



**BORU TİPİ JET REAKTÖRDE OZONUN
KÜTLE TRANSFERİNİN ARAŞTIRILMASI
VE BOYAR MADDE GİDERİMİ**

Yücel ELEN

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı
Prof. Dr. Ergün YILDIZ**

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BORU TİPİ JET REAKTÖRDE OZONUN KÜTLE TRANSFERİNİN
ARAŞTIRILMASI VE BOYAR MADDE GİDERİMİ**

Yücel ELEN

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**BORU TİPİ JET REAKTÖRDE OZONUN KÜTLE TRANSFERİNİN
ARAŞTIRILMASI VE BOYAR MADDE GİDERİMİ**

Prof. Dr. Ergün YILDIZ danışmanlığında, Yücel ELEN tarafından hazırlanan bu çalışma, 04/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Teknolojisi Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Ergün YILDIZ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 02.05.2019 tarih ve 19. / . 17 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP, projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No:PRJ2014/191

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BORU TİPİ JET REAKTÖRDE OZONUN KÜTLE TRANSFERİNİN ARAŞTIRILMASI VE BOYAR MADDE GİDERİMİ

Yücel ELEN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ergün YILDIZ

Jet loop reaktörler, düşük güç tüketimi ve kütle transferindeki üstün performansları nedeniyle dikkat çeken sistemlerdendir. Bu çalışmada boru tipi jet reaktörün (BTJR) ozonun kütle transferindeki etkisi araştırılmış ve emme tüplü bir önceki nesil jet loop (JLR) reaktör tipiyle karşılaştırılmıştır. Boru tipi jet reaktörün emme tüplü jet loop reaktör modeline göre daha az güç tüketimi ile daha yüksek kütle transferi sağladığı belirlenmiştir. Aynı sirkülasyon debilerinde BTJR, JLR'den %30 daha az güç tüketmekte, ancak ozon gazının transferinde hemen hemen aynı hacimsel kütle transfer katsayısı (K_{La}) elde edilmektedir.

Ayrıca çalışmanın ikinci aşamasında tekstil endüstrisi ve çeşitli alanlarda kullanılan metil oranj (MO) boyar maddesinin ozonlama ile arıtımı için hazırlanan sentetik atıksularla BTJR' de çeşitli denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde sıvı sirkülasyon debisi, gaz debisi, sıcaklık, pH, ozon gaz kütlesi ve başlangıç metil oranj konsantrasyonlarının etkisi incelenmiş ve ozonlama ile renk, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) giderim oranları belirlenmiştir. Özellikle sisteme verilen ozon gaz kütlesi, sıvı sirkülasyon debisi ve başlangıç metil oranj konsantrasyonunun giderim üzerinde önemli derecede etkili parametreler olduğu anlaşılmıştır. 180 dakikalık deneyler sonucunda tüm şartlarda %97 ve üzeri renk giderimi sağlanmıştır. Çalışmada sırasıyla KOİ ve TOK giderimi için en yüksek %96 ve %79 verimler elde edilmiştir. Metil oranjın ozonlanarak gideriminde ölçülen KOİ değerleri kullanılarak yalancı birinci dereceden kinetik hesaplamalarla ozonlamanın etkisi açıklanmıştır.

2019, 118 sayfa

Anahtar Kelimeler: Boru tipi jet reaktör, ozonun kütle transferi, ozonlama, metil oranj boyar maddesi.

ABSTRACT

Master Thesis

EVALUATION OF MASS TRANSFER OF OZONE IN TUBULAR JET REACTOR AND REMOVAL OF DYE

Yücel ELEN

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Environmental Engineering Department
Environmental Technology Department

Supervisor: Prof. Dr. Ergün YILDIZ

Jet loop reactors offering low energy consumption and outstanding performance in mass transfer are notable. In this study, effects of tubular jet reactor (TJR) on mass transfer of ozone are investigated, compared to suction tube based jet-loop reactor (JLR) of older generation. It has been found that tubular jet reactor has lesser power consumption and higher mass transfer than suction based jet reactor. TJR consumes 30% less power than JLR while having almost same volumetric mass transfer coefficient (K_{La}) for ozone transfer under same circulation flow rates.

Additionally, as the second phase of the study various experiments were carried out in TJR for ozonation of synthetic wastewater which is prepared from methyl orange (MO) dye being used in the textile industry. In these experiments, the effects of liquid circulation flow, gas flow, temperature, pH, ozone gas mass and initial methyl orange concentration were investigated and color, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) removal rates were obtained. Particularly, ozone gas mass given to the system, liquid circulation flow rate and the initial methyl orange concentration parameters were found to have significant effect on removal efficiency. As a result of 180 minutes of operation, 97% and above color removal was reached under all conditions tested. Also, in the study COD and TOC removals were maxed to 96% and 79%, respectively. The removal of MO with ozonation was explained by pseudo 1st-order kinetic calculations with the use of measured COD values

2019, 118 pages

Keywords: Tubular jet reactor, mass transfer of ozone, ozonation, methyl orange dye.

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum çalışma ve yüksek lisans öğretimim boyunca bilgi ve becerisiyle karşılattığım her türlü sorun karşısında gerekli desteği veren, sevgi ve hoşgörüsünü asla esirgemeyen, bizlere çok çok iyi çalışma ortamı ve imkânı sağlayan saygıdeğer hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Ergün YILDIZ' a,

Laboratuvar çalışmalarım esnasında her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikiminden yararlandığım sevgili hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Nejdet DEĞERMENCİ ve Dr. Öğr. Üyesi İbrahim CENGİZ'e, Sayın Arş. Gör. Onur SÖZÜDOĞRU ve Arş. Gör. Atila TAŞDEMİR'e ve sevgili arkadaşım Numan Suadi TATAROĞLU' na,

Ayrıca hayatım boyunca bana her türlü desteği veren sevgili aileme

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Yücel ELEN

Nisan, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. Tekstil Endüstrisi.....	7
2.2. Tekstil Endüstrisinin Türkiye ve Dünyadaki Yeri	7
2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması ve Atık Su Özellikleri	9
2.3.1. Pamuklu tekstil endüstrisi	9
2.3.2. Yünlü tekstil endüstrisi.....	10
2.3.3. Sentetik tekstil endüstrisi.....	10
2.4. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri	11
2.4.1. Haşılama.....	12
2.4.2. Yıkama ve haşıl giderme	12
2.4.3. Ağartma	13
2.4.4. Mersevizasyon	13
2.4.5. Boyama.....	13
2.4.6. Baskı.....	14
2.4.7. Apreleme	15
2.5. Tekstil Endüstri Atık Su Karakteristiği	15
2.6. Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Sınıflandırılması ve Özellikleri.....	18
2.6.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	19
2.6.1.a. Suda çözünen boyar maddeler.....	19
2.6.1.b. Suda çözünemeyen boyar maddeler	20
2.6.2. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	21
2.6.2.a. Bazik (Katyonik) boyar maddeler	21

2.6.2.b. Asit boyar maddeler	22
2.6.2.c. Direkt boyar maddeler	22
2.6.2.d. Mordan boyar maddeler	22
2.6.2.e. Reaktif boyar maddeler	23
2.6.2.f. Küpe (Vat) boyar maddeler.....	23
2.6.2.g. Dispers boyar maddeler	23
2.6.2.h. Kükürt (Sülfür) boyar maddeler	24
2.6.2.i. Metal kompleks boyar maddeler	24
2.6.2.i. Azoik (Naftol) boyar maddeler	24
2.7. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Çevresel Etkileri	25
2.8. Renk.....	26
2.9. Renk Ölçüm Yöntemleri	27
2.9.1. Görsel karşılaştırma metodu.....	27
2.9.2. Spektrofotometrik yöntem.....	27
2.9.3. Tristumulus filtre metodu	27
2.9.4. Renklilik sayısı (RES)	28
2.9.5. Lovibond renk ölçüm metodu	28
2.10. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Boyar Madde Arıtım Yöntemleri	29
2.10.1. Fiziksel yöntemler	32
2.10.1.a. Adsorpsiyon.....	32
2.10.1.b. Membran filtrasyonu	32
2.10.1.c. İyon değişimi	33
2.10.2. Biyolojik yöntemler.....	34
2.10.2.a. Aerobik arıtım yöntemi	34
2.10.2.b. Anaerobik arıtım yöntemi	34
2.10.2.c. Biyosorpsiyon.....	35
2.10.3. Kimyasal yöntemler	35
2.10.3.a. Koagülasyon-Flokülasyon	35
2.10.3.b. Oksidasyon	36
2.10.3.c. İleri oksidasyon prosesleri	37
2.11. Atıksu Arıtımında Ozunun Kullanımı	43
2.11.1. Ozonun tarihçesi.....	43

2.11.2. Ozonun tanımı	43
2.11.3. Ozonun genel özellikleri	44
2.11.4. Ozonun üretilmesi	46
2.11.5. Ozonun kütle transferi	47
2.11.5.a. Ozonun kütle transferini etkileyen faktörler.....	47
2.11.6. Ozonlama ile renk giderimi ve etkileyen faktörler.....	48
2.11.6.a. pH	48
2.11.6.b. Sıcaklık.....	49
2.11.6.c. Mekanik karıştırma.....	50
2.11.6.d. Atıksu bileşenleri.....	51
2.11.6.e. Ozon dozu.....	51
2.11.7. Ozonla arıtımın avantaj ve dezavantajları	51
2.11.7.a. Ozonlama prosesinin avantajları	52
2.11.7.b. Ozonlama prosesinin dezavantajları.....	52
2.12. Jet Loop Reaktörler	53
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	56
3.1. Deney Sistemi.....	56
3.2. Ozon Gazının Üretilmesi ve Sisteme Verilmesi.....	57
3.3. Çözünmüş Ozon Gazı Konsantrasyonunun Belirlenmesi	58
3.3.1. Çözünmüş ozon tayininde kullanılan reaktifler.....	59
3.3.2. Çözünmüş ozon tayin yöntemi	60
3.4. Ozon Gaz Kütle Transfer Katsayısının Belirlenmesi	61
3.5. Boru Tipi Jet Reaktörde Güç Tüketiminin Hesaplanması.....	62
3.6. Boru Tipi Jet Reaktörde Ozonlama Sonucu Boyar Madde Gideriminin Kimyasal Kinetik Hesapları ve Reaksiyon Derecesinin Belirlenmesi	62
3.7. Çalışmada Kullanılan Boyarmaddenin (Metil Oranj) Genel Özellikleri ve Metil Oranj Çözeltilerinin Hazırlanması.....	63
3.8. Yapılan Analizler ve Kullanılan Kalibrasyon Eğrileri	64
3.8.1. Renk analizi.....	64
3.8.2. KOİ analizi	65
3.8.3. TOK analizi	66
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	67

4.1. Boru Tipi Jet Reaktörde Ozonun Kütle Transferi Deneyleri	67
4.1.1. Sirkülasyon debisi ve sisteme verilen ozon gaz konsantrasyonunun ozon gazı doygunluk değerine (C_s) etkisi.....	68
4.1.2. Sirkülasyon debisi ve ozon gaz konsantrasyonunun K_{La} değeri üzerine etkisi	71
4.1.3. BTJR' nin güç tüketimi ile K_{La} değerinin etkileşimi.....	73
4.2. Boru Tipi Jet Reaktörde Boyar Maddenin Ozonlamayla Giderim Deneyleri	76
4.2.1. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine sirkülasyon debisinin etkisi	76
4.2.2. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine ozon gaz debisinin etkisi	81
4.2.3. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine ozon gaz konsantrasyonunun etkisi	87
4.2.4. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi	93
4.2.5. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	98
4.2.6. Boyar maddenin renk ve KOİ giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi.....	103
4.2.7. Boyar maddenin renk ve TOK giderimi üzerine ortamda tuz bulunmasının etkisi	107
5. SONUÇLAR.....	110
KAYNAKÇA.....	113
ÖZGEÇMİŞ	119

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

C	Konsatrasyon
C_s	Doygunluk Konsantrasyonu
E	Harcanan Enerji
K_d	Ozonun Kendi Kendine Bozunma Sabiti
K_{La}	Kütle Transfer Katsayısı
Q_g	Gaz Debisi
Q_p	Ozon Probenun Takılı Olduğu Sirkülasyon Hattı Debisi
Q_s	Sirkülasyon Debisi
T	Sıcaklık
V	Hacim
ΔP	Basınç Farkı
P	Yoğunluk

Kısaltmalar

BTJR	Boru Tipi Jet Reaktör
JLR	Jet Loop Reaktör
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MO	Metil Oranj
OJK	Ozon Jeneratör Kapasitesi
TOK	Toplam Organik Karbon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Dünya tekstil ve hazır giyim sanayi ithalat-ihracat oranları (milyar ABD doları)	8
Şekil 2.2. Türkiye'nin tekstil sanayi ithalat-ihracat oranları.....	9
Şekil 2.3. Tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirleticiler bileşenleri	16
Şekil 2.4. Tekstil atıksularının çevresel etkileri.....	25
Şekil 2.5. Kullanılan prosese göre literatürde geçen boya giderim yöntemlerinin dağılımı.....	29
Şekil 2.6. Tekstil endüstrisi boya giderim yöntemleri	30
Şekil 2.7. Tekstil endüstrisi atıksuları arıtım yöntemleri	31
7. Fenton ve fotofenton prosesi.....	42
Şekil 2.8. Mekanik karıştırmanın ve sıvı sirkülasyonunun ozonlama verimine etkisi	50
Şekil 2.9. Jet loop reaktör tipleri.....	54
Şekil 3.1. Boru tipi jet reaktörün akış şeması	57
Şekil 3.2. Metil Oranjın yapısal formülü	64
Şekil 3.3. Renk analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi (465 nm).....	65
Şekil 3.4. KOİ analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	66
Şekil 3.5. TOK analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	66
Şekil 4.1. Ozon jeneratör kapasitesi ve üretilen ozon gaz konsantrasyonlarının deney süresince değişimi.....	68
Şekil 4.2. Sabit sirkülasyon debisinde ozon gaz konsantrasyonu değişiminin zamanla çözünmüş ozon konsantrasyonuna etkisi	69
Şekil 4.3. Sabit ozon jeneratör kapasitesinde sirkülasyon debisini çözünmüş ozon konsantrasyonuna etkisi	70
Şekil 4.4. Ozon gaz kütlesi ve sirkülasyon debilerinin C_s değerine etkisi.....	71
Şekil 4.5. Ozon gaz kütlesi ve sirkülasyon debilerinin K_{La} değerine etkisi	73
Şekil 4.6. Sirkülasyon debisi, K_{La} değeri ve sistemin birim hacim başına tükettiği gücün kıyaslanması	74
Şekil 4.7. Sistemin birim hacim başına tükettiği güç ve K_{La} değeri değişimi.....	74

