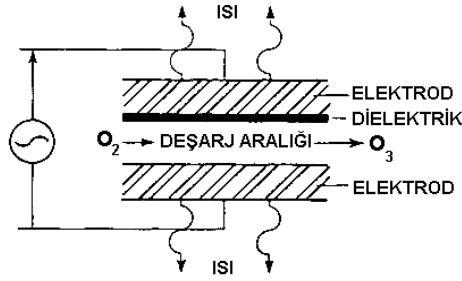
Tekstil boyahanelerinde oluşan renkli atık su toksik özellik göstermese bile en azından estetik kaygılardan dolayı renginin uzaklaştırılmasına çalışılmaktadır. Atıktaki

renk geleneksel arıtma metotları ile uzaklaştırılmamaktadır. Atık sulardan renk giderimi üzerine çalışmaların büyük kısmı oksidatif metotlar üzerine yoğunlaşmıştır, ozonlama oksidatif metotlar arasında en umut verici olanıdır. Kuvvetli bir oksidan olan ozon yardımı ile atık suyun sadece rengi uzaklaştırılmamakta aynı zamanda organik kirlilik miktarı da azaltılmaktadır. Bu çalışmada pH, temperatur, mekanik ajitasyon, çözelti bileşimi ve ozon dozajı gibi proses parametrelerin ozonlamaya etkisi ve ozonlamanın renk ve organik kirlilik giderimindeki etkinliği literatür araştırması şeklinde incelenmiştir.

Diğer yükseltgen maddeler ile karşılaştırıldığında yüksek oksidasyon potansiyeli ile ozon, 1970'li yıllarda arıtma proseslerinde öncü olmuştur. Ozon ile oksidasyon sonucu, atıktaki klorlu hidrokarbonlar, fenoller, pestisitler ve aromatik hidrokarbonlar gibi maddeler parçalanmaktadır. Atığa uygulanacak dozaj, giderilecek boya ve KOİ' ye bağlıdır. Ozonlama işlemi kalıntı veya çamur birikimine yol açmaz. Ozonlama ile atığın rengi tamamen giderilebilir ve KOİ değeri oldukça düşük bir seviyeye çekilebilir. Böylece atık doğal su yollarına daha güvenli bir şekilde deşarj edilmiş olur. Bu metot, boyarmadde molekülündeki çift bağlara karşı etkili olup bu bağları kırarak daha küçük moleküller oluşmasını sağlar, bu da atığın rengini azaltır. Bu metodun en önemli avantajı, ozonun gaz halinde uygulanabilir olmasından dolayı atık su ve çamur miktarının artmamasıdır.

2.4 Ozon Gazı Özellikleri ve Ozonlama ile Dekolorizasyon Tekniği

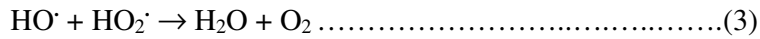
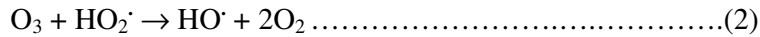
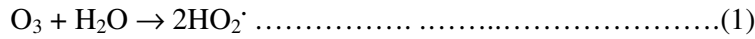
Ozon (O_3) oksijenin üç atomlu bir allotropudur. Ozonun oksidasyon potansiyeli (2.07 V) başta hidrojen peroksit (1.77 V) olmak üzere tekstil sektöründe kullanılan oksidasyon maddelerinden daha yüksektir. Endüstriyel olarak ozon üretimi için başlıca iki metottan birincisi 185 nm'de UV kullanımı, ikincisi "Corona Discharge" olarak bilinen ve kendi içinde farklı uygulamaları bulunan dielektrik metottur. (www.ozoneapplications.com, Strickland ve Perkins, 1995)



Şekil 2.2 Dielektrik (Corona Discharge) metoduyla ozon üretimi.(www.lenntech.com)

Ozonlama sistem kurulum maliyeti yüksek olsa da koagülan kullanılan geleneksel sistemlerin de işletme maliyetleri (koagulan maliyeti ve atık yönetimi) daha yüksektir. Miktar ve spesifik özelliklere bağlı olsa da genel olarak bir ozonlama yatırımının 3-5 yılda kendini amorti edebileceği düşünülmektedir.(www.ozoneapplications.com)

Ozonun yarı ömrü suda 20°C’da 20 dakika, havada ise 3 gündür. Ozonun sudaki çözünürlüğü ozon konsantrasyonu ve sıcaklık ile doğru orantılı olarak değişmektedir. (www.ozoneapplications.com, Strickland ve Perkins, 1995) Ozonun sulu çözeltilerdeki reaksiyonu aşağıdaki denklemler 1-3 ile ifade edilebilir. (Strickland ve Perkins, 1995)



Ozonlama ile renk gideriminde etkili olan başlıca faktörler pH, sıcaklık, mekanik ajitasyon, çözelti bileşimi ve ozon dozajı olarak sayılabilir.

2.5 Ozonlama Tekniğinde Dekolorizasyon Verimini Etkileyen Faktörler

2.5.1 pH’ ın Etkisi

Ozonun materyal ile reaksiyonu ise son derece pH bağımlıdır ve direkt (pH 2 ve altında) ve indirekt (pH 7 ve üzerinde)olmak üzere iki tip reaksiyon oluşabilmektedir.(Alaton ve diğ., 2002, Hsu ve diğ., 2001)

Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır. Bununla birlikte yüksek pH'larda oluşan tek radikal türü HO[·] radikali değildir. HO[·] radikali 2.8 V'luk oksidasyon potansiyeli ile en kuvvetli radikal olsa da HO₂[·], HO₃[·] ve HO₄[·] radikalleri de oluşmaktadır. (Muthukumar ve Selvakumar, 2004, Szpyrkowicz ve diğ., 2001, Sevimli ve Sarıkaya, 2002)

Ortam alkalinitesinin yanında kullanılan alkalinin cinside önemlidir. Tekstil boyamacılığında yaygın olarak soda (sodyumkarbonat-Na₂CO₃) ve kostik (sodyumhidroksit-NaOH) kullanılır. Sodyumkarbonat kullanılması durumunda ortamdaki bikarbonat (HCO₃⁻) ve karbonat iyonlarının (CO₃²⁻) HO[·] radikalleri ile reaksiyon verdiği rapor edilmiştir. (Arslan ve Balcıoğlu, 2000) Bununla birlikte Alaton ve ark. yaptıkları çalışmada karbonat ilavesinin pH 7 ve pH 12'de ozonlama etkinliğini artırdığı rapor edilmiştir. Bunun nedeni olarak karbonat mevcudiyetinde oluşan bikarbonat ve karbonat radikallerinin reaksiyonlara girmesi gösterilmiştir. Karbonat ilavesi ile renk gideriminde oluşan artış KOİ gideriminde de gözlenmiştir. (Alaton ve diğ., 2002)

Ozonlama ile pH arasındaki diğer ilişki ozonlama süresince pH'ta oluşan değişimlerdir. Neamtu ve diğ.(2004) dispers boyama atık suyu ile yaptığı çalışmada başlangıçta pH 6.7 olan banyo pH'ının 30 dakikalık ozonlama sonunda pH 3.76'ya düştüğü, Zhang ve diğ. (2004) reaktif boyarmaddelerle yaptığı çalışmada ise 30 dakikalık ozonlama sonunda banyo pH'ının pH 10'dan pH 3,96'ya düştüğü rapor edilmiştir.

2.5.2 Mekanik karıştırmanın etkisi

Ozonlamada etkinliği sınırlandırıcı faktörlerin başında ozonun gaz fazından sıvı faza kütle transferi gelmektedir.(Wu ve Wang, 2001, Saunders ve diğ., 1983, Lin ve Liu, 2003)

2.5.3 Ozon Dozunun Etkisi

Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiğiinden ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama etkinliğinin artacağı açıktır.(Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Oğuz ve diğ., 2005, Wu ve Wang, 2001, Koch ve diğ., 2002, Konsowa, 2003, Ciardelli ve Ranieri, 2001)

2.5.4 Çözelti Bileşenlerinin Etkisi

Boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla ozonlama etkinliğinin düştüğü bir çok literatürde rapor edilmiştir. (Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Arslan ve Balcıoğlu, 2000, Lin ve Liu, 2003, Konsowa, 2003, Hsu ve diğ., 2001)

Banyoda bulunabilecek diğer kimyasalların oluşturabileceği başlıca sorun ozonlamada etkiyi sağlayan moleküler ozonun ya da yüksek pH'larda hidroksil radikallerinin bu safsızlıklar tarafından tüketilmesidir.(Alaton ve diğ., 2002)

Arslan ve Balcıoğlu (2000)'nun reaktif boyarmaddelerle yaptığı çalışmada ise temel reaktif boyama yardımcıları olan tuz (sodyum klorür, NaCl) ve sodyum karbonatın (Na₂CO₃) renk giderimi verimine etkisinin olmadığı, bununla birlikte sodyum karbonatın organik kirlilik uzaklaştırmada engelleyici etkisinin olduğu rapor edilmiştir.

2.5.5 Sıcaklığın Etkisi

Oğuz ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada sıcaklığın artırılmasıyla başlangıçta (5 dak.) ozonlama etkinliğinin (renk giderim oranının) azaldığı ancak artan muamele süresiyle birlikte (15 dak.) ozonlama etkinliğinin düşük sıcaklıktaki etkinlikle eşitlendiği rapor edilmiştir. Wu ve Wang (2001)'in yaptığı diğer bir çalışmada da artan sıcaklıkla (10-40 °C) birlikte ozonlama etkinliğinin arttığı rapor edilmiştir.(Wu ve Wang, 2001) Her iki çalışmada da değişimin nedeninin artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğündeki düşme buna karşın reaksiyon hızındaki artış olduğu rapor edilmiştir.

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Boyarmaddeler

Deneylerde kullanılan boyarmaddeler ve özellikleri Çizelge 3.5 'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 Boyarmaddeler ve Teknik Özellikleri

Firma	Boyarmadde	CI No	Reaktif Grup	Kromofor Grubu	Açık Yapı
ITOCHU	Sumifix Supra Yellow 3GF	Yellow 167	Bifonksiyonel VS+MCT	Azo Grubu	-
ITOCHU	Sumufix Blue R	Blue 19	Vinil Sülfon Monofonksiyonel	Antrakininon Grubu	-
ITOCHU	Sumufix Turquoise G	Blue 21	Vinil Sülfon Monofonksiyonel	Ftalosiyani n Grubu	-
ITOCHU	Sumufix Supra Blue BRF	Blue 221	Bifonksiyonel VS+MCT	Formazan Grubu	-

CI No: Colour Index Numarası

VS: Vinil Sülfon Yapı

MCT: Mono Klor Triazin Yapı

3.1.2 Kimyasal Maddeler ve Yardımcı Kimyasal Maddeleri

3.1.2.1 Ozon Gazı Veriminin Ölçümü İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Potasyum İyodür (KI), MERCK
- Sülfirik Asit (H₂SO₄), J.T. BAKER
- Nişasta İndikatörü
- Sodyum Tiosülfat (Na₂S₂O₃), MERCK

3.1.2.2 Boya Çözeltisinin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Soda (Sodyumkarbonat-Na₂CO₃), Alkali, LAYKEM
- Tuz (Sodyum Sülfat-Na₂SO₄), LAYKEM
- İmocol C-2G, Kırık önleyici, Non-iyonik, Polimer esaslı, CLARIANT
- Loucol DSA, İyon tutucu, Anyonik, GÜNERCA
- Drimagen ER, Islatıcı, Anyonik, Aromatik Polieter Sülfonat, CLARIANT
- Asetil Asit (CH₃COOH), Asit, ATABAY KİMYA
- Kostik (Sodyumhidroksit-NaOH), Alkali, LAYKEM

3.1.2.3 KOİ (COD) Ölçümü İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Potasyum Dikromat, MERCK
- Sülfirik Asit (H₂SO₄), Asit , J.T. BAKER
- Civa Sülfat (HgSO₄), MERCK
- Gümüş Sülfat (Ag₂SO₄), MERCK
- Demir Amonyum Sülfat (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂6H₂O)

Tüm çözelti hazırlama işlemlerinde ve dezenfekte işlemlerinde SAF SU kullanılmıştır.