Şekil 4.8. Renk giderimine sirkülasyon debisinin etkisi.....	77
Şekil 4.9. Sirkülasyon debisinin etkisiyle KOİ giderim verimleri.....	78
Şekil 4.10. Sirkülasyon debisinin etkisiyle KOİ değerleri değişiminin kinetik hesapları	79
Şekil 4.11. Sirkülasyon debisinin etkisiyle TOK giderim verimleri.....	80
Şekil 4.12. Sirkülasyon debisi artışıyla verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ-TOK değerlerinin değişimi	81
Şekil 4.13. Ozon gaz debisinin renk giderimine etkisi	82
Şekil 4.14. Ozon gaz debisi artışı ile KOİ giderim verimlerinin değişimi	83
Şekil 4.15. Ozon gaz debisinin KOİ değerleri değişimi etkisinin kinetik hesapları	84
Şekil 4.16. Ozon gaz debisi artışıyla verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ ve KOİ giderim verimleri % değişimi	85
Şekil 4.17. Ozon gaz debisi artışıyla TOK giderim verimleri değişimi.....	86
Şekil 4.18. Ozon gaz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi.....	88
Şekil 4.19. Ozon jeneratör kapasitesi değişiminin KOİ giderim verimlerine etkisi	89
Şekil 4.20. Ozon jeneratör kapasitesinin KOİ değerleri değişimine etkisinin kinetik hesapları	90
Şekil 4.21. Ozon jeneratör kapasitesi artışıyla verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ değerlerinin değişimi ve elde edilen verim%.....	91
Şekil 4.22. Ozon jeneratör kapasitesinin etkisiyle TOK değerleri değişimi.....	92
Şekil 4.23. Ozon jeneratör kapasitesi değişiminin pH üzerindeki etkisi	93
Şekil 4.24. pH değerleri artışının renk giderimine etkisi	94
Şekil 4.25. pH değerleri artışıyla KOİ giderim verimleri değişimi	95
Şekil 4.26. pH değerleri artışının KOİ değerleri değişimine etkisinin kinetik hesapları	96
Şekil 4.27. pH değerleri artışıyla TOK giderim verimleri değişimi	97
Şekil 4.28. pH değerleri değişimi ile verilen birim ozon gazı başına giderilen TOK değerlerinin değişimi.....	98
Şekil 4.29. Sıcaklık değerleri değişiminin metil oranj maddesinin giderimine etkisi	99
Şekil 4.30. Sıcaklık değerlerinin değişimi ile KOİ değerleri değişimi	100
Şekil 4.31. Sıcaklık değerlerinin KOİ giderimine etkisinin kinetik hesapları	101

Şekil 4.32. Sıcaklık değerlerinin değişimi ile TOK değerleri değişimi	102
Şekil 4.33. Sıcaklık değerleri değişimi ile verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ-TOK değerlerinin değişimi	102
Şekil 4.34. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunu değişiminin metil oranj maddesi giderimine etkisi.....	104
Şekil 4.35. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunu değişiminin KOİ giderimine etkisi	105
Şekil 4.36. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunu değişiminin KOİ giderimine etkisinin kinetik grafiği ve reaksiyon hız sabitleri.....	106
Şekil 4.37. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu değişimi ile verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ değerlerinin değişimi.....	107
Şekil 4.38. Tuzlu ve tuzsuz ortamlarda renk gideriminin kıyaslanması	108
Şekil 4.39. Tuzlu ve tuzsuz ortamlarda TOK giderimlerinin kıyaslanması.....	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Farklı tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atık su karakterizasyonu.....	11
Çizelge 2.2. Boyama prosesinde en sık kullanılan kimyasal maddele	14
Çizelge 2.3. Tekstil endüstrisi atık sularında bulunan kimyasallar	18
Çizelge 2.4. Absorplanan ve yansıtılan dalga boylarına göre renk oluşumu.....	26
Çizelge 2.5. Ozonun genel özellikleri.....	44
Çizelge 2.6. Çeşitli oksidanlar ve oksidasyon potansiyelleri.....	45
Çizelge 4.1. Ozon jeneratör kapasitesi ve sirkülasyon debilerinin C_s değeri değişimine etkisi.....	70
Çizelge 4.2. Ozon jeneratör kapasitesi ve sirkülasyon debilerinin K_{La} değeri değişimine etkisinin deney sonuçları	72
Çizelge 4.3. Sirkülasyon debisi, K_{La} ve sistemin tükettiği gücün karşılaştırılması.....	73
Çizelge 4.4. Boru tipi jet reaktör ve Cengiz (2011)'de yapmış olduğu çalışmada kullandığı jet loop reaktörün harcanan enerjiler ve K_{La} değerleri açısından karşılaştırılması	75
Çizelge 4.5. Sirkülasyon debisi değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları	77
Çizelge 4.6. Sirkülasyon debisi değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları	79
Çizelge 4.7. Gaz debisi değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları.....	82
Çizelge 4.8. Ozon gaz debisi değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları.....	85
Çizelge 4.9. Ozon gaz konsantrasyon değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları	88
Çizelge 4.10. Ozon gaz konsantrasyonu değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları	91
Çizelge 4.11. Başlangıç pH değerleri ve deney sonu ozonlama etkisiyle ölçülen pH değerleri.....	94
Çizelge 4.12. pH değerleri değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları.....	95
Çizelge 4.13. pH değerleri değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları.....	97
Çizelge 4.14. Sıcaklık değeri değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları.....	99
Çizelge 4.15. Sıcaklık değeri değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları.....	101
Çizelge 4.16. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi.....	104

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusuna bağlı olarak hızlı kentleşme ve gelişen sanayinin neden olduğu sorunlardan birisi de içme ve kullanma sularının hızla kirlenmesi ve ciddi çevresel problemlere yol açmasıdır.

İnsan ihtiyaçlarını karşılayabilmek için sanayileşme hızla gelişme göstererek çeşitli alanlarda yeni endüstrilerin kurulmasına neden olmakla birlikte; hava, toprak ve su kirliliğini hızlı bir şekilde artırmış ve bu kirliliğin kontrol altına alınması şartını doğurmuştur. Endüstri kuruluşlarından çıkan atıklar doğayı olumsuz etkileyerek, doğanın asimile edebileceğinden daha fazla kirleticinin alıcı ortama deşarj edilmesiyle ekolojik denge olumsuz etkilenmekte ve kirleticiler alıcı ortamda birikmektedir.

İnsan ihtiyaçları düşünüldüğünde tekstil endüstrisi ilk sıraları alan endüstri kollarından birisidir. Bu doğrultuda tekstil endüstrisi, endüstri kuruluşları içinde önemli bir yere sahiptir. Tekstil sanayi, dünyada birçok ülkenin ekonomisine ciddi katkı sağlamasının yanı sıra katı, sıvı ve gaz atıklar oluşturmaktadır (Fongsatitkul *et al.* 2004; Öden 2010). Tekstil endüstrisi atık su hacmi ve bileşimi düşünüldüğünde kirletici oranı yüksek endüstrilerden olduğu görülmektedir (Vandevivere *et al.* 1998; Eren and Pervin 2006).

Tekstil ülkemizde de önemli ve hızlı gelişen endüstrilerden birisidir. Tekstil endüstrisi üretimde çeşitli proseslere sahip olması nedeniyle çıkış suları, yüksek konsantrasyonda organik, inorganik kimyasalları, çözünmüş ve farklı yapılarda boyar maddeleri içerdiğinden renk, KOİ, TOK değerleri oldukça yüksektir (Xu Li *et al.* 2004; Hanay and Hasar 2007).

Tekstil endüstrisi atık suları yeteri kadar arıtılmadan deşarj edilmesi durumunda alıcı ortamda yüksek renk içeriğinden dolayı güneş ışınlarının su içerisine geçişini engelleyerek biyolojik yaşamı ciddi şekilde engellemektedir ve ortam reoksijenasyon kapasitesini düşürmektedir. Ayrıca tekstil atık sularında boyar maddelerin neden olduğu

renk gözle rahatlıkla görülmekte ve estetik açıdan da sorun oluşturmaktadır (Nassar and Magdy 1997; Nigam *et al.* 2000; Birgül 2006).

Yüksek miktarda renk ve toksik madde içeren tekstil atık suları uygun arıtma metotları ile arıtılmadan deşarj edilmesi önemli çevresel problemlere yol açmaktadır. Boyar madde içeren atık sularda organik madde gidermek için biyolojik arıtım prosesleri yaygın olarak kullanılsa da biyolojik olarak parçalanamayan organikler ve toksik maddeler içeren endüstriyel atık suların arıtımında ortaya çıkan sorunlar nedeniyle fazla tercih edilmezler. Dolayısıyla zor parçalanan organikler ve toksik maddeler, endüstriyel atık su arıtımında kimyasal ve fiziksel metotların biyolojik proseslere kıyasla daha çok tercih edilmesine yol açmıştır. (Chang *et al.* 2003; Hanay and Hasar 2007).

Biyolojik arıtılabilirliğinin zor olması ve toksik etkisinden dolayı endüstriyel atıksuların klasik yöntemlerle giderilmesi son derece zordur. Dolayısıyla son zamanlarda fiziksel, kimyasal yöntemlerin önemi artmıştır ve bu yönde yeni çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar daha önce kullanılmış teknolojik yöntemlerin daha verimli hale getirilmesi veya daha yeni teknolojilerle bu kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla yapılmaktadır.

Son zamanlarda kimyasal arıtım yöntemleri endüstriyel atıksularda ön arıtım veya arıtım kademelerinde kullanımı yaygınlaşmaktadır. Uygulanan kimyasal yöntemler içerisinde ileri arıtım yöntemleri daha çok önem kazanmıştır. Bu yöntemler içerisinde ozonlama, ozon-H₂O₂, ozon-UV, fenton, fotofenton ve TiO₂ fotokatalizi gibi heterojen ileri oksidasyon prosesleri olmakla beraber her bir prosesin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Perez *et al.* 2002).

Klasik yöntemlere nazaran ozonun kullanılması yeni bir teknoloji olmakla birlikte atık su ve içme suyu arıtımında kullanılmaya başladığından beri hem çeşitlilik hem de sayı bakımından kullanım alanı artış göstermiştir. Güçlü oksitleyicilerden olan ozon önceleri yalnızca dezenfeksiyon amaçlı kullanılırken şimdilerde biyolojik arıtım verimini artırması, yüksek renk giderim verimi sağlaması ve mevcut sistemlere kolayca eklenebilmesi gibi nedenlerden dolayı hakkında yapılan araştırmalar artmıştır. Ozonlama

prosesi atık su arıtımında, içme suyu arıtımda ve endüstriyel atık suların arıtımında kesikli veya sürekli olarak işletilmektedir. Ozonun temel alanlardaki kullanım amaçları ise;

- Renk giderimi
- Dezenfeksiyon
- Partikül madde giderimi
- Organik bileşiklerin oksidasyonu
- İnorganik bileşiklerin oksidasyonudur.

Ozon tek başına kullanılabildiği gibi Fe, UV ve H_2O_2 ile birlikte kullanılarak ileri oksidasyon proseslerinde yer alır. Ozonlama prosesi için kabarcıklı kolonlar, karıştırılmalı borular, plaka kolon, boru reaktörler, püskürtme kulesi, dolgulu kolon ve JLR incelenmiştir (Sevimli 2000; Cengiz 2011).

Ozon gazı çabuk bozunan kararsız bir yapıya sahip ve üretimi pahalıdır. Ozon kararsız yapısından dolayı üretildiği anda ve etkili bir biçimde kullanılmalıdır. Ozonlamada, üretilen gaz ozon, gaz fazdan sıvı faza transfer edilir. Ozonun kütle transfer hızı gaz sıvı ara yüzey alanına bağlıdır. Bu ara yüzeyin oluşmasındaki en büyük etken ise oluşan kabarcıkların boyutudur. Ozon gazının suya transferi konusunda, yeni tip reaktörler geliştirerek ya da eski tip reaktörleri modifiye ederek, daha iyi arıtım verimleri elde edebilmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların yapılmasının en büyük nedenlerinden birisi de ozon gazının maliyetinin yüksek olmasıdır.

Jet loop reaktörler, yüksek kütle transfer yeteneklerinden dolayı gaz-sıvı transferlerinde kullanılmaktadır. Jet loop reaktörlerin geliştirilmesi, ozon gazının kütle transferi ve tekstil endüstrisi boyar maddelerinin arıtımı konularında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazılarını şöyle özetlenebilir;

2017 yılında yapılan bir çalışmada jet loop reaktörde kütle transferinin gaz indüksiyon oranını belirlemek için tek fazlı CFC model enjektör ile değişken parametreler kullanılmıştır. Modelin deneysel verileri yeterince irdelendikten sonra bu verileri enjektör

geometrisinin değerlendirmek için kullanmışlardır. Çalışmada nozül çapı, karıştırma borusu uzunluğu, nozül çıkışı ile karıştırma borusu arası mesafe, vakum bölmesi geometrisi difüzör açısı gibi gaz-sıvı enjektörlerinin temel geometrik parametrelerinin gazların kütle transferine etkisini incelemişlerdir. Gaz transferine nozül-karıştırma borusu arası mesafe, vakum bölmesi geometrisi ve difüzör açısı gibi parametrelerin etkisinin zayıf olduğu veya belirli bir değer ve ötesinde maksimuma ulaştığını belirtmişlerdir. Ayrıca gazların kütle transferine karıştırma borusu uzunluğu ve nozül çapı gibi parametrelerinin karmaşık bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir (Sharma *et al.* 2017).

2017 yılında yapılan başka bir çalışmada düzlemsel düşen bir film reaktörde dalgalı-laminer akış rejimlerinde ozonun kütlesel transfer hızı belirlenmiş ve kesikli- sürekli proseslerde ozonun sıvı faza kütle transfer katsayısının tahmin edilmesi için deneysel modeller oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar, yüzeysel gaz hızını ve sıvı Reynold sayısının ($240 \geq Re_L \geq 60$) arttırılmasının hem kesikli hem de sürekli proseslerde ozonun kütle transfer katsayısını arttırdığını göstermiştir. Elde edilen bulgulara dayanarak kesikli-sürekli proseslerde kütle transfer katsayısını, Reynold sayısı ve yüzeysel gaz akış hızının bir fonksiyonu olarak tahmin edilmesi için model oluşturulmuştur. Deneysel olarak elde edilen kütle transfer katsayısının oluşturulan model sonucu hesaplanan kütle transfer katsayısına uygun olduğunu ifade edilmiştir (Mahyar *et al.* 2017)

2016 yılında yapılan çalışmada döner bir dolgulu yatak reaktörde demir ve persülfat iyonlarının varlığında ozonlama sonucu metil oranjin degradasyonu araştırılmıştır. Başlangıç pH, dönüş hızı, gaz akış oranı, ozon giriş konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin metil oranjin bozunma hızına etkisini incelenmiştir. Sonuç olarak dönüş hızı, gaz akış oranı ve ozon gaz giriş konsantrasyonundaki artışın metil oranjin bozunma hızını arttırdığını belirtilmiştir. 25°C ve başlangıç pH 4 değerinde maksimum bozunma hızını elde edilmiştir. Demir iyonları varlığında yapılan ozonlama işlemlerinde $O_3/Fe^{+2}/S_2O_2$ eklenen prosesin, O_3/Fe^{+2} eklenen prosese göre %10 daha yüksek KOİ ve MO giderimi sağlandığı tespit edilmiştir (Zeng *et al.* 2016).

Cengiz (2011) yapmış olduğu çalışmada jet loop reaktör ve kabarcıklı kolon reaktörün kütle transfer performanslarını kıyaslanmıştır. JLR'nin kabarcıklı kolona göre kütle transferinde 1,6-1,9 kat daha etkin olduğunu belirtmiştir. Ayrıca kabarcıklı kolonda 1,6-2,2 kg ozon/kWh ozon transferi gerçekleştirilirken JLR'de 3,0-3,5 kg ozon/kWh değerine ulaşılmıştır (Cengiz 2011).

2005 yılında yapılan çalışmada loop reaktörler ile kütle transferi üzerine araştırma yapılmış ve diğer reaktörlere göre yüksek sirkülasyon debilerine çıkıldığı, daha küçük kabarcık çaplarına ulaşıldığı, kütle transfer katsayılarının arttığı, homojen karışım sağladıkları gözlemlenmiştir. Kısacası loop reaktörlerin diğer reaktörlere göre daha yüksek performans sağladıkları anlaşılmıştır (Fadavi and Chisti 2005).

2000 yılında yapılan bir çalışmada ozonlama ile renk giderimini etkin bir şekilde gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Çalışmada metil oranj giderimine etki eden ana faktörler ve faktörler arası ikili etkileşimleri incelenmiştir. İncelenen deneysel faktörler pH, reaktör sıcaklığı, karıştırma hızı, metil oranj konsantrasyonu ve ozon gaz konsantrasyonudur. Metil oranjın giderimini en çok etkileyen faktörlerin ozon gaz konsantrasyonu ve metil oranj konsantrasyonu olduğunu ifade edilmiştir. İkili faktörler arasında en çok etkileşime sahip olan parametreler sıcaklık ve ozon gazı konsantrasyonu olduğu belirtilmiştir. Sıcaklığın 34°C değerinin üzerine çıkması ozonun çözünme oranını olumsuz etkileyeceğinden dolayı renk gideriminde olumsuz etkiye neden olduğu ifade edilmiştir. pH'nın 8'den 11'e çıkarılması ve karıştırma hızının 300'den 400 rpm'ye çıkarılması MO'nun renk giderimini önemsiz derecede etkilediği belirlenmiştir (Chen 2000).

Sonuç olarak jet loop reaktörler yüksek gaz-sıvı ara yüzey oluşturmalarından dolayı kütle transferini artırmaktadır. Ayrıca JLR mimari yapısında dolayı sisteme verilen gazları daha uzun süreli sistemde tutarak kütle transferi verimi olumlu yönde etkilemektedir. Bu durumun oluşması bize hem kütle transferinin daha yüksek seviyelere ulaşmasını hem de maliyetin daha aza indirgenmesini sağlamaktadır. Bu yeteneklerine rağmen JLR'lerin daha da performanslı hale getirilmesi için çabalar sürdürülmektedir. Emme tüpü kullanılması durumunda reaktör içerisindeki sıvının emme tüpü çevresinde sirküle

ettirilmesi bazen aşırı güç tüketimlerine neden olmaktadır. Ayrıca gaz debisi arttığında emme tüpünün çapına bağlı olarak sirkülasyon debisinin yetersizliğinden dolayı emme tüpü çevresinde yaratılan loop sekteye uğrayabilmektedir. Bu sorunların ortadan kaldırılması ve daha performanslı bir ozonlama reaktörü oluşturma çabaların bir parçası olarak bu çalışmada ise jet loop reaktör modifiye edilerek boru tipi jet reaktörü (BTJR) haline dönüştürülmüştür ve ozonlama çalışmalarında kullanılmıştır. Bu reaktörün emme tüplü ve püskürtme başlığının kullanıldığı sistemlere göre ozonlama prosesindeki avantaj ve dezavantajları gösterilmeye çalışılmıştır. Ayrıca BTJR’de tekstil boyar maddelerinden metil oranj ile sentetik olarak hazırlanan atık suyun ozonlanarak arıtılması da araştırılmıştır. Arıtım çalışmalarında renk, KOİ ve TOK giderim verimleri ölçülerek BTJR’ün arıtım performansı ortaya konulmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil Endüstrisi

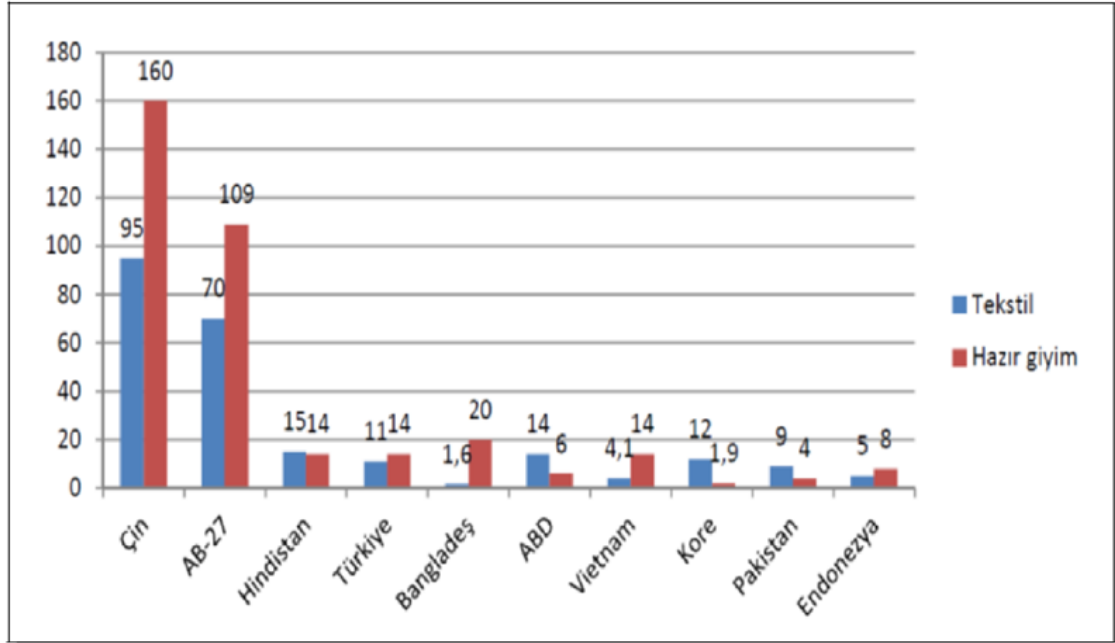
Tekstil endüstrisi; sentetik, pamuk, yün ve örme kumaşların imalatında kullanılan liflerden, herhangi bir tekstil ürünü veya kumaş üreten endüstri dalı olarak tanımlanabilir (Birgöl 2006).

Çeşitli ham maddelerin kullanılmasıyla tekstil ürünleri üretilen tesisleri kapsayan endüstri dalı olarak da nitelendirilmektedir. Tekstil endüstrisinde doğal elyafın temizlenmesinden iplik haline getirilmesine kadar ki prosesler yer alır. Cırcırlama, kimyasal elyafın üretimi ve giyim sanayi ise tekstil endüstrisi dışında kalmaktadır. Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler; sentetik ve doğal ipliklerin hazırlanması ve örme, dokuma veya başka yöntemler aracılığıyla örgü kumaş, dokunmuş kumaş, halı gibi tekstil ürünlerinin üretilmesi ayrıca iplik, elyaf, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa baskı, boya ve apre gibi terbiye süreçlerinin uygulanmasını içermektedir (Tünay 1996; Büyükdere 2008).

2.2. Tekstil Endüstrisinin Türkiye ve Dünyadaki Yeri

Hazır giyim ve tekstil sanayi, ülkelerin ekonomik olarak kalkınma süreçlerinde önemli rolü olan sanayi dallarından birsidir. 18.yy’ da gelişmiş ülkelerin ekonomik atılım ve sanayileşme sürecine büyük katkı sağlayan hazır giyim ve tekstil sanayi, günümüzdeyse gelişmekte olan ülkelerin ekonomilerinde benzer rol oynamaktadır. 1980’lerden sonra küreselleşme eğilimi hız kazanmış, hazır giyim ve tekstil sanayisinde ticaret akışını hızlandırmıştır. Son 30 yıl içerisinde bu sektörün yaklaşık olarak toplam kapasitesinin %50’si gelişmiş ülkelere kaymıştır. Bu sebepten dolayı günümüzde hazır giyim ve tekstil sanayi küreselleşmiş endüstrilerden birisi olarak bilinmektedir (Aydoğdu 2012; Ekti 2013; Şahin 2015). Hazır giyim ve tekstil sektörünü günümüzde iş gücü maliyetleri şekillendirmekte ve dünya genelinde gelişmekte olan ülkelerin ekonomilerinde önemli bir paya sahiptir. Çin, Hindistan, Bangladeş,

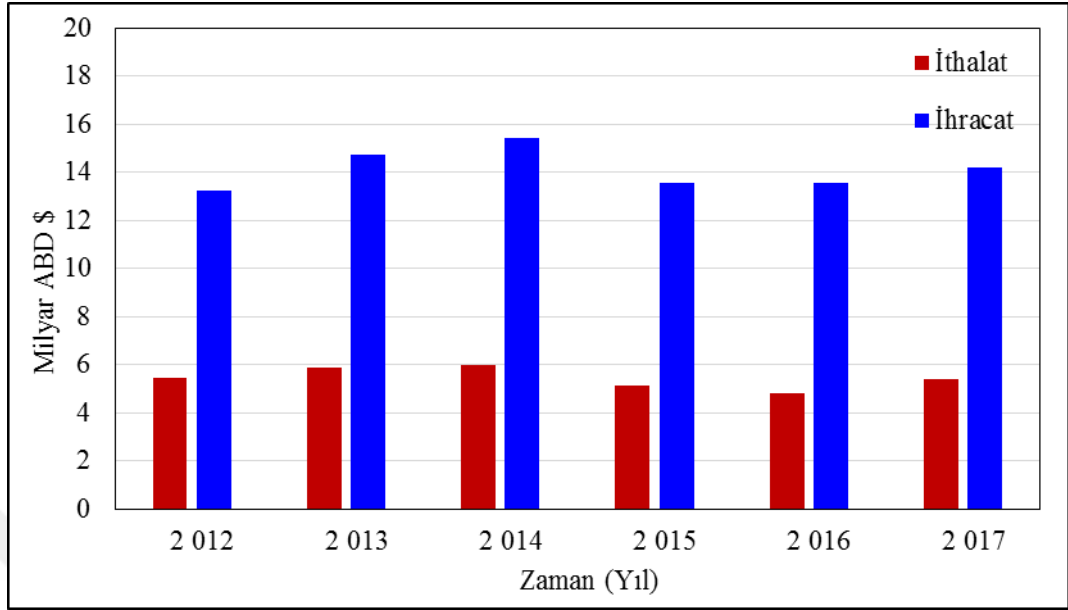
Endonezya, Hong Kong gibi iş gücü maliyeti düşük olan ülkeler üretimde ilk sırada yer almaktadır.



Şekil 2.1. Dünya tekstil ve hazır giyim sanayi ithalat-ihracat oranları (milyar ABD doları)

Hazır giyim ve tekstil sektörü, ihracattaki payı, üretim sürecinde oluşturduğu katma değer ve sağlamış olduğu istihdam sebebiyle ekonomik kalkınma süreçlerinde önemli rol oynamaktadır. Bu sebeple tekstil sektörü ülkelerin kolaylıkla vazgeçemediği sektörlerden birisidir.

Gelişmekte olan ülkelerin kalkınmalarında motor güç olarak tanımlanan hazır giyim ve tekstil sektörünün dünya ihracat pazarındaki en büyük payı Çin'e aittir. 1990'lerden itibaren dünyada yaşanan hızlı ekonomik dönüşüm sürecinde rekabet kavramı önem kazanmıştır. Bu durum hazır giyim ve tekstil sanayisinde daha çetin rekabet ortamı oluşturmuştur (Şahin 2015).



Şekil 2.2. Türkiye'nin tekstil sanayi ithalat-ihracat oranları (TÜİK 2017)

Türkiye hazır giyim ve tekstil sektöründe rekabetçi özelliğini devam ettirse de özellikle bazı ülkelerin rekabette daha avantajlı olması karşısında dünya ihracat pazar payını 2005 yılından itibaren kaybetmeye başlamıştır (Şahin 2015).

2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması ve Atık Su Özellikleri

Tekstil endüstrisi kullanılan elyaf cinsine göre sentetik, yünlü ve pamuklu olmak üzere üç gruba ayrılır.

2.3.1. Pamuklu tekstil endüstrisi

Pamuk elyafı, dokumaya hazırlık, iplik yapımı ve ürünlerin terbiyesi olmak üzere üç aşamada işlenir.

İplik yapımı işlemleri, tarama, açma-temizleme, eğirme, bobinleme ve çekme gibi mekanik kuru işlemleri kapsamaktadır.

Dokumaya hazırlık işlemleri, çile hazırlanması, bobin, tahar, çözgüler, dokuma ve haşıllama gibi kuru işlemleri kapsar.

Terbiye işlemleri, yıkama, haşıl sökme, merserizasyon, pişirme, kasar, apre ve boyama gibi su kullanımını gerektiren yaş işlemleri kapsar. Boyamada kükürtlü indigo, direk, reaktif ve naftol gibi boya türleri kullanılmaktadır (Tünay 1996; Büyükdere 2008).

2.3.2. Yünlü tekstil endüstrisi

Hayvansal lifler arasında en bilinen ve en eski tür yündür. Koyun postundan elde edilir. İçeriğinde hayvanların büyümesinde etkili olan lifleri koruyan yün yağı, yapağı yağı, nebati hav ve yüksek oranda çimen bulundurmaktadır. Çoğunlukla yün yaklaşık %70 yabancı madde, %30 lif içerir. Yabancı maddelerinde yaklaşık %45'ini yağ oluşturur. Pamuklu tekstil işlemleriyle aynı aşamaları içeren yünlü tekstil işlemlerinin tek farkı yünün(yapağı) yıkanmasıdır. Yapağı yıkama işlemi çok kirli ve yağlı atıksu oluşturur. Bu nedenle ayrı bir alt kategoriye sahiptir. Boyama işleminde kullanılan başlıca boyalar mordant, asit ve metalize gibi boyalardır ve daha sonra kimyasal madde veya sıcak su ile fiksaj yapılır (Tünay 1996; Büyükdere 2008).

2.3.3. Sentetik tekstil endüstrisi

Sentetik elyaf iki şekilde işlenmektedir. Sürekli iplik şeklinde olan elyaf %100 sentetik ürünlerin üretimde ve tel şeklindeki elyaf ise sentetik elyaf karışımı veya doğal ve sentetik elyaf karışımının üretiminde kullanılmaktadır. Sentetik polimerlerden üretilen kimyasal elyafların en önemlileri poliklorür, polipropilen, poliamit, polyester ve polietilendir. Organik ve selülozik polimerlerin elyafları yün ve pamuklara karıştırılarak ya da tek başlarında haşıl sökme, iplik hazırlama, apre ve boyama işlemlerinde geçerler. Boyamada dispers, bazik, naftol ve asit gibi boyalar kullanılır. İpek üretimi, ipek üretiminde iplik çekimi, boyama, liflerin terbiyesi, ağartma ve yıkama işlemlerini ve halı üretiminde taban kaplama ve lataks işlemlerini içerir. Dokusuz yüzeyli ve keçeleştirilmiş kumaş

üretimindeyse boyama, yıkama, keçeleştirme vb. işlemleri kapsar (Tünay 1996; Büyükdere 2008).