3.1.3 Cihaz ve Aletler

1. Ozon Üretim Cihazı : OPAL OS1 Ozon Jeneratörü, 1 bar basınç ve 1000 ml/d akıda oksijen beslemiştir. Opal Ltd., Ankara, Türkiye.
2. Numune Boyama Makinesi : Dyetech, 160 ml' lik 12 tüp kapasiteye sahiptir. Boyap A.Ş., İstanbul, Türkiye.
3. Spektrofotometre : Gretagmacbeth M202 OPL, NY, Amerika
4. pH Metre : Hanna Instruments HI8314 Membrane,
5. Otomatik Titrasyon Cihazı : Isolab Digitrat, 1/100 hassasiyete sahiptir.
6. Otomatik Karıştırıcı : Termal
7. Otomatik Isıtıcı : Nuve
8. Hassas Terazî : Chyo Electronic Bolare, 1/1000 hassasiyete sahiptir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Reaktif Boyarmadde Atık Suyunun Hazırlanması

Deneylerde saf su kullanılmıştır. Boyarmadde olarak monoazo, antrakinon, formazan ve ftalosiyenin yapıda reaktif boyarmaddeler, Tuz, Soda ve Kostik kullanılmıştır. Deneyler için 28 adet farklı yapıda çözelti hazırlanmıştır. Bunlar aşağıda tek tek belirtilmiştir.

Bazı çözeltilerde nötralizasyon işleminin ardından çözeltinin ph ı asetik asit ile nötrleştirilmiştir. Tüm çözeltiler Tablo 1.1 de belirtilmiştir.

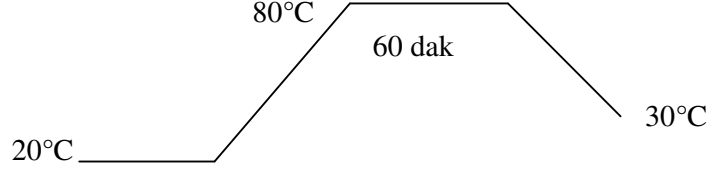
Tablo 1.1 Boya Çözeltileri ve İçerikleri.

BOYA	KOST İK	SODA	YARDIMCI KİMYASALLAR	ÖNHİDROLİZ ASYON ŞEKLİ
0,4 g Sum Yellow 3GF	3 g/l	-	-	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	20 g/l	-	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	3 g/l	5 g/l	-	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	-	-	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	3 g/l	-	-	98° C 180 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	20 g/l	-	98° C 180 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	3 g/l	5 g/l	-	98° C 180 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	-	-	98° C 180 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	3 g/l	-	-	80° C 60 dakika+ pH 7
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	20 g/l	-	80° C 60 dakika + pH 7
0,4 g Sum Yellow 3GF	3 g/l	5 g/l	-	80° C 60 dakika + pH 7
0,4 g Sum Yellow 3GF	3 g/l	-	-	-
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	20 g/l	-	-
0,4 g Sum Yellow 3GF	3 g/l	5 g/l	-	-
0,4 g Sum Yellow	-	-	-	80° C 60 dakika

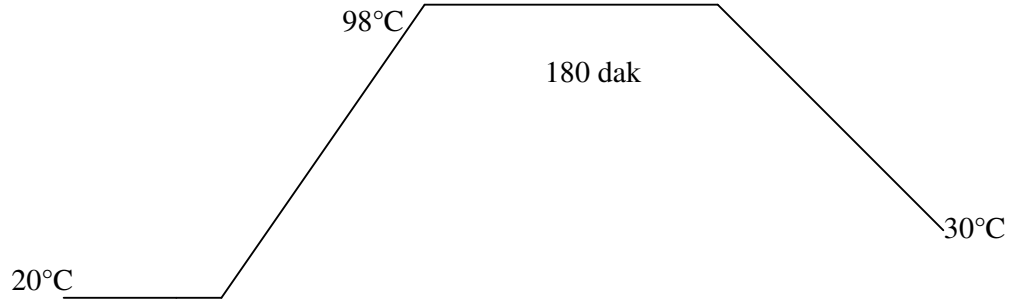
3GF				
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	15 g/l	-	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	15 g/l	10 g/l tuz	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	15 g/l	10 g/l tuz+0,7 g/l kırık önleyici	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	15 g/l	10 g/l tuz+2 g/l iyon tutucu	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	15 g/l	10 g/l tuz+1 g/l ıslatıcı	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Yellow 3GF	-	15 g/l	10 g/l tuz+0,7 g/l kırık önleyici+1 g/l ıslatıcı+2 g/l iyon tutucu	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Supra Blue BRF	-	15 g/l	-	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Supra Blue BRF	-	15 g/l	10 g/l tuz+0,7 g/l kırık önleyici+1 g/l ıslatıcı+2 g/l iyon tutucu	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Turquoise Blue G	-	15 g/l	-	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Turquoise Blue G	-	15 g/l	10 g/l tuz+0,7 g/l kırık önleyici+1 g/l ıslatıcı+2 g/l iyon tutucu	80° C 60 dakika
0,4 g Sum Blue R	-	15 g/l		80° C 60 dakika
0,4 g Sum Blue R	-	15 g/l	10 g/l tuz+0,7 g/l kırık önleyici+1 g/l ıslatıcı+2 g/l iyon tutucu	80° C 60 dakika

Belirtilen reçeteler örnek bir boyahaneden temin edilmiştir.