2.4. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Çizelge 2.1. Farklı tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atık su karakterizasyonu (Bisschops and Spanjers 2003; Sesler 2014)

Parametre	Elyaf Türü	Haşıl Sökme	Yıkama	Ağartma	Boyama	Baskı
KOİ (mg/L)	Yün	-	5000-90000	-	7920	-
	Pamuk	950-20000	8000	288-13500	1115-4585	-
	Sentetik	-	-	-	620	1515
BOİs (mg/L)	Yün	-	2270-60000	400	400-2000	-
	Pamuk	-	100-2900	90-1700	970-1460	-
	Sentetik	-	500-2800	-	530	590
Renk (ADMI)	Yün	-	2000	-	2225	-
	Pamuk	64-1900	694	153	1450-4750	-
	Sentetik	-	-	-	1750	-
Toplam Katı (mg/L)	Yün	-	28900-49300	910	-	-
	Pamuk	-	-	2300-14400	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	150-250
Toplam Askıdaki Katı (mg/L)	Yün	-	1000-26200	900	-	-
	Pamuk	18-800	184-17400	130-25000	120-190	-
	Sentetik	-	600-3300	-	140	-
Toplam Çözülmüş Katı (mg/L)	Yün	-	-	-	-	-
	Pamuk	530-6900	-	4760-19500	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	-
Çözülmüş Organik Karbon (mg/L)	Yün	-	5800	-	-	-
	Pamuk	250-2750	-	320	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	-
Toplam Kjeldahl Azotu (mg/L)	Pamuk	70	-	40	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	164
	Sentetik	-	-	-	-	-
Amonyum Azotu (mg/L)	Yün	-	604	-	-	-
	Pamuk	4-10	-	8-19	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	129
Fosfat (mg/L)	Yün	-	89	-	-	-
Sülfür (mg/L)	Yün	-	0-2	-	-	-
	Pamuk	-	-	-	325-900	-
	Sentetik	-	-	-	-	-
Sülfat (mg/L)	Pamuk	-	-	-	1750-2690	-
Klorür (mg/L)	Genel Elyaf	-	-	90-100	26000	-
Yağ-Gres (mg/L)	Yün	-	580-55000	-	-	-
Cr ²⁺ (mg/L)	Yün	-	50	-	-	-
pH	Yün	-	7,6-10,4	6	4,6-8	-
	Pamuk	8,8-9,2	7,2-13	6,5-13,5	9,2-10,1	-
	Sentetik	-	8-10	-	11,7	-
Su Tüketimi (L.kg ⁻¹ elyaf)	Yün	-	4-77,5	-	40-150	280-520
	Pamuk	-	2,5-43	30-50	38-143	-
	Sentetik	-	17-67	-	38-143	-

2.4.1. Haşılama

Haşılama tek katlı çözgü ipliklerinin dokuma anında etkilenecekleri mekanik etkenlere karşı dokuma öncesinden hazırlanması işlemlerini içerir. Bu işlem dokuma esnasında oluşacak gerilmeler ve sürtünmeler nedeniyle meydana gelecek kopmaları minimize etmek için yapılmaktadır. Haşılama işleminde ipliklerin lif uçlarının yapıştırılmasıyla mukavemet arttırılmakta ve kayganlık sağlanarak sürtünmeler azaltılmaktadır. Bu işlemlerde yumuşatıcı-yağlayıcı, yapıştırıcı ve yardımcı maddeler olmak üzere farklı özellikte temel üç kimyasal grup kullanılmaktadır. Bu kimyasal maddeler doğal ve yapay kaynaklı olabilmektedir. Doğal kaynaklı haşıl maddeleri selüloz türevleri, nişasta ve türevleri, protein esaslı maddelerdir. Yapay olanlar ise karboksimetil selüloz (CMC), polivinilalkoller (PVA), polisilikasit, poliakrilatlar, etil asetat, vinil asetat, kronik asit ve stiren melaik asitkopolimerleri örnek gösterilebilir. Haşılama prosesi çıkış atıksuyunun kirlenmesinin en büyük nedeni bu maddelerdir. Bu proseste kullanılan CMC ve PVA gibi yapay maddeler biyolojik parçalanmaya karşı dirençlidirler. Bu işlem atıksuları düşük hacimlidir. Fakat yüksek konsantrasyonda BOİ, KOİ ve AKM'ye sahiptir (Cırık 2010; Sarayu and Sandhya 2012; Yurtsever 2016).

2.4.2. Yıkama ve haşıl giderme

Bu proses elyaf üzerindeki kimyasal maddelerin, tozların bir ön yıkamayla giderildiği ve bazı yardımcı kimyasal maddelerin bertaraf edildiği haşıl sökme basamağını içerir (Gökkuş 2006). Haşıl sökme prosesi sonucunda çözünmüş ve askıda katı maddeler, yağ ve gres atık suya karışır. Bu işlem atıkları kumaş üretimde oluşan toplam atıkları yaklaşık %50'sini oluşturur. Haşılama işleminde kullanılan polivinilalkol gibi maddelerin atık suda biyolojik olarak parçalanmaları çok yavaştır ayrıca KOİ'nin önemli bir kısmını oluştururlar. Pamuktan haşıl sökme işlemi sonucu oluşan atık sular, çıkış atık suyu KOİ'sinin yaklaşık %70'ini içerebilmektedirler (Partal 2014).

2.4.3. Ağartma

Ağartma genellikle hidrojen peroksit (H_2O_2) ile yapılır. Yıkama ve haşıl sökme işlemleriyle giderilemeyen ve renk oluşumuna neden olan maddeleri gidermek için ağartma işlemi uygulanır. Doğal renklendiricileri gidermek için ağartma işleminde sodyumklorür, hidrojenperoksit ve sodyumhipoklorit gibi kimyasallar kullanılır. Bu kimyasallardan hidrojen peroksit özellikle pamuklu kumaşları ağartma işleminde kullanılır. Peroksit oksijen ve suya ayrışır ve çözünmemiş katı parçacıklar veya artıklar bırakır (Gökkuş 2006; Partal 2014).

2.4.4. Merserizasyon

Tekstil endüstrisinde kullanılan malzemelerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla kumaş veya pamuklu ipliklerin işlenmesi işlemidir. Bu işlem esnasında pamuklu iplik $15^{\circ}C$ 'de sodyum hidroksit ($NaOH$) çözeltisine batırılır ve daha sonra alkalinitesini giderebilmek amacıyla çalkalanır. Kumaş bu proste yıkanır ve hidroklorikasit (HCl) ya da sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak nötralize edilir. Bu sayede çıkışta aşırı su deşarjı önlenir. Merserizasyon işlemi maddelere parlaklık kazandırmak amacıyla yapılır (Pekel 2009; Bahadır 2012).

2.4.5. Boyama

Boyama ipliğe ve kumaşa renk vermek için kullanılan prodestir. Boyama işleminin birçok uygulama yolu vardır. Bu işlem çeşitli boya türleri ve yardımcı kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilir. Boyama çoğunlukla sıcak boya çözeltileri kullanılarak yapılır. Boyama prosesini takip eden işlemlerde bazı boyar maddeler boya çözeltisinde kalarak çıkış suyunda yer almaktadır. Bu işlemlerde kullanılan boyalar %40 gibi yüksek oranlarda boyanacak ürüne geçmeyebilir. Ancak bu oran dikkatli uygulama ve çeşitli denemelerle %5 seviyelerine çekilebilir. Bu sayede boyama işleminin çevresel etkisi ve maliyeti azaltılabilir (Birgül 2006; Bahadır 2012). Ayrıca boyama işlemlerinde liflerin üzerinde boyar maddelerin tutunmasını arttırmak amacıyla tuzlar, metaller, sülfür, sülfid,

formaldehit ve yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu maddelerin kullanılmasıyla temel kirlilik yaratan kimyasallarda boyama sularına eklenmiş olur. Boyamada kullanılan boyaların azotperosit, ozon, klor ve ışık hidrolizine karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Bu proses sonrası genellikle düşük organik madde ve yüksek renk içeren atık sular oluşmaktadır. Ayrıca bu proseste su tüketimi çok fazladır (Kocaer and Alkan 2002). Kullanılan boyar maddeler ve bazı kimyasalların biyolojik olarak ayrışabilirliği düşük olmasından dolayı boyama işlemlerinde oluşan atık suların biyolojik arıtımı zordur.

Çizelge 2.2. Boyama prosesinde en sık kullanılan kimyasal maddele (Sesler 2014)

Kimyasal madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum Klorür, Sodyum Sülfat, Sodyum Nitrat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize etmek
Asitler	Asetik Asit, Sülfürik Asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum Karbonat, Sodyum Hidroksit	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks Yapıcılar	Etilen Diamin Tetra Asetikasit (EDTA)	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers Edici/Düzenleştirici ve Yüzey Aktif Maddeler	Anyonik, Katyonik ve Noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside Edici Maddeler	Hidrojen Peroksit, Sodyum Nitrat	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici Maddeler	Sodyum Hidrosülfid, Sodyum Sülfid	Boyaları çözünabilir yapma, reaksiyona girmemiş boyaları uzaklaştırma
Taşıyıcılar	Fenil Fenoller, Klorlu Benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

2.4.6. Baskı

Baskı ve boyama proseslerinde kullanılan materyaller aynıdır. Aradaki tek fark baskı işleminde elyafın yalnızca belli bölgelerinin boyanmasıdır. Bu işlem sonrası açığa çıkan atık su renklidir ve içeriğinde boyar madde, inceltici, solvent, sürfaktan ve üre gibi çeşitli kimyasal maddeleri içermektedir. Ürenin kullanılmasındaki amaç viskoz iplik ve pamuğun baskı işlemlerinde çözünürlüğü düşük olan boyar maddelerin çözünürlüklerini arttırmak ve elyafa tutunmalarını sağlamaktır. Bu işlem sonrası oluşan atık su çıkış atık suyunun azot, renk ve KOİ değerlerini arttırıcı özellik taşımaktadır (Sesler 2014).

2.4.7. Apreleme

Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişime uğrayan kumaşların işlenmesine apreleme denir. Aprele işlemlerinin diğer bir adı da bitim işlemleridir. Bu işlem sayesinde görünüş, sağlamlık, pürüzsüzlük, parlaklık ve yumuşaklık gibi özellikler ürüne kazandırılır. Apreleme işleminde kullanılan maddeler dekstrin kolası ve nişasta(kola), sentetik ve doğal balmumu, amonyum, sentetik reçinelerdir. Yumuşatıcı maddeler, çinko klorit gibi çeşitli kimyasal maddelerdir. Bu kimyasal maddelerin kullanımı ile su geçirmeme, küflenmeme, yanmama ve aşınma kalitesinin daha iyi olması gibi özellikler kazandırılır (Pekel 2009; Bahadır 2012).

2.5. Tekstil Endüstri Atık Su Karakteristiği

Tekstil endüstrisi kaynaklı atık sular yüksek konsantrasyonda inorganik ve organik kimyasal maddeler içerirler. Ayrıca kalıntı KOİ ve oldukça kuvvetli renk ile karakterize edilirler. Tekstil endüstrisinde haşıl sökme, ağartma, pişirme, nötralizasyon, boyama, yıkama ve baskı işlemlerinde bolca su kullanılmaktadır. Dolayısıyla oluşan atık su yüksek debi değerlerine ulaşabilmektedir. Tekstil sektörü atık suları içerdikleri çeşitli kimyasal madde ve özellikle boyar maddelerden dolayı arıtımı zor olan endüstriyel atık sulardandır. Yüksek pH' ya sahip, 60-70°C sıcaklıkta olan, değişik organik madde, çözünmüş tuzlar, renk, ağır metal, bulanıklık ve çözünmüş katı parçacıklar içeren tekstil endüstrisi atık suları için birinci derece arıtım gerekmektedir. Boyama işlemleri yapılırken kumaşın ve boyar maddenin türüne ve özelliklerine göre çeşitli yardımcı kimyasal maddelerin ilave edilmesi tekstil endüstrisi atık sularının arıtımını daha da güçleştirmektedir. Çeşitlilik gösteren bu kimyasal maddeler genellikle birden fazla çift bağ, aromatik halka ve değişik fonksiyonel grup taşımalarından dolayı biyolojik olarak parçalanmaları zor, kalıcı, dayanıklı ve çoğu zehirlidir (Bahadır 2012).

Atıksu Karakteristiği	Proses	Kirleticiler
Yüksek BOİ, Orta KOİ	Haşılama	İplik Atıkları, Artık Nişasta, Bazlı Parçalar
BOİ(%34-50), Yüksek KOİ, Sıcaklık(70-80 °C)	Haşıl Sökme	Enzimler, Nişasta, Amonyak
Yağ Asitleri pH, ve BOİ(%30), Sıcaklık (70-80 °C)	Piştirme	Dezenfektanlar, İnsektisit artıklar, NaOH, Sürfektanlar, Sabunlar
Yüksek pH, TDS	Beyazlatma	Hidrojen Peroksit, AOX, NaOCl, Organikler
Yüksek BOİ, pH ve AKM	Merserizasyon	NaOH
Yüksek Toksikite, Çözünmüş Madde, pH ve BOİ(%6)	Boyama	Renk, Metaller, Sülfid, Tuzlar, Asidite/Alkalinite, Formaldehit
Yüksek Toksikite, BOİ, KOİ, pH, Çözünmüş Katılar ve Güçlü Renk	Baskı	Üre, Çözücüler, Metaller
Düşük Alkalinite, BOİ ve Yüksek Toksikite	Terbiye	Klorlanmış Bileşikler, Reçineler, Çözücüler, Yumusatıcılar. Asetat

Şekil 2.3. Tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirletici bileşenleri (Bahadır 2012; Verma *et al.* 2012).

Tekstil endüstrisi atıksularında kirliliğe neden olan üretim proseslerini 4 ana grupta toplayabiliriz (Birgül 2006).

- Ham materyaldeki safsızlıkların giderilmesi işlemi
- Renklendirme işlemleri
- Yanmazlık, buruşmazlık gibi özelliklerin kazandırıldığı işlemler
- Fiziksel veya kimyasal özelliklerin değiştirildiği işlemler.

Tekstil sanayi atık sularının karakteristik özelliklerinin tahmin edilmesi ve arıtım teknolojilerinin belirlenmesini üretim aşamalarının çokluğu ve ham madde çeşitliliği zorlaştırmaktadır (Bahadır 2012).

Tekstil endüstrisi atık sularının temel kirletici parametrelerini fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç grupta toplayabiliriz. (Gökkuş 2006; Partal 2014)

1- Fiziksel parametreler

Çözünmemiş bileşikler, koku, köpük, sıcaklık, radyoaktivite, renk, korozyon, çözünmüş oksijendir.

2- Kimyasal parametreler

Organik ve inorganik bileşikler, alkalilik ve asidite, toplam organik karbon, pH, klor iyonu, KOİ, klor ihtiyacı, toplam çözünmüş tuzlar, sertlik (kalsiyum ve magnezyum), fenol, hidrokarbonlar, yağlar ve spesifik iyonlardır (As, Ba, F, Cd, CN, Sn, Pb, Ag, Cr).

3- Biyolojik parametreler

BOİ, kimyasal zehirlilik ve patojenik bakteriler şeklinde özetlenebilir (Gökkuş 2006; Bahadır 2012).

Çizelge 2.3. Tekstil endüstrisi atık sularında bulunan kimyasallar (Sevimli 2000; Bahadır 2012)

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

2.6. Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Sınıflandırılması ve Özellikleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler çeşitlilik göstermektedir. Bu boyar maddeler tekstil endüstrisinde önemli bir yere sahiptir ve çevresel açıdan ciddi problemler yaratırlar. Dünya genelinde üretilen boya çeşitleri ve miktarı tam olarak bilinmese de yüz binden fazla çeşit ve yaklaşık olarak 7.10^5 ton boyar maddenin üretildiği bilinmektedir (Esther *et al.* 2004; Papić *et al.* 2004; Birgül 2006).

2.6.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

2.6.1.a. Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde moleküllerinde tuz oluşturan gruplar vardır. Boyar madde üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri iyonik grup içermiyorsa suda çözünmesini sağlayacak grup boyar madde molekülüne eklenebilir. Fakat boyar madde üretiminde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesi tercih edilmektedir. Suda çözünen boyar maddeler iyonik grup(tuz içeren grup) karakterine göre üç başlık altında toplanır.

1. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler

Boyar maddelerde çözünebilen grup olarak çoğunlukla sülfonik (SO_3^-), az da olsa karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum (Na) tuzlarını (SO_3Na), ($-\text{COONa}$) içerirler. Anyonik boyalar renk anyonunun mezomerisinden kaynaklanmaktadır. Bu boyalara örnek olarak asit ve direkt boyar maddeler gösterilebilir.

2. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler

Bu boyar maddelerde molekülün çözünürlüğünü sağlayan bazik bir grup ($-\text{NH}_2$ gibi), asitlerle tuz oluşturur. Katyonik boyar madde yapımında genellikle kuvvetli organik asit kullanılır.

3. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Bu boyar madde moleküllerinde hem bazik hem de asidik gruplar bulunmaktadır.

Bu gruplar boyar maddede iç tuz oluşumuna neden olurlar. Boyama yapılırken nötral veya bazik ortamda anyonik boyar madde gibi davranırlar (Bahadır 2012).

2.6.1.b. Suda çözünemeyen boyar maddeler

Suda çözünmeyen boyar maddeler çeşitli gruplara ayrılmaktadır.

1. Substratta çözünen boyar maddeler

Boyama yapılırken su içerisinde çok ince süspansiyon halinde dağıtılarak uygulanırlar. Özellikle sentetik elyaflara uygulanan dispers boyar maddeler örnek gösterilebilir.

2. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Bu boyar maddeler tüm organik çözücülerde çözünürler. Bunlara solvent boyar maddeleri de denilmektedir. Lak halinde veya spreyleme yöntemiyle uygulanabilirler.

3. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

Çeşitli indirgen maddeler sayesinde suda çözünür hale getirilerek elyafa uygulanırlar. Elyafa uygulandıktan sonra tekrar yükseltgenerek su içerisinde çözünmez hale getirilirler. Vat ve kükürt boyar maddeleri bu sınıf boyar maddelerdendir.

4. Polikondensasyon boyar maddeler

Bu tür boyar maddeler özellikle son yıllarda geliştirilen boyar madde türlerindendir. Bu boyalar elyafa uygulanırken veya uygulandıktan sonra kendi aralarında veya başka moleküllerle birleşerek daha büyük moleküller oluştururlar.

5. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler

Elyaf içerisinde iki ayrı bileşenin kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan boyar maddelerdir. Bu boyalar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Ftalosiyanınlar ve azoik boyar maddeler bu tür boyar maddelerdir.

6. Pigmentler

Elyaf ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan, boyar maddelerden farklı yapıya sahip bileşiklerdir. Bunlar süspansiyonlar halinde kuruyan reçineler ve yağlar içinde uygulanırlar (Bahadır 2012)

2.6.2. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

2.6.2.a. Bazik (Katyonik) boyar maddeler

Katyonik boyar maddelerdir. Renksiz bir anyon ile renkli bir katyondan oluşurlar. Bu boyar maddeler pozitif (+) yüklüdürler. Pozitif yüklü olmasının sebebi boyar maddede kuarternar amonyum grubunun olmasıdır. Azot (N) ve kükürt (S) atomları pozitif yük taşıyıcısı olarak boyar maddenin yapısından bulunur. Bazik boyar maddeler yapılarından dolayı anyonik grup içeren liflerle çok iyi bağlanmaktadır (Erkut 2008; Şahin and Türkoğlu 2014)

Katyonik boyar maddeler sularda yüksek toksik etkiye sahiptirler. Fakat gerekli şartlar sağlandığında bu boyalar %100'e yakın oranlarda boyanacak malzemeye geçer ve suya karışmaz (Sevimli 2000; Bahadır 2012).

2.6.2.b. Asit boyar maddeler

Asit boyar maddeleri boya indeksinin en büyük sınıfını oluşturmaktadır. Yaklaşık olarak 2300 farklı asit boyar madde tespit edilmiştir. Tespit edilen bu miktarın %40'lık kısmı günümüzde tekstil ve diğer sanayi alanlarında boyamada kullanılmaktadır. Asit boyar maddeler anyonik yapıdadır. Yün, poliamid, ipek gibi azot (N) içeren elyafları boyama da kullanılmaktadır. Asit boyalar azo (sarı ve kırmızı ya da metal kompleks azo boya olması halinde geniş renk aralığı), antrokinon veya triarylmetan (mavi ve yeşil) boya bileşenlerinden oluşur. Bu boyaların asit boya olarak adlandırılması moleküler yapıdan ziyade boya banyolarının pH seviyesinden kaynaklanmaktadır (Zee 2002; Partal 2014).

2.6.2.c. Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeleri çoğunlukla sülfonik asitlerin az da olsa karboksilik asitlerin sodyum tuzlarından oluşmaktadırlar. Yani renkli kısmı anyonlar oluşturur. Bunların çoğu yapı bakımından azo boya maddeleri olarak sınıflandırılmaktadır. Direkt boyar maddeleri ucuz oluşları, boyama esnasında elyafı yıpratmamaları ve uygulanmalarının kolay olması gibi sebeplerden dolayı tercih edilmektedirler. En çok selülozik elyafların boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise deri, ipek, naylon ve kâğıt boyamada kullanılmaktadır (Dikmen 1998; Birgül 2006; Delikanlı 2013).

2.6.2.d. Mordan boyar maddeler

Mordan boyar maddeleri bazik veya asidik fonksiyonel grup içerirler. Hayvansal ve bitkisel elyaflarla kararsız bileşikler oluştururlar. Boyama işleminden önce mordanlama yapılır ve Fe, Sn, Cr, Al tuzları mordan olarak kullanılırlar. Krom bileşiklerinin katılmasıyla boyama gerçekleştirilir. Selülozik elyaf, naylon, ipek ve özellikle yün boyamada kullanılırlar. Bu boyar maddeler renk çeşitliliği sağlamak için demir, krom, bakır, kobalt veya nikel tuzlarını bağlayıcı grup içerirler (Sevimli 2000).

2.6.2.e. Reaktif boyar maddeler

1956 yılında bulunmuş yeni nesil boyar maddelerdir. Bu boyaların çoğunluğu yapısında azo grup içerir. Basit ve küçük molekül yapıları vardır. Reaktif boyar maddeler elyafların fonksiyonel gruplarıyla gerçek bağ oluşturan reaktif gruplar içerirler. Bu reaktif gruplar molekülün renkli kısmına bağlanır. Bu boyar maddeler uygun koşullar altında liflerle kovalent bağ oluşturan tek boyar madde türüdür. Son yıllarda geliştirilen reaktif boyar maddeleri özellikle selülozik elyafların boyama ve baskı işlemlerinde kullanılırlar. Ayrıca ipek, poliamid ve yünlerin boyanmasında da kullanılmaktadırlar. Bu boyalar oluşturdıkları kovalent bağ sayesinde elyaflara çok iyi tutunurlar. Reaktif boyar maddelerin ortak özellikleri, boyarmaddenin çözünmesini sağlayan grup içermesi ve kromofor grup yanında reaktif grup bulundurmalarıdır (Mercimek and Karadeniz 2007; Erkut 2008; Partal 2014; Şahin and Türkoğlu 2014).

2.6.2.f. Küpe (Vat) boyar maddeler

Küpe boyar maddeleri moleküllerinde en az iki oksijen atomu (O) bulundururlar. İri veya çok ince toz halinde olabilirler. Bu boyar maddeler suda çözünmezler ancak sodyum hidrosülfid veya sodyum hidroksit gibi indirgenlerin etkisiyle suda çözünen leuko bileşiklerini oluştururlar. Genellikle selülozik kısmen de olsa protein elyafların boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sürtünmeye, yıkamaya ve ışığa karşı mukavemetleri yüksektir (Pekel 2009; Bahadır 2012).

2.6.2.g. Dispers boyar maddeler

Dispers boyar maddeleri 1934 yılına kadar selüloz asetat boyar maddeleri olarak bilinmekteydi. Günümüzde bu boyar maddeler suda çözünürlüğü çok az hidrofobik elyaflara sulu süspansiyon halinde uygulanan boyar madde olarak tanımlanmaktadır (Zollinger 1991). Bu boyar maddelerle boyama yapılırken boya hidrofobik elyafa dispersiyon ortamında difüzyon yolu ile taşınmaktadır. Boyar maddenin elyafların içinde çözünmesiyle boyama işlemi gerçekleşir. Dispers boyar maddeler genellikle polyester

elyafın boyanmasında bunun yanı sıra akrilik ve poliamik elyafların boyanmasında da kullanılmaktadır (Kurbanova *et al.* 1998; Şahin and Türkoğlu 2014).

2.6.2.h. Kükürt (Sülfür) boyar maddeler

Sülfür boyalar amino ve nitro grupları içeren amino bileşiklerinin sodyum sülfid veya sülfür ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyon vermesi sonucu oluşur. Özellikle pamuğun boyanmasında kullanılırlar ve renk indeksinde önemli bir yere sahiptir (Sevimli 2000).

2.6.2.i. Metal kompleks boyar maddeler

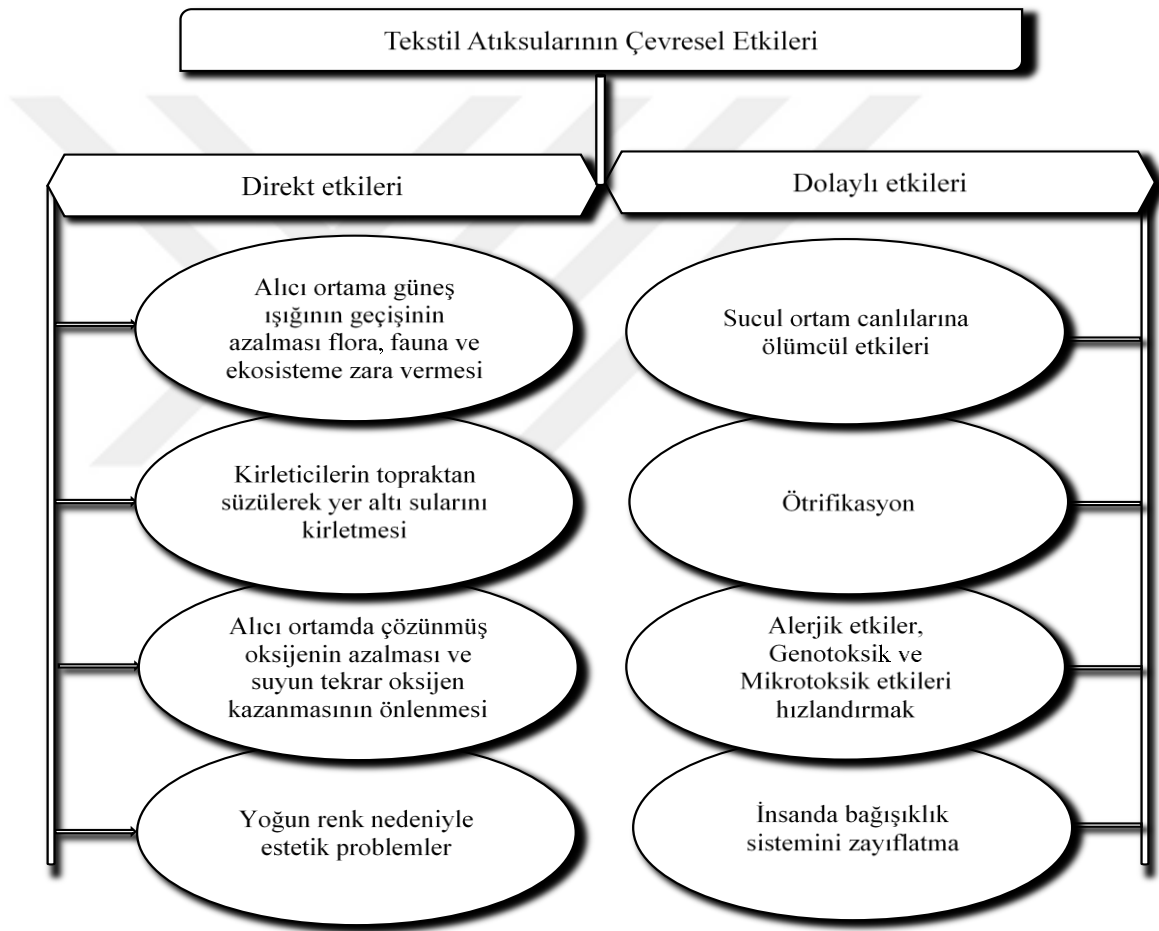
Bu boyar maddelerin çoğu reaktif ve asit boyar madde grupları içinde de yer alabilir. Metal kompleks boyar maddeleri boya indeksinde ayrı bir kategoriye sahip değildir. Bunlar metal atomlarının (bakır, nikel, krom, kobalt gibi) güçlü kompleksleridir ve genellikle azo bileşen içerirler. Boya indeksindeki azo boyaların neredeyse 1/6'sı metal kompleks boyar maddelerdendir (Zee 2002; Partal 2014).

2.6.2.i. Azoik (Naftol) boyar maddeler

Naftol boyar maddeler olarakta bilinmektedirler. Suda çözünmezler selülozik elyaf (özellikle pamuk), selüloz asetat, rayon, jüt, kendir, keten ve az da olsa polyesterlerin boyanmasında kullanılmaktadırlar. Bu boyalar iki farklı kimyasal reaktif bileşikten oluşurlar. Bu reaktif bileşiklerin kumaşa iki kademede uygulanması sonucu meydana gelen reaksiyonla renkli azo kromoforu oluşur. Yani azoik boyalar boyama esnasında elyafın içinde oluşmaktadır. Bu boyar maddeler parlak ve oranj, maron (kestane rengi), koyu yeşil, kırmızı, kahverengi, siyah ve deniz mavisi renklerini oluştururlar (Sevimli 2000).

2.7. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Çevresel Etkileri

Renk, tekstil endüstrisi atık sularında bulunan karakteristik kirleticilerden birisidir. Renkli atık sular güneş ışınlarını geçirmeyerek fotosenteze olumsuz etki eder ve sulardaki çözülmüş oksijen oranının düşmesine sebep olur. Yani renkli atık suların çevreye deşarjı sonucu ekolojik denge bozulur.