Yukarıda belirtilen önhidrolizasyon yöntemlerinde kullanılan 80°C 60 dakika ve 98°C 180 dakikalık proses akış şemaları aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 3.3 80°C 60' Reaktif Boyama Prosesi



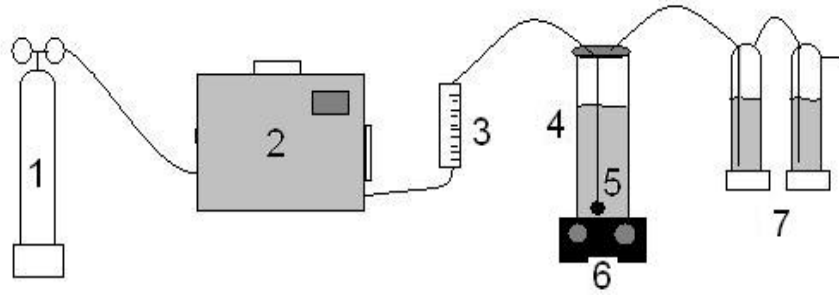
Şekil 3.4 98°C 180' Reaktif Boyama Prosesi

3.2.2 Atık Suyun Ozonlanması

Önhidrolizasyonu tamamlanmış olan çözeltiler 24 saat bekletildikten sonra ozonlama işlemine geçilmiştir. Çözelti saf su ile 1 l'ye tamamlanarak 8,7 cm çapında, 28 cm boyunda ve atıksu çözeltisinin yüksekliği 17,1 cm olan 1,7 l kapasiteli cam reaktöre alınmıştır. Ozonlama işlemi, Opal OS1 model Ozon jeneratörüne sabit 1 bar basınçta saf oksijen beslemesiyle elde edilen ozonun sabit 1000 ml/d akı ile ve bir difüzer vasıtasıyla, içerisinde 1 l atıksu çözeltisi bulunan cam tüpün tabanından beslenmesi ile yapılmıştır.

Ozonlama öncesi ve sonrasında kontrol edilen parametreler; pH, iletkenlik, renk, KOİ olarak not edilmiştir. Bunlardan pH ve iletkenlik bir pH metre yardımıyla ozonlama öncesi ve sonrasında hemen ölçülmüştür. Renk ve KOİ ölçümleri için çözeltiden 10 ml numune alınmıştır. Bunlara ilave olarak Ozonlama tüpünden çıkan ozon/oksijen karışımı gaz yıkama şişelerine yönlendirilerek ozonlama verimi ölçülmüştür.

Ozonlamada kullanılan düzenek şematik olarak Şekil 3.5'de ve gerçek görüntüsü Şekil 3.6'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Şematik Ozonlama Düzenegi: 1- oksijen tüpü, 2- ozon jeneratörü, 3- akış ölçer, 4- cam ozonlama tüpü, 5- difüzer, 6-manyetik karıştırıcı, 7- gaz yıkama şişeleri



Şekil 3.6 Deneilerin Yapıldığı Ozonlama Düzenegi

1 l' ye tamamlanan çözelti reaktör içine alındıktan sonra pH ve iletkenliği ölçülmüş ve renk ve KOİ için 10 ml çözelti numunesi alınmıştır. Daha sonra Şekil 3.7'de de açıkça gösterilmiş olan düzenekte manyetik karıştırıcının üzerine koyulmuştur. Cam tüpün içerisine manyetik çubuk atılarak ozonlama sırasında, ozon gazının difüzerden çıktıktan sonra çözelti içerisinde spiral bir dönme hareketi yaparak daha fazla yol alması sağlanmış ve mekanik ajitasyon etkisi yaratılmıştır. Ozonlamada etkinliği sınırlandırıcı faktörlerin başında ozonun gaz fazından sıvı faza transferindeki kütle transferi gelmektedir.(Wu ve Wang, 2001, Saunders ve diğ., 1983, Lin ve Liu, 2003)



sağlanmıştır. Tüm deneyler için ozon gazı basıncı 1 bar ayarlanmıştır ve oksijen gazının basıncı için de bir basınç ölçer kullanılmıştır(Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Oksijen Basıncının Ayarlandığı Basınç Ölçüm Cihazı

Oksijen gazı tüpten ve basınç ölçerden çıktıktan sonra teflon boru ile bir debi ölçere bağlanmıştır. Her deneyden önce sisteme 1 bar basınçlı oksijen verildikten sonra debi 1000 ml/d 'ye ayarlanmıştır. Bu esnada basıncın 1 barda sabit kalmasına dikkat edilmiştir. Basınç ve debi sabitlendikten sonra ozonlama işlemine geçilmiştir.

Ozonlama işlemi 10'ar dakikalık aralarla 10' ar ml ölçüm numuneleri alınarak toplam 30 dakika yapılmıştır. 30 dakikalık ozonlama işleminin ardından çözeltinin 10 dakika, 20 dakika ve 30 dakikalık ozonlama sonrası çıkış pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

3.2.3 Kullanılan Ozonun % Veriminin Hesaplanması

Ozonlama işlemi sırasında jeneratörden çıkan ozon gazı atık su çözeltisine verilmiş ve ozon, çözeltideki boya radikalleri ile reaksiyona girerek boyarmaddenin yapısını parçalayıp çözelti renginin giderilmesine neden olmuştur. Ancak bu esnada sisteme giren ozonun tamamı kullanılamamıştır. Sistemde kullanılan ozon miktarı % ozonlama verimi olarak tabir edilir ve bu değer mümkün olduğunca yüksek tutulması gerekir. Bunu sağlamak amacıyla ozon gazının akışı mümkün olduğunca düşük tutulmuş, sistemin bağlantı noktalarından gaz kaçırmadığından emin olunmuş, ozon ile

atık su çözeltisi arasında iyi bir etkileşim sağlanmıştır – ki bu nedenle ozon çözeltiye bir difüzer ile verilmiş ve çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Kullanılan ozon miktarını belirten bu değer ilave bir sistemle kolaylıkla hesaplanmıştır.



500 ml'lik bir behere boşaltılmış ve bunun içerisine 20 ml (2 N = 55,85 ml H_2SO_4 /1 l saf su) H_2SO_4 ve 5 damla nişasta indikatörü (1 g nişasta/200 ml saf su) damlatılmıştır. Daha sonra bu çözelti kalıcı şeffaflık sağlanıncaya kadar Sodyum Tiosülfat ($Na_2S_2O_3$)(0,1 N=12,5 g $Na_2S_2O_3$ /500ml saf su) ile titre edilmiştir. Kalıcı şeffaflık sağlandığı andaki sarfiyat (ml) alınarak Formül 3.1 gereğince kalibrasyon sarfiyatı hesaplanmıştır.