Şekil 2.4. Tekstil atıksularının çevresel etkileri (Verma *et al.* 2012; Partal 2014)

Ayrıca tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler toksik ve kanserojen özellik taşımaktadırlar. Bu maddeler su ortamında bazı organizmalarda birikerek onların yaşamlarını olumsuz etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı tekstil endüstrisi atık sularından boyar madde giderimini sağlayacak arıtım proseslerinin önemi artmaktadır.

Fakat boyar maddelerin sentetik kökenli ve kompleks kimyasal yapılarına bağlı olarak giderimi oldukça zordur (Ölmez 1999; Kocaer and Alkan 2002; Delikanlı 2013).

2.8. Renk

Renk 400-700 nanometre dalga boyları arasında ışığın değişen yoğunluklarda oluşturduğu fiziksel bir olgudur. İnsan gözü tarafından algılanan ışık 400-700 nm dalga boyları arasındadır. Bu dalga boyları arası ışığa görünür ışıktadır denmektedir (Needles 1986, Partal 2014).

Başka bir ifadeyle renk, organik bileşiklerin yapısında bulunan kromofor grupların özelliklerine göre görünür ışığın belli dalga boylarındaki kısmını yutması ve geri kalan kısmını yansıtması sonucu göz tarafından karakteristik renkte algılanması şeklinde tanımlanmaktadır. Kromofor grupların görünür ışığın yansıttığı kısımlarına komplementer renk, yuttuğu kısımlarına ise absorplanan renk adı verilmektedir. Örneğin kromofor grup sadece yeşil-mavi renge ait dalga boylarını absorblarsa diğer renklerin dalga boylarını yansıtacağından oranj renkli olarak göz tarafından algılanır. Yani göz tarafından algılanan renk komplementer renktir. Çizelge 2.4’de dalga boyu-yansıtılan renk ilişkisi verilmiştir.

Çizelge 2.4. Absorplanan ve yansıtılan dalga boylarına göre renk oluşumu (Vigo 1994; Sevimli 2000)

Dalga Boyu(nm)	Absorblanan Renk	Komplementer Renk
400-435	Menekşe	Sarı-Yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil-Mavi	Oranj
490-500	Mavi-Yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Mor
560-580	Sarı-Yeşil	Menekşe
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Oranj	Yeşil-Mavi
605-700	Kırmızı	Mavi-Yeşil

Ayrıca aynı maddeden yapılmış iki farklı konsantrasyona sahip çözeltilerden konsantrasyonu fazla olanın renk şiddeti de fazladır. Renk şiddeti yüzeyden yansıtılan beyaz ışıkla ters orantılıdır (Gönder 2004; Partal 2014).

2.9. Renk Ölçüm Yöntemleri

2.9.1. Görsel karşılaştırma metodu

Bu yöntemle renk tayini numunelerin bilinen konsantrasyonlardaki renkli çözeltileri ile görsel olarak karşılaştırılmasıyla yapılır. Ayrıca bu metotla renk tayini kalibre edilmiş cam disklerle karşılaştırma yoluyla yapılmaktadır (Şengül and Müezzinoğlu 1997; Birgül 2006).

2.9.2. Spektrofotometrik yöntem

Bu yöntem spektrofotometre cihazı ile yapılır. Spektrofotometreyle absorblama miktarı belirlenir ve renk miktarı hassas bir şekilde ölçülür. Spektrofotometrik yöntemle yüzeysel sular, içme suları, evsel ve endüstriyel atıksuların renk analizi rahatlıkla yapılabilmektedir (Sesler 2014).

2.9.3. Tristumulus filtre metodu

Tristumulus filtre metodu su ve atık su analizlerinde Amerikan boya üreticileri enstitüsü(ADMI) tarafından standart metot olarak kullanılır (American Public Health Association 1998).

Filtre fotometresi içindeki özel ışık kaynağı ve fotoelektrik pil ile donatılmış 3 tane tristumulus filtresi, genel kontrol amacına uygun renk datasının oluşturulabilmesi için kullanılır (Şengül and Müezzinoğlu 1997).

Tristumulus ışık iletkenlik oranı çözelti vasıtasıyla her üç filtre için ayrı ayrı belirlenir. Bu iletkenlik değerleri renk karakteristiği ve trikromatik sabitlere dönüştürülür. Bu yöntem, yüzeysel suların, içme sularının, evsel ve endüstriyel atıksuların renk analizinde kullanılır (Bahadır 2012).

2.9.4. Renklilik sayısı (RES)

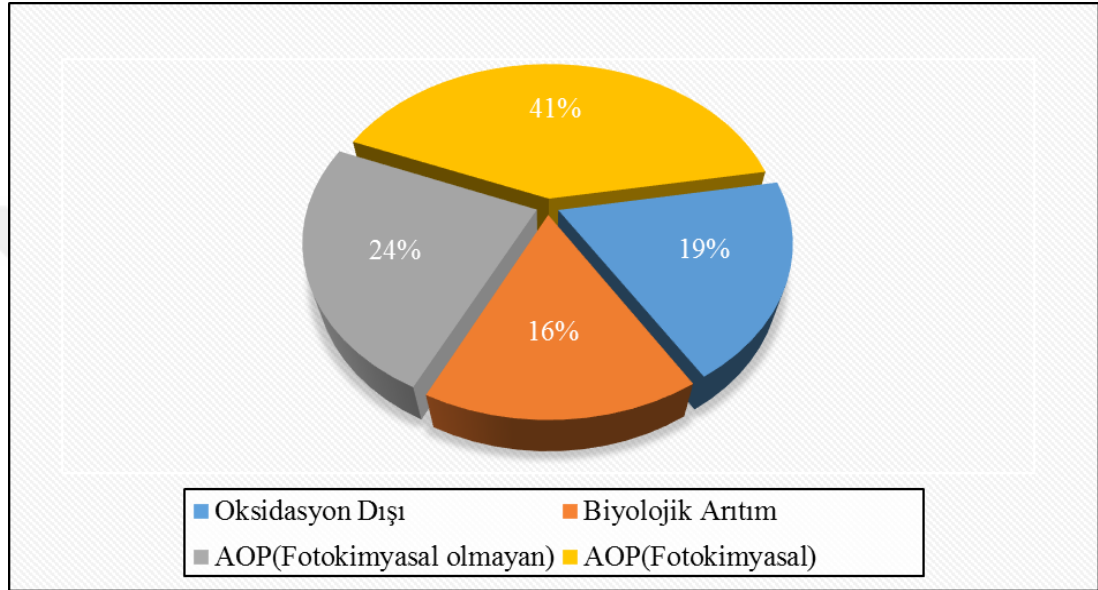
Bu metot doğal madde içeren suların renk analizlerinde tercih edilmektedir. Avrupa birliği ülkelerinde bu yöntem özellikle yoğun renk içeren suların renk ölçümünde tercih edilmez. Yani aşırı renkli atık sular için uygun değildir. Bu yöntem çok hafif bir bulanıklık olması durumunda ölçülen rengin normal değerinden çok fazla çıkmasına neden olabilir. Ayrıca bu analiz yöntemiyle renk ölçümü pH değerinden çok etkilenmektedir (Şengül and Müezzinoğlu 1997; Birgül 2006; Partal 2014).

2.9.5. Lovibond renk ölçüm metodu

Bu metot açık ton renklerden koyu tonlara, renksiz, sarı, mavi ve kırmızı camların farklı renk tonlarından oluşan 84 tane kalibrasyonu yapılmış camlar sayesinde rengin karşılaştırılması prensibi ile yapılır. Renk filtreleri (sarı, kırmızı, mavi), nötr filtrelerini renk ölçümü yapılan numuneyle eşit olana kadar birleştirilir. Sonuç lovibond renk birimi (RYBN) olarak tanımlanır. Lovibond renk ölçüm yöntemiyle neredeyse her tondaki renk analiz edilebilmektedir. Genellikle katı ve bitkisel yağların ilaç veya kimyasal maddelerin üretiminde oluşan atıksuların renk analizinde kullanılmaktadır (Partal 2014).

2.10. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Boyar Madde Arıtım Yöntemleri

Geleneksel renk giderim yöntemleri kimyasal, fizyokimyasal ve biyolojik arıtım proseslerini içerir.

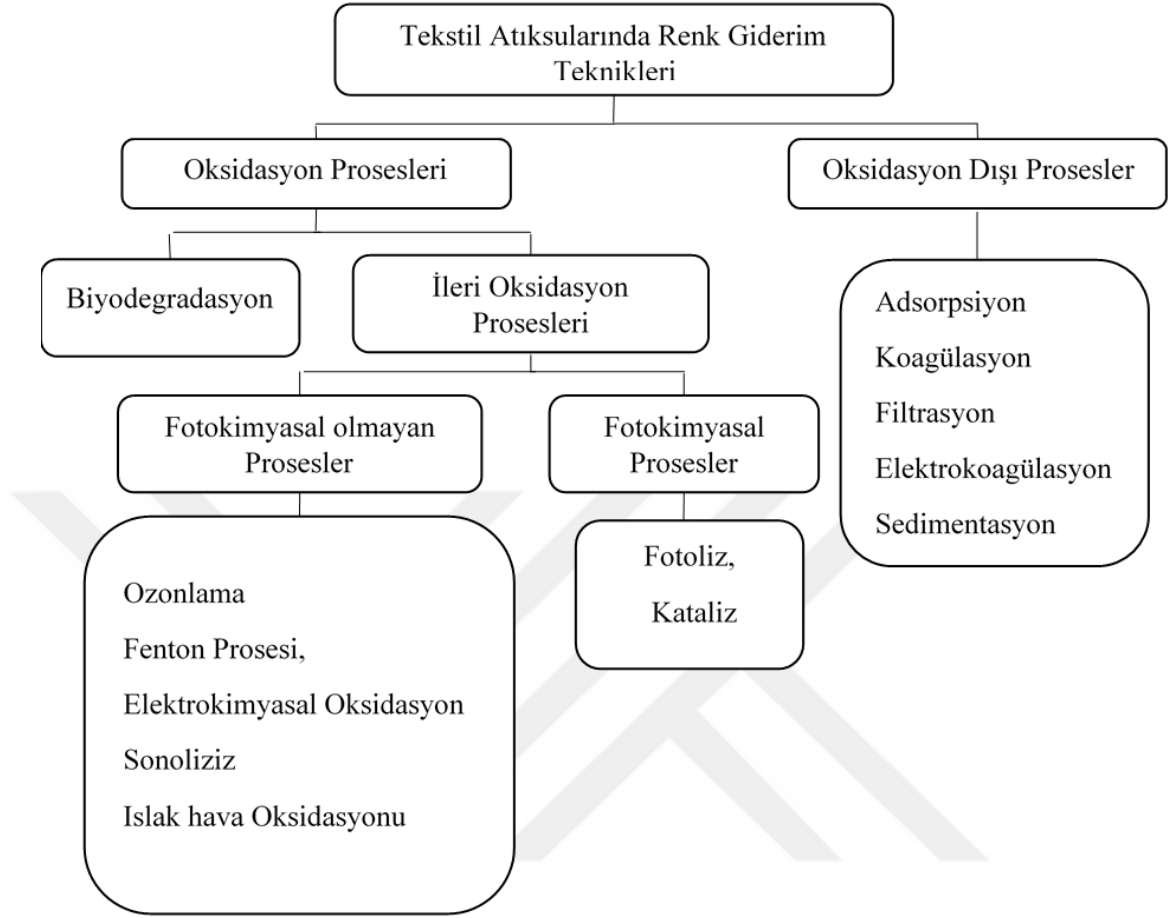


Şekil 2.5. Kullanılan prosese göre literatürde geçen boya giderim yöntemlerinin dağılımı (Bahadır 2012)

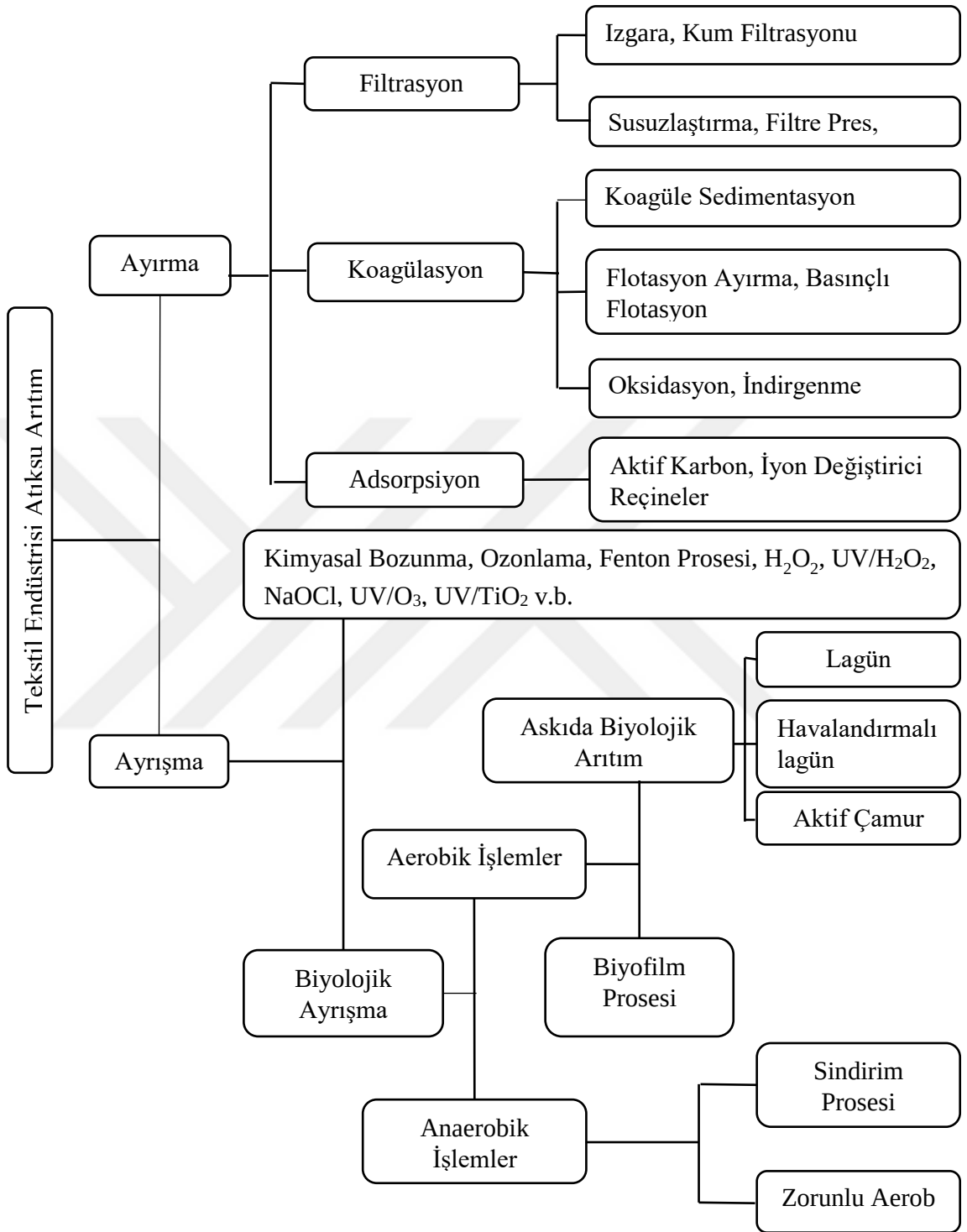
Son zamanlarda geleneksel arıtma yöntemlerinin yerine ileri oksidasyon prosesleri ve sonakimya gibi yeni teknolojiler tercih edilmeye başlanmıştır.

Boyar madde giderim yöntemi seçerken aşağıda belirtilen hususlar dikkate alınmalıdır.

- Çamur oluşumu ve çamurun bertaraf maliyetleri
- İşletmedeki ustalık seviyesi
- Tesisin işletme ve bakım ihtiyaçları
- Uzun süreli sistem güvenilirliği
- Toplam sistem maliyeti (Birgül 2006; Pekel 2009).



Şekil 2.6. Tekstil endüstrisi boya giderim yöntemleri (Bahadır 2012)



Şekil 2.7. Tekstil endüstrisi atıksuları arıtım yöntemleri (Birgül 2006)

2.10.1. Fiziksel yöntemler

2.10.1.a. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, konveksiyonel arıtım yöntemleri için kararlı kirleticilerin arıtımında sağladığı yüksek verim nedeniyle son yıllarda ilgi görmektedir. Ayrıca adsorpsiyon ekonomik açıdan da uygun bir yöntemdir. Adsorpsiyon prosesi sorbent-boya etkileşimi, tanecik büyüklüğü, pH, temas süresi ve sıcaklık gibi fizyokimyasal faktörlerden etkilenmektedir. Renk gideriminde en çok tercih edilen adsorpsiyon yöntemi aktif karbondur. Aktif karbon yöntemi özellikle mordant, asit ve katyonik boyar maddelerinin neden olduğu rengin gideriminde etkiliyken, vat, direkt, pigment, reaktif ve dispers boyar maddelerinin neden olduğu rengin gideriminde daha az etkilidir. Aktif karbon metodunun performansı kullanılan karbon ve atıksuyun karakteristiğinden etkilenmektedir. Rejenerasyon ve tekrar kullanım aktif karbonun performansında azalmaya neden olur. Bu dezavantaj fazla miktarda aktif karbon kullanımıyla giderilir fakat aktif karbonlar pahalı malzemelerdir. Adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak bataklık kömürü de kullanılmaktadır. Bataklık kömürü boyar madde içeren atıksulardaki geçiş metallerini ve polar organik bileşikleri adsoplamaktadır. Bataklık kömürü aktif karbona nazaran çok daha ucuzdur. Diğer yandan toz halindeki yapısından dolayı aktif karbon daha geniş yüzeye sahiptir. Bu sayede aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi çok daha fazladır. Uçucu kül-kömür karışımı, ağaç kırıntıları, silika jel, mısır koçanı ve doğal kil gibi malzemeler boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bu malzemelerin ucuz oluşu ve kolay elde edilebilmeleri boyar madde gideriminde kullanılmalarını özellikle ekonomik açıdan daha cazip kılmaktadır (Robinson *et al.* 2001; Kocaer and Alkan 2002).

2.10.1.b. Membran filtrasyonu

Bu yöntemle, boyanın sürekli arıtılması, yoğunlaştırılması ve en önemlisi atıksudan ayırt edilebilmesini sağlamaktadır. Membran filtrasyon yönteminin diğer yöntemlere göre avantajı; atıksuyun kimyasal yapısına, mikrobiyal aktiviteye ve sistemin sıcaklığa karşı dirençli olmasıdır. Ters osmozla çoğu iyonik türlerde %90'nın üzerinde arıtım verimi

sağlanır ve yüksek kalitede permeat elde edilir. Ters osmozla boya banyoları çıkış sularında bulunan yardımcı kimyasalların ve boyar maddelerin tek bir basamakta giderimi sağlanır. Ters osmoz uygulamalarını oluşturan yüksek osmotik basınç farklılığı sınırlandırmaktadır. Nano filtreler negatif yüzeysel yükleri nedeniyle iyon seçicidirler. Diğer bir ifadeyle çok valanslı anyonlar tek valanslı olanlarına göre daha iyi tutulurlar. Membranların bu karakteristik özelliğine bağlı olarak boyar madde içeren atık sulardaki yardımcı kimyasalların bir kısmı membranlardan geçebilir (Machenbach 1998). Yapılan çalışmalar neticesinde membran teknolojileri kullanılarak arıtımı yapılan tekstil endüstrisi atıksularının tesislere geri kazandırılmasının mümkün olduğu görülmüştür (Rozzi *et al.* 1999). Ancak bu yöntem atıksuyun yeniden kullanımı açısından önemli parametre olan çözünmüş katı miktarını düşürmez. Membran teknolojilerinin sermaye giderlerinin çok olması, filtrasyon sonrası kalan konsantre atığın bertaraf problemi, yenilenme gerekliliği ve membranların tıkanması gibi dezavantajları vardır (Robinson *et al.* 2001; Kocaer and Alkan 2002).

2.10.1.c. İyon değişimi

Boyar madde gideriminde iyon değişimi metodu kullanımı yeterince yaygın değildir. Bu durumun oluşmasının ana nedeni iyon değişimi yöntemiyle giderilebilecek boyar madde sınıfının kısıtlı olmasıdır. Bu işlemde atıksu, iyon değiştirici reçineler üzerindeki iyon değişim bölgesi doygunluğa erişinceye kadar geçer. Bu sayede, atıksulardaki anyonik ve katyonik boyarlar uzaklaştırılabilmektedir. İyon değişimi yönteminin avantajları çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi, rejenerasyonla adsorban kaybının önlenmesi ve çözünebilir boyaların etkin giderimi olarak sıralanabilir. En büyük dezavantajı ise yöntemin maliyetidir. Çünkü organik çözücüler epeyce pahalıdır. Ayrıca bu yöntem dispers boyalarda pek etkili değildir (Robinson *et al.* 2001; Kocaer and Alkan 2002).

2.10.2. Biyolojik yöntemler

2.10.2.a. Aerobik arıtım yöntemi

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksu arıtımda konvansiyonel aktif çamur prosesleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak tekstil endüstrisi atık sularında bulunan boyaların inert özellik veya biyolojik olarak parçalanmaya karşı direnç gösterebilmektedirler. Boyar maddelerin aerobik şartlar altında parçalanmasını zorlaştıran başka bir faktörse, moleküler ağırlıklarının yüksek olması sebebiyle aerobik mikroorganizmaların hücre zarından geçişinin zor olmasıdır. Yapılan bir çalışmada reaktif, diazo ve azo boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımda kullanılan aerobik kolonlarda izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin atıksuyun rengini gideremediği belirtilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada azo ve reaktif boyar maddelerin ortalama %10'luk kısmının aerobik mikroorganizmalar tarafından adsorbe edilebildiği, geriye kalan %90'luk kısmının ise aktif çamur sistemlerinde herhangi bir değişikliğe uğramadan sistemi terk ettiği belirlenmiştir. Bu boyaların arıtımında aerobik arıtma sistemlerinin yetersiz olduğu vurgulanmıştır. Fakat bazı boyar madde çeşitlerinin aerobik arıtma yöntemiyle arıtılabileceğini vurgulayan çalışmalarda mevcuttur (Nigam *et al.* 1996; Coughlin *et al.* 1997; Willmott *et al.* 1998; Nigam *et al.* 2000; O'Neill *et al.* 2000; Kocaer and Alkan 2002).

2.10.2.b. Anaerobik arıtım yöntemi

Anaerobik arıtımın birinci basamağında asidojenik bakteriler tarafından karbonhidrat, protein veya yağ gibi organiklerin parçalanmasıyla düşük molekül ağırlığına sahip ara ürünler oluşur. Bu ara ürünler daha sonra asetojenik bakteriler tarafından kullanılır ve moleküler hidrojen, karbondioksit ve asetat açığa çıkar. Son basamakta ise metanojenik bakteriler tarafından karbondioksit ve asetat metana indirgenir. Anaerobik arıtım tesislerinde karbondioksit ve metan içeren biyogaz, anaerobik parçalanma seviyesini belirlemek için kullanılır. Boyar madde gideriminde özellikle reaktif ve azo boyar

maddelerin anaerobik arıtımı özerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Çünkü bu boyar maddeler suda çözünebilir ve aerobik ortamda parçalanamazlar. Ayrıca çift bağlı azot halkasına sahip bu boyalar aerobik proseslerle arıtılması mümkün değildir. Bu yüzden anaerobik artım ön artım olarak kullanılmalıdır. Anaerobik proseslerde renk giderimini sağlamak için ilave karbon kaynağına ihtiyaç duyulabilmektedir. Karbon ilavesi ile karbondioksit ve metan oluşmakta ve elektron açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar sayesinde azo bağları kırılarak renk giderilmektedir (Robinson *et al.* 2001; Kocaer and Alkan 2002).

2.10.2.c. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, mikrobiyal kütle tarafından kimyasal maddelerin adsorpsiyonu ya da mikrobial kütlede birikimi olarak ifade edilmektedir. Mantarlar, mayalar ve ölü bakteriler boyar madde içeren atıksuların renk gidermede kullanılabilmektedir. Tekstil boyaları geniş bir kimyasal yelpazeye sahip olduğu için mikroorganizmalarla etkileşime geçmesi mikrobiyal kütlenin yapısına ve boyanın kimyasına bağlıdır. Dolayısıyla biyosorpsiyon mikroorganizma cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı hızlarda ve kapasitelerde gerçekleşmektedir. Boyar madde içeren atıksular çok toksik olduğu durumlarda biyosorpsiyon daha avantajlı olabilmektedir (Robinson *et al.* 2001; Kocaer and Alkan 2002).

2.10.3. Kimyasal yöntemler

2.10.3.a. Koagülasyon-Flokülasyon

Kimyasal koagülasyon tekstil endüstrisi atıksularında ön, esas ve ileri arıtım aşamalarında renk gidermek için uygulanmaktadır. Fakat bu yöntemin oluşturduğu çamur toksik oluşu ve zararlı atık olarak uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu durum yöntemin en büyük dezavantajıdır. Yumaklaştırıcı olarak çoğunlukla kireç-demir tuzları ile alüminyum tuzları kombinasyonu kullanılmaktadır. Bazen de bentonit, kaolin ve aktif alümina

kullanılmaktadır. Yumaklaşma probleminin oluşması durumunda sisteme non-iyonik, katyonik veya anyonik polimerler de ilave edilir (Sevimli 2000).

Koagülasyon proseslerinin başka bir sorunu da suda çözünen boyar maddelerdir. Boyarmadde çeşitlerinin koagülasyon koşulları ayrı ayrı belirlenmelidir. Ayrıca koagülasyon verimliliği uygun pH, doğru koagülant seçimi, koagülant dozu ve karıştırma gibi etkenlerin optizasyonu ile artırılabilir. Bu yöntem sayesinde boyar madde, çözünmüş maddeler, tuz, metaller ve önemli miktarda AKM içeren tekstil endüstrisi atıksularından etkili bir şekilde renk ve KOİ giderimi sağlanabilir (Joo *et al.* 2007; Verma *et al.* 2012; Sesler 2014).

2.10.3.b. Oksidasyon

Renk giderim yöntemleri içerisinde en yaygın kullanılan kimyasal arıtma yöntemi oksidasyondur. Çünkü oksidasyonun uygulanması basittir. Oksidasyon işlemiyle boya molekülündeki aromatik halkalar kırılarak atıksudan boyar madde giderilir (Kocaer and Alkan 2002).

1. Ozonlama

70'li yılların başlarında arıtma sistemlerinde kullanılmaya başlayan ozonla oksidasyon dikkate değer oranda renk giderimi elde edilmiştir. Ozonlamayla renk giderimi boya cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins (1995) yaptıkları çalışmada 30 dakikalık ozonlama sonucu, reaktif, dispers/sülfür ve azoik boya içeren atıksularda çok iyi seviyelerde renk giderimi sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atıksuda aynı başarıyı elde edilememiş ve renk giderimi %50 seviyelerinde kalmıştır. Tekstil endüstrisinde ozonlama sonuç boya banyosu çıkış sularının tekrar kullanılabilmesi tesis için su ve kimyasal madde tasarrufu sağlamakla birlikte atıksu arıtma tesisinin yükünü azalmaktadır. Kararsız yapısından dolayı oldukça iyi yükseltgen olan ozon tekstil endüstrisi yaş proseslerden kaynaklı atıksularda bulunan yüzey aktif ve taşıyıcı maddeler gibi kirleticilerin giderilmesine önemli katkı sağlamaktadır. Ozonla oksidasyon, aromatik

hidrokarbonların, fenollerin, klorlu hidrokarbonların ve pestisitlerin gideriminde oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan ozon dozajı toplam renge bağlıdır. Ozonlamayla giderilecek KOİ, toksik ara ürün ve çamur oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuları ozonlamada, hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazdan sıvı faza kütle transferidir. Wu ve Wang, (2001) tarafında azo boyar madde içeren atıksuyun ozonla arıtıldığı çalışmada ozonun kütle transfer hızının, uygulanan ozon dozajına, sıcaklığa ve başlangıç boya konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada ozonlamanın atıksuyun kimyasal oksijen ihtiyacını %27-87 oranında azaltabildiği ve biyolojik parçalanma özelliğini 11-66 kez artırabileceği belirtilmiştir (Strickland and Perkins 1995; Perkins *et al.* 1996; Wu and Wang 2001; Kocaer and Alkan 2002).

2.10.3.c. İleri oksidasyon prosesleri

Son yıllarda dirençli, tehlikeli ve toksik atıkların arıtımda oksitleme potansiyeline çok güçlü hidroksil radikalının ($\text{OH}^\cdot$) oluşmasına bağlı ileri arıtım teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri arasında ozonlama, perokson (O_3 ve H_2O_2), H_2O_2 (hidrojen peroksit), O_3 , fenton ve bunlarla ZnO ve TiO_2 gibi katalizörler veya UV ile kombinasyonlarını sayabiliriz (Riga *et al.* 2007; Dokuzoğlu *et al.* 2008). Ayrıca hidroksil radikali, ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı oksidasyon reaksiyonu vererek, sistem boyutunu ve büyük ölçüde arıtma maliyetini azaltır. Bunların dışında bazı buhar fazlı ileri oksidasyon sistemlerinde O (1D) olarak adlandırılan tek oksijenli baskın oksidant türleri oluşur (Loraine and Glaze 1992; Kılıç and Kestioğlu 2008).

1. Yüksek pH'da ozonlama

Ozonun, OH^- iyonlarıyla tam reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Staehlin ve Hoigne (1982) çalışmalarında ozonlama prosesinin yüksek pH değerlerinde değiştiğini belirtmişlerdir. Yüksek pH değerlerinde kompleks zincir reaksiyonları sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Karbonat, bikarbonat ve humik maddelerin bulunduğu bir ortamda, hidroksit iyonu ve ozonla başlayan kapalı zincir reaksiyonu, hidroksil radikal-radikal çifti prosesi sayesinde parçalanır. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve mikro kirleticilerin de hidroksil radikalleriyle reaksiyona girmesi mümkündür. Nötr pH değerlerinde ortamda bulunan kirleticiler türlerine bağlı olarak hem ozon hem de hidroksil radikalleriyle reaksiyon verebilirler. Yüksek pH değerlerinde (pH>10,3) ise karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri ile reaksiyona girme istekleri bikarbonat iyonlarından 20 kat daha fazladır (Arslan *et al.* 2000; Yonar *et al.* 2005; Kılıç and Kestioğlu 2008).