Kalibrasyon Sarfıyatı(mg/d)=(Titrasyon Sarfıyatı (ml)*0,1 (N)*24) / 3.....**Formül 3.1**

Bu kalibrasyon hesabı deneylerin yapıldığı müddet içerisinde günlük olarak hesaplanmıştır.

Ozon verimi hesabında ikinci adımda ise atıksu çözeltilerinin ozonlanması sırasında, atıksu çözeltisi tarafından harcanan ozon miktarı tespit edilmiştir. Burada ozonlama süresince atıksu tüpünün üzerinde biriken gaz karışımı bir bağlantı borusu ile birbirine seri bağlı iki adet gaz yıkama şişesinden geçirilmiştir. Atıksu çözeltilerinin içerisinde reaksiyona girmeden bu sisteme gelen ozon gazı burada KI ile reaksiyona girmiştir. 30 dakikalık atıksu ozonlanmasının ardından, yine gaz yıkama şişelerindeki çözeltiler 500 ml'lik bir behere boşaltılmış ve bunun içerisine 20 ml (2 N = 55,85 ml H₂SO₄/1 l saf su) H₂SO₄ ve 5 damla nişasta indikatörü (1 g nişasta/200 ml saf su) damlatılmıştır. Daha sonra bu çözelti kalıcı şeffaflık sağlanıncaya kadar Sodyum Tiosülfat (Na₂S₂O₃)(0,1 N=12,5 g Na₂S₂O₃/500ml saf su) ile titre edilmiştir. Kalıcı şeffaflık sağlandığı andaki sarfiyat (ml) alınarak Formül 2 gereğince ozonlama sarfiyatı hesaplanmıştır.

Ozon Sarfıyatı (mg/d)= (Ozon Sarfıyatı (ml)*0,1 (N)*24) / 30.....**Formül 3.2**

Bu işlem yapılan her deney sırasında tekrarlanmıştır.

Kalibrasyon ve atık su ozonlanmasından elde edilen bu iki sarfiyat değeriyle % olarak ozon verimi Formül 3.3'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

Ozon Verimi (%)= (Kalibrasyon Sarfıyatı(mg/d)-Ozon Sarfıyatı (mg/d)*100)/ Kalibrasyon Sarfıyatı(mg/dak).....**Formül 3.3**

3.2.4 Ozonlama ile Giderilen Renk Miktarının Hesaplanması

Atıksu çözeltilerinin ozonlanması ile çözeltide oluşan dekolorizasyon miktarı, ozonlama öncesi, 10 dakika ozonlama sonrası, 20 dakika ozonlama sonrası ve 30 dakika ozonlama sonrasında alınan numunelerin Transmittans Fotometresinde ölçülmesi ile tespit edilmiştir. Çözeltilerde katı madde gözlenmediğinden numuneler ölçümlerden önce herhangi bir filtreleme işleminden geçirilmemiştir.

3.2.5 Ozonlama ile Dekolorizasyonda KOİ Değişimlerinin Tayini

Ozonlama öncesi ve ozonlama sonrası alınan numunelerin KOİ ölçümleri Standart Methods 5220D metodu ile titrasyon yoluyla yapılmıştır. İlk olarak yüksek sıcaklığa dayanıklı ve yaklaşık 15 ml'lik, kapaklı cam tüpe 1/20 oranında saf su ile seyreltilen atıksu çözeltisi alınmıştır. Daha sonra bunun içerisine 1,5 ml Potasyum Dikromat Çözeltisi ($K_2Cr_2O_7$ çözeltisi)(500 ml saf suda 4,913 g saf $K_2Cr_2O_7$ çözülmüş, içine 167 ml konsantre ve 33,3 g $HgSO_4$ koyularak saf su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır.), 3,5 ml Sülfirik Asit çözeltisi (5,5 g Ag_2SO_4 1 kg konsantre H_2SO_4 içinde çözülmüştür.) eklenmiştir. Tüpler kapakları kapatılarak bir alüminyum bloğa koyularak, tüplerin içerisindeki çözeltiyi 150 °C' de sabit tutacak şekilde sıcaklığı ayarlanan ısıtıcı üzerine alınarak bu şekilde 2 saat bekletilmiştir. 2 saat sonunda tüple ısıtıcının üzerinden alınarak soğutulmuştur. Soğuyan tüplere 2 damla demir indikatörü damlatılmış ve Demir Amonyum Sülfat çözeltisi (0,1 M=19,6 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 100 ml saf suda çözülmüş daha sonra içerisine 10 ml H_2SO_4 eklenerek saf su ile 500 ml'ye tamamlanmıştır.) ile damlamayla oluşan kahverengi rengin kaybolmadığı ana kadar titrasyon yapılmıştır. Bu andaki sarfiyat Formül 3.4'de kullanılarak KOİ değeri hesaplanmıştır.

$$KOİ \text{ (mg/l)} = (A-B) \cdot M \cdot 8000 \cdot K/S \dots \dots \dots \text{Formül 3.4}$$

A: Kör Banyo Titrasyon Sarfiyatı (ml)

B: Numune Banyo Titrasyon Sarfiyatı (ml)

M: Demir Amonyum Sülfat çözeltisinin molaritesi (0,1 M)

K: Numune Banyo Seyreltme Oranı (1/20)

S: Alınan Numune Miktarı (2,5 ml)

3.2.6 Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışmada deneyler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır ve verilerin istatistiki olarak değerlendirilmesi için Varyans Analizi modeli kullanılmıştır.

4 BULGULAR

4.1 Reaktif Boyarmadde İçeren Atık Suyun Ozonlama Yöntemi ile Rengin Giderilmesinde Sürenin Etkisi

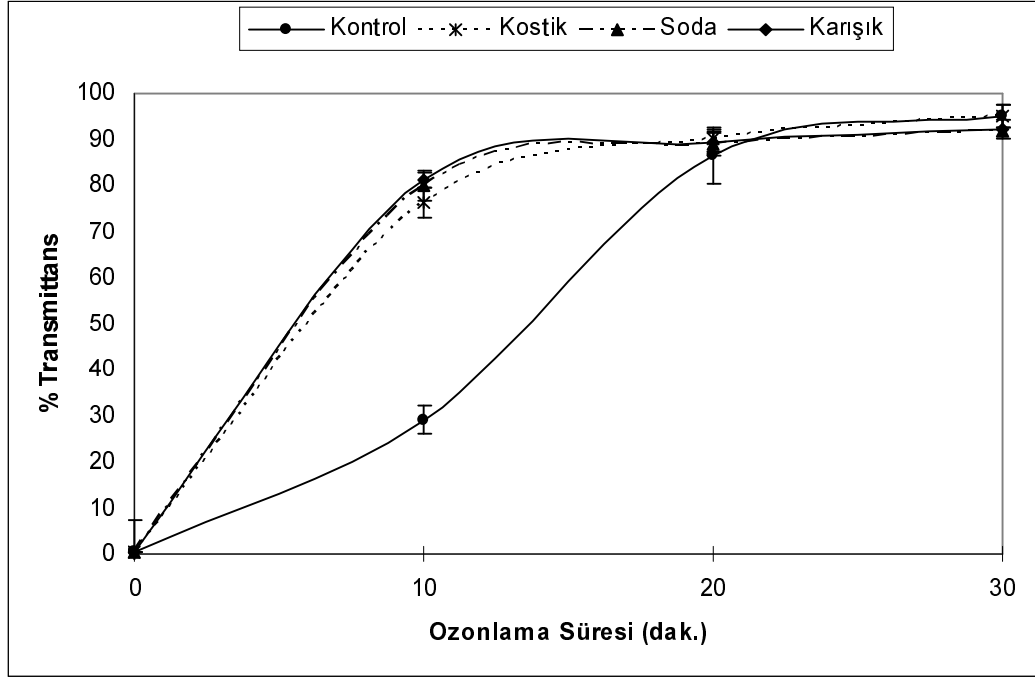
Azo kromofor yapısındaki Sumifix Yellow 3GF boyarmaddesi ile çeşitli hidroliz yöntemlerinde 30 dakikalık ozonlama süresi içerisinde her 10 dakikada alınan numunelerin transmittans değerlerindeki değişimler Çizelge 4.6' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 Sumifix Yellow 3GF ile Yapılan Ozonlamada 10'ar dakika aralıklarla Ölçülen 3 Tekrarlı Transmittans değerleri

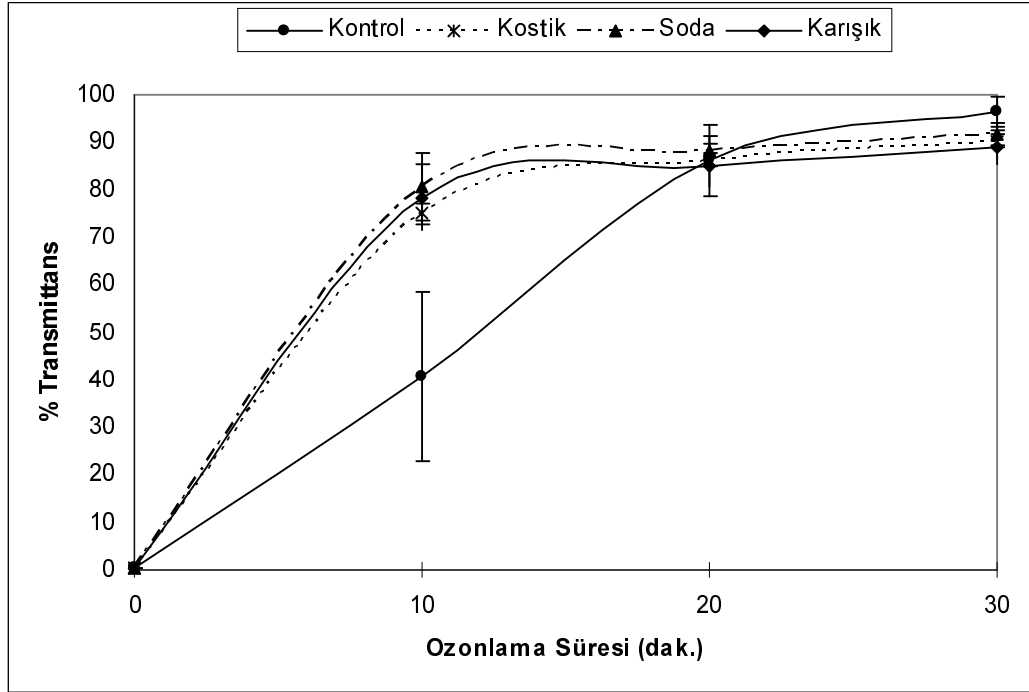
KROMOFOR GRUP: AZO BOYARMADDE	OZONLAMA SONRASI 420 NM DALGA BOYUNDAKİ TRANSMİTTANS DEĞERLERİ								
	1.SERİ			2.SERİ			3.SERİ		
	10'	20'	30'	10'	20'	30'	10'	20'	30'
0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+80°C 60' (KOSTİK)	74,78	86,99	91,42	77,08	87,19	90,59	72.85	84.68	88.77
0,4 g Sum Yellow 3GF+20 g/l Soda+80°C 60' (SODA)	86,58	90,71	93,65	82,49	89,50	92,55	72.89	84.70	88.81
0,4 g Sum Yellow 3GF +3 g/l Kostik+5 g Soda +80°C 60' (KARIŞIK)	84,27	89,38	92,75	79,90	85,65	88,85	70.68	80.25	85.45
0,4 g Sum Yellow 3GF +80°C 60' (KONTROL)	53,18	93,87	99,74	48,45	86,14	96,51	20.39	78.84	93.31
0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+80°C 60' + PH7 (KOSTİK)	32,40	89,86	97,24	21,18	87,23	93,11	20.29	85.65	92.71
0,4 g Sum Yellow 3GF+20 g/l Soda+80°C 60' + PH7 (SODA)	36,02	88,90	92,86	15,93	82,37	89,75	12,91	78.82	86.90
0,4 g Sum Yellow 3GF+ 3 g/l Kostik+5 g/l Soda	28,13	87,79	92,33	12,76	86,14	91,62	11.94	85.29	87.48

+80°C 60'+PH7 (KARIŞIK)									
0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+98C 180' (KOSTİK)	72,98	87,34	94,51	74,95	87,13	92,57	72.82	84.29	89.42
0,4 g Sum Yellow 3GF+20 g/l Soda+98C 180' (SODA)	82,53	91,25	96,24	81,51	90,15	94,31	78.64	85.82	89.46
0,4 g Sum Yellow 3GF+ 3 g/l Kostik +5 g/l Soda +98C 180' (KARIŞIK)	87,23	91,92	95,11	88,06	92,59	95,75	84.36	89.28	91.69
0,4 g Sum Yellow 3GF +98C 180' (KONTROL)	49,04	86,32	98,30	30,96	73,75	94,07	40.95	76.22	93.88
0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik SOĞUK (KOSTİK)	79,28	92,18	96,70	76,95	91,10	96,34	72.84	86.95	92.24
0,4 g Sum Yellow 3GF+20 g/l Soda SOĞUK (SODA)	82,53	90,27	92,67	80,06	89,74	93,27	77.64	87.28	90.16
0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+5 g/l Soda SOĞUK (KARIŞIK)	83,09	91,35	94,24	80,42	89,48	92,79	80.24	87.57	90.11
0,4 g Sum Yellow 3GF SOĞUK (KONTROL)	31,38	90,47	96,96	29,49	86.51	92.28	26.92	82.21	93.39

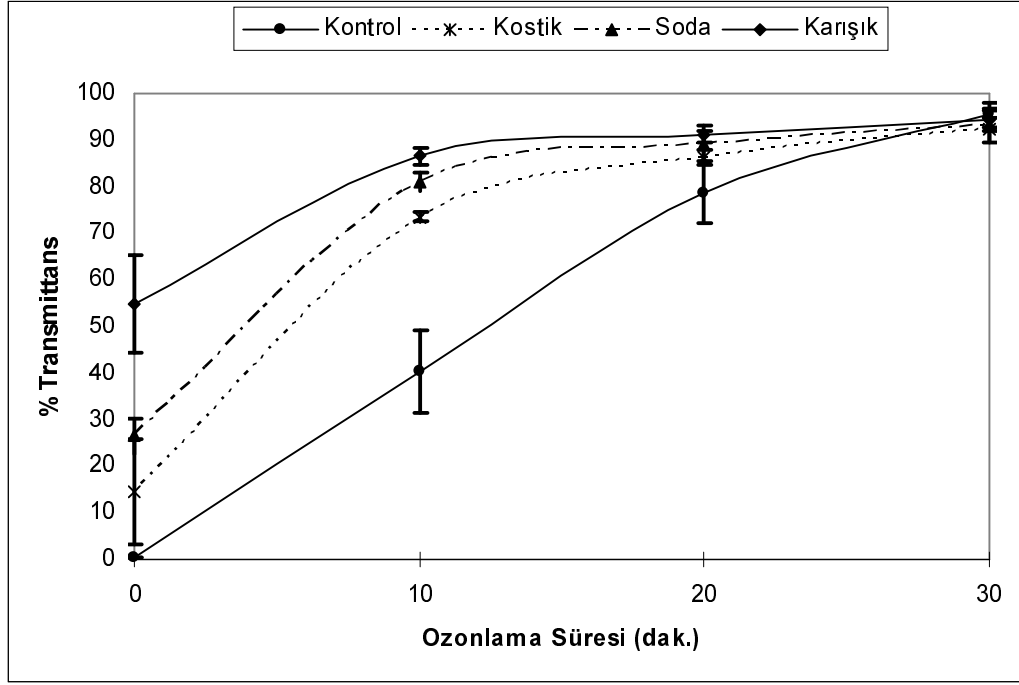
Ozonlama süresi olarak seçilen 30 dakika boyunca her 10 dakikalık aralık için % transmittans değerleri Şekil 4.10-4.12' da her bir ön-hidrolize prosesi için gösterilmiştir.



Şekil 4.10 Hidroliz edilmemiş çözeltilerde zamana bağlı % transmittans değerleri.



Şekil 4.11 80°C'da 60 dakika hidroliz edilmiş çözeltilerde zamana bağlı % transmittans değerleri



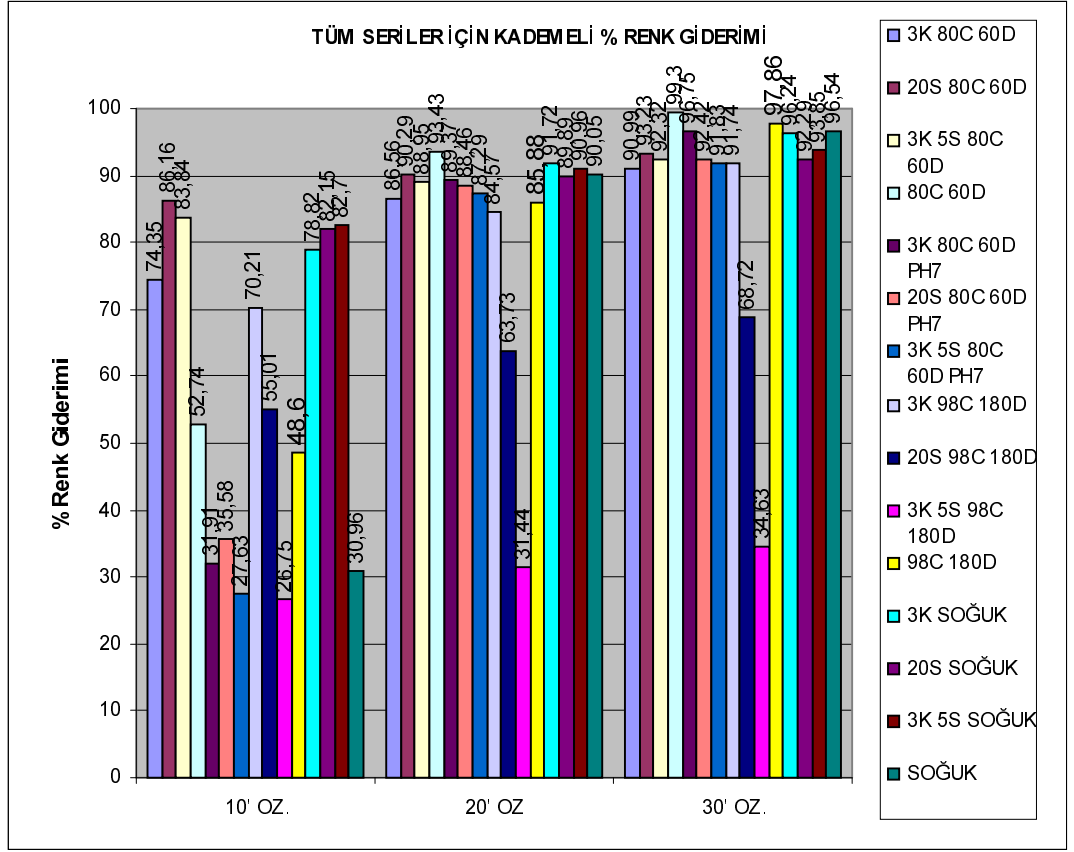
Şekil 4.12 98°C' da 180 dakika hidroliz edilmiş çözeltilerde zamana bağlı % transmittans değerleri

Şekil 4.10-4.12' de gösterilen deney sonuçlarından; ozonlama süresi uzadıkça renk giderimi oranının arttığı görülmektedir.

30 dakikalık ozonlama işlemi sonucunda bütün numuneler yaklaşık %95'lik bir transmittans değerine ulaşmakta, renk giderimi numune tipinden bağımsız olarak bütün numuneler için birbirine yakın ve çok iyi çıkmaktadır.

Renk giderimi hızı ilk 10 dakikada en yüksek olmakta, 10-20. dakikalar arasında yavaşlamakta ve 20.dakikadan sonra iyice azalmaktadır.

Tüm deneyler için % renk giderimini değersel olarak aynı grafikte Şekil 4.13' de görülmektedir.



Şekil 4.13 Tüm deneyler için % renk gideriminin değersel olarak gösterimi

3K 80C 60D: 0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+80°C 60' (KOSTİK)

20S 80C 60D: 0,4 g Sum Yellow 3GF+20 g/l Soda+80°C 60' (SODA)

3K 5S 80C 60D: 0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+5 g Soda +80°C 60' (KARIŞIK)

80C 60D: 0,4 g Sum Yellow 3GF+80°C 60' (KONTROL)

3K 80C 60D PH7: 0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+80°C 60' + PH7 (KOSTİK)

20S 80C 60D PH7: 0,4 g Sum Yellow 3GF+20 g/l Soda+80°C 60' + PH7 (SODA)

3K 5S 80C 60D PH7: 0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+5 g/l Soda +80°C 60'+PH7 (KARIŞIK)

3K 98C 180D: 0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+98C 180' (KOSTİK)

20S 98C 180D: 0,4 g Sum Yellow 3GF+20 g/l Soda+98C 180' (SODA)

3K 5S 98C 180D: 0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik +5 g/l Soda +98C 180' (KARIŞIK)

98C 180D: 0,4 g Sum Yellow 3GF+98C 180' (KONTROL)

3K SOĞUK: 0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik SOĞUK (KOSTİK)

20S SOĞUK: 0,4 g Sum Yellow 3GF+20 g/l Soda SOĞUK (SODA)

3K 5S SOĞUK: 0,4 g Sum Yellow 3GF+3 g/l Kostik+5 g/l Soda SOĞUK (KARIŞIK)

SOĞUK: 0,4 g Sum Yellow 3GF SOĞUK (KONTROL)

4.2 Reaktif Boyarmadde İçeren Atık Suyun Ozonlama Yöntemi ile Rengin Giderilmesinde Alkali Çeşidinin Etkisi

Şekil 4.10-4.12’ da dikkat çeken verilerden birisi, her bir seri için kontrol numunelerinin başlangıç renk giderimi oranının düşük olmasıdır, bununla birlikte kontrol numuneleri 20.dakikadan itibaren diğer alkali ilave edilmiş numunelerin renk giderimi oranlarını yakalamakta ve 30 dakikalık işlem sonucunda yaklaşık aynı renk giderimi seviyelerini vermektedir. Bu durumun açıklaması Şekil 4.14’de verilen pH değerlerinde yatmaktadır. Ozonun reaksiyonlarının son derece pH bağımlı olduğu ve direkt (asidik ortam) ve indirekt (alkali ortam) olmak üzere iki tip reaksiyon oluştuğu belirtilmişti. (Alaton ve diğ.-2002, Hsu ve diğ.-2001, Muthukumar ve Selvakumar-2004, Szpyrkowicz ve diğ.-2001, Sevimli ve Sarıkaya-2002) Kontrol numunelerinde ortam başlangıçta nötr olduğu için reaksiyon hızı düşüktür. Ancak ozonlama prosesi sonucu kontrol çözeltilerinin pH’ları düşmüş (Şekil 4.14) ve reaksiyon etkinliği artmıştır. Elbetteki nötr kontrol numunelerinde 30 dakika sonunda ulaşılan alkali banyolarla kıyaslanabilir renk giderimi sonuçlarından ozonlamanın nötr ortamda da iyi sonuçlar verdiği şeklinde bir genelleme yapmak doğru olmaz; çünkü deneylerde boyarmadde saf suda çözülmüş ve başka herhangi bir kimyasal madde ilavesi yapılmamıştır, pratikte banyoda bulunabilecek diğer kimyasal maddeler pH’ın bu deneylerde olduğu şekilde nötrden asidiğe düşmesini dolayısıyla ozon reaksiyonlarının hızlanmasını engelleyebilirler.