2. Ozon/Hidrojenperoksit

Ozonla hidrojen peroksit su içerisinde çok yavaş reaksiyon verirken hidrojen peroksidin su içerisinde oluşturduğu HO_2^- iyonları, ozonla çok hızlı reaksiyon vermektedirler. Glaze *et al.* (1987) çalışmalarında, hidrojen peroksidin ozonla başlayan hidroksil radikalinin oluşumuyla sonuçlanan reaksiyonları tetiklediğini belirtilmiştir. Reaksiyonun temelini oluşturan H_2O_2 yüksek dozlarda ortamda bulunması durumunda reaksiyon bozucu etki göstermektedir. Bu işlemin reaksiyonları Denklem 2.2, 2.3, 2.4 ve 2.5’de verilmiştir.



Bu işlemin kısaltılmış reaksiyon denklemi ise;



şeklinde verilebilir.

Sonuç olarak, hidroksil radikallerinin oluşumunu ve başlangıç ozonun parçalanmasını, düşük konsantrasyon değerlerinde bile ortamda $\text{HO}_2^\cdot$ iyonunun bulunması önemli derecede etkilemektedir (Glaze *et al.* 1987; Arslan *et al.* 2000; Zhou and Smith 2002; Kılıç and Kestioğlu 2008).

3. Ozon/UV

Bu proses, UV ışınları kullanılarak ozon moleküllerinin aktif hale getirilmesi sonucu gerçekleşir. Bu işlem sayesinde hidroksil radikalleri oluşumu sağlanır. Ozonun suda fotolizi sonucu hidrojen peroksit oluşur veya ozon direkt UV ile reaksiyon vererek hidroksil radikallerini oluşturur. Bu işlemin reaksiyonları Denklem 2.7, 2.8 ve 2.9'da verilmiştir.



Ozon, UV ile aktive olarak oksijen radikallerini oluşturur. Daha sonra oluşan oksijen radikalleri su ile tepkime vererek hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Aynı zamanda ortamda hidrojen peroksit oluşumu da gözlenebilir. Bu işlemin reaksiyonları Denklem 2.10, 2.11 ve 2.12'de verilmiştir.





Oluşan hidrojen peroksit, fotolize uğrayarak ortamda hidroksil radikali oluşturabilir. Bu duruma önce su içerisinde ayrışabilir daha sonra $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinde olduğu gibi hidroksil radikallerini oluşturmak üzere ozonla birlikte zincirleme reaksiyon serisine katılabilir. Kıyaslama yapılacak olursa O_3/UV prosesinin $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinden daha pahalı olması beklenmektedir. (Zhou and Smith 2002; Kılıç and Kestioğlu 2008).

4. Hidrojenperoksit/UV

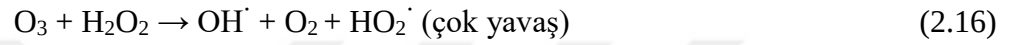
Bu işlem esnasında UV ışınlarının etkisiyle hidrojen peroksit (H_2O_2) fotolize uğrar ve iki adet hidroksil radikali oluşur. Oluşan hidroksil radikalleri ortamda bulunan organik maddelerle reaksiyona girer ya da tekrardan hidrojen peroksit oluşturacak döngüye katılırlar. Bu işlemin reaksiyonları Denklem 2.13, 2.14 ve 2.15’de verilmiştir (Hu *et al.* 1999).



Bu işlem esnasında dikkat edilmesi gereken durum, yüksek dozda hidrojen peroksidin ortamda bulunması, hidroksil radikallerinin oluşumunu engelleyici etki yaratmasıdır. Yeterli dozda hidrojen peroksidin ortamda bulunması UV ışınlarını absorbe edebilme özelliğinden dolayı hidroksil radikali oluşumunu hızlandırır (Crittenden *et al.* 1999; Zhou and Smith 2002; Kılıç and Kestioğlu 2008).

5. Ozon/Hidrojenperoksit /UV

Bu prosede hidroksil radikalleri oluşturularak organik kirleticiler oksidasyon ile mineralize edilir. UV ışınlaması altında elektron transferiyle hidrojen peroksit, ozonun parçalanmasını başlatır. Bu reaksiyon sonucunda hidroksil radikalleri oluşur. Bu işlemin reaksiyonları Denklem 2.16 ila 2.24 arasındaki denklemlerde verilmiştir (Domenech *et al.* 2001).



Organik maddelerin ozonlanması esnasında hidrojen peroksidin eklenmesi sonucu oluşan hidroksil radikalleri sayesinde oksidasyon hızı artmaktadır. Bu proses fotokimyasal olarak hidroksil radikallerinin oluşumunu hızlandırmaktadır. $O_3/H_2O_2/UV$ prosesi

endüstriyel atıksuların arıtımında pilot ölçekli olarak kullanılmaktadır (Huang *et al.* 1993; Legrini *et al.* 1993; Pérez *et al.* 2007; Kılıç and Kestioğlu 2008).

6. Katalitik ozonlama

Heterojen katalizörler, inatçı organik bileşikleri parçalamak için kullanılır. Bu katalizörler (TiO₂ ve MnO₂ gibi metal oksitler) hidroksil radikali oluşumun da pozitif etki yaratırlar. Bu sayede ozonlama etkinliği artar. Örneğin ozonlama hızını Fe⁺², Mn⁺⁴, Mn⁺² gibi tuzların artırdığı gözlemlenmiştir (Beltrán *et al.* 2002; Bahadır 2012).

7. Fenton ve fotofenton prosesi

Fenton prosesi organik bileşiklerin birçoğunu rahatlıkla parçalayabilmesi nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu prodesteki asıl amaç hidroksil radikalleri oluşumu sağlayarak oksidasyon işlemini gerçekleştirmektir. Hidroksil radikalleri fenton prosesinde, demir(2) iyonu ile hidrojen peroksidin (H₂O₂) reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Bu işlemin reaksiyonları Denklem 2.25’de verilmiştir



Fotofenton prosesinde ise UV ışınları kullanılarak reaksiyonun oksitleyici gücü büyük ölçüde arttırılır. Bu prodeste hidroksil radikalleri iki şekilde oluşur. Bu oluşumlar demir(2) iyonlarının hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu ve demir(2) iyonunun UV ışınları ile fotolizi sonucu gerçekleşir. Hidroksil radikalleri oluşumu Denklem 2.26 ve 2.27’de verilmiştir (Karaarslan 2012).



2.11. Atıksu Artımında Ozunun Kullanımı

2.11.1. Ozonun tarihçesi

Ozon ilk defa 1785 yılında Van Marum tarafından bulunmuştur. Fakat 1840 yılında Alman bilim adamı C. F. Schonbein ozonun yeni bir madde olduğunu anlamış ve yıllar sonra 3 atomlu oksijen olduğunu kanıtlamıştır. Ozonun dezenfeksiyon özelliği ise 1886 yılında Meritens tarafından tespit edilmiştir. 1892 yılından itibaren dezenfeksiyon amaçlı birçok deneme tesisi kurulmuştur. 1906 yılında ilk büyük ölçekli dezenfeksiyon tesisi Fransa'nın Nice kentinde açılmıştır. 1975 yılında ozonla atıksularda dezenfeksiyon yapmak için ABD'nin Florida eyaletinde ilk tesis inşa edilmiştir. Ozonun atıksu arıtımında yaygın olarak kullanımı ilk olarak 1970'lerde ABD'de olmuştur. Sonraki yıllarda ozonun kullanım alanı genişlemiş ve yüzeysel sularda bulanıklık ve renk gideriminde, mikrokirleticilerin (fenolik bileşikler ve pestisitler) giderilmesinde, koagülasyona yardımcı olarak, uçucu organik karbonların ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin kontrolünde kullanılmıştır. Özellikle kâğıt ve tekstil endüstrilerinde renk giderimi ve biyolojik arıtmaya yardımcı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Robson and Rice 1991; Lamarre 1997; Sevimli 2000).

2.11.2. Ozonun tanımı

Ozon, üç adet oksijen atomunun birbirlerine simetrik ve açılı olarak bağlanması sonucu oluşmaktadır. Yüksek enerjili özel bir oksidasyon maddesi ve oksijenin allotropik formudur. Oda sıcaklığında açık mavi renkli, kararsız ve keskin kokuya sahip bir gazdır. Atmosferde düşük konsantrasyonlarda (0,01-0,05 ppm) bulunabilir ve insan sağlığı için zararlıdır. Atmosfer basıncında suda kısmen çözünebilir ve -111°C'de kaynar. 0-30°C sıcaklık değerleri arasında ozonun sudaki çözünürlüğü Henry sabitiyle açıklanır (1940-5980 atm/mol). Ozonun damıtık suda, 20°C'deki yarılanma ömrü 165 dakika ve sulu çözeltilerde kararlı değildir. Eğer suda ozonla oksidasyon reaksiyonu verecek maddeler bulunuyorsa yarılanma süresi daha kısa zamanda gerçekleşir. Ozon kuru havada daha

kararlı yapıdadır. Atmosfer çevresinde yarılanma ömrünün 13 saat olduğu EPA tarafından belirtilmiştir (Cengiz 2011).

2.11.3. Ozonun genel özellikleri

Normal sıcaklık ve basınç altında gaz fazında bulunan ozon, oksijenin allotropudur, kararsız bir yapıya sahiptir ve oksijene dönüşüme eğilimli bir gazdır. Sıcaklık artışıyla ozonun bozunma hızı artar ve 270°C civarında ise bozuma anında olur. Platin, nem, gümüş, mangan dioksit, sodyum bikarbonat, klor, sodyum hidroksit, azot pentaoksit, brom vb. maddeler bozunma olayında katalizör etkisi yaparlar. Ayrıca ozon fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda da bozunur. Ozonun suda çözünürlüğü şartlara bağlı olmak kaydıyla oksijene göre 10 kat, yoğunluğu ise oksijenin yoğunluğundan 1.5 kat daha fazladır (Sevimli 2000).

Çizelge 2.5. Ozonun genel özellikleri

Molekül Ağırlığı(g)	48	
Erime Noktası (°C)	-192.5	
Kaynama Noktası (°C)	-111.9	
Kritik Sıcaklık (°C)	12.1	
Kritik Basınç (atm)	54.6	
Kritik Hacim (cm ³ /M)	111	
Sıvı Ozonun Yoğunluğu ve Buhar Basıncı		
Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Buhar Basıncı (Perez <i>et al.</i>)
-183	1.574	0.11
-150	1.473	24.8
-130	1.410	190
-100	1.316	1065
Katı Ozonunu Yoğunluğu (77,4°K)	1.728 (g/cm ³)	
Sıvı Ozonun Viskozitesi (90,2°K)	1.56 (cP ³)	
Yüzey Gerilimi (90,2°K)	48.40 (dncm)	
Dielektrik Sabiti (sıvı) (90,2°K)	4.7	
Buharlaştırma ısısı (-183°C)	3650 (kcal/M)	

Ozonun iyi bir oksitleyici olması kimyasal yapısıyla çok alakalıdır. Reaksiyon ortamında üç oksijen atomundan oluşan ozondan oksijen atomlarını birisi kolaylıkla ayrılır ve kararsız yapıdaki bu atom başka bir oksijen atomu ile birleşerek oksijen molekülünü oluşturur. Bu durum ozonu güçlü bir oksitleyici yapar. Ozon hemen hemen tüm organik maddelerle reaksiyon verir. Ozon güçlü oksitleme kabiliyetinin sıvı ortamlarda da gösterir. Ozon sulu ortamlarda oksitleme kabiliyeti reaksiyon süresi ve pH' ya bağlılık gösterir (Sevimli 2000).

Çizelge 2.6. Çeşitli oksidanlar ve oksidasyon potansiyelleri

Oksidanlar	Oksidasyon Potansiyeli (Volt/NHE)
Flor Gaz Halinde	3,06
Serbest Hidroksil Radikali	2,80
Ozon	2,07
Hidrojen Peroksit	1,78
Hidrojen Peroksit Radikali	1,70
Permanganat ($3 < p H < 11.5$)	1,69
Permanganat $3 < pH$	1,51
Hipoklorik Asit	1,49
Klor	1,36
Hipobromik Asit	1,33
Klor Dioksit	1,27
Oksijen (asit ortamda)	1,23
Oksijen (bazik ortamda)	0,40
Hipido Asit	0,99
Sıvı Brom	1,07
İyot	0,54

Ozon iridyum, platin ve altın hariçi tüm metalleri en yüksek oksidasyon basamağına kadar oksitleyebilir. $-NH_2$, $=NH$, $-SH$, $=S$, $-OH$ (fenoller), ve $-CHO$ gibi grupları da kolaylıkla oksitleyebilir. Ozon organikleri karbon bağlarını kolaylıkla kırabilir ve hatta aromatik halkaları parçalayabilir. Fakat bazı organik maddeleri kısmen oksitleyebilir ve oluşan ara ürünlerle reaksiyon vermez (Langlais *et al.* 1991; Sevimli 2000).

2.11.4. Ozonun üretilmesi

Ozon, radyokimyasal reaksiyon, fotokimyasal reaksiyon ve elektrik deşarjıyla elektroliz yöntemleri kullanılarak üretilmektedir. Doğada genellikle şimşek çakmalarıyla ve ultraviyole ışınlarla ozon gazı oluşur. Ozonun üretilmesinin en ucuz yolu elektrik deşarj metodudur (Tchobanoglous 2003; Cengiz 2011).

Ozon, elektrik enerjisi ile oksijenin tahrik edilmesi sonucu oluşan kararsız yapıdaki bir gazdır. Bu kararsız yapısından dolayı kullanılacağı zaman üretilmesi gerekmektedir. Bu işlemi gerçekleştirebilmek için yüksek voltaj uygulanarak elektrik alanı oluşturulur. Bu alan sayesinde serbest elektronların kinetik enerjisi artırılarak çarpışmaları sağlanır ve bu sayede oksijen tahrik edilerek parçalanır. Daha sonra ortamdaki oksijen atomları tekrar oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek ozonu oluşturur.

Aşağıdaki denklemlerde ozonun oluşum reaksiyonları verilmiştir.



Fiziksel anlamda ozonun üretildiği ortam veya plazmalar, elektron konsantrasyonu ve elektron sıcaklığı ile karakterize edilmektedir. Ozon üreten ortamlar (plazmalar) çoğunlukla elektrik korona deşarjı ile oluşturulur. Bu plazmalar 1-14 eV arasında ortalama enerjiye sahip elektronlar bulundurlar. Böyle plazmalar soğuk plazma olarak adlandırılmışlardır. Fiziksel anlamda ozon, yüksek alternatif akım uygulanan iki elektrot arasından saf oksijen veya hava geçirilerek üretilmektedir. Bu işlem esnasında düz deşarj sağlamayabilmek için, elektrotların bir veya her ikisinin de bir dielektrik tablası ile örtülmesi gerekmektedir. Elektrotlar arasında uygulanan bu alternatif akım ise kullanılan dielektrik tablasının yapısına ve kalınlığına, deşarj boşluğu genişliğine ve işletme basıncına bağlıdır. Bu akım genellikle, 6000-18000 V arasında uygulanmaktadır. Verilen yüksek alternatif elektrik akımı için, ozon jeneratör verimliliği, soğuk plazma basıncına,

sıcaklığa ve geometrik şekle bağlıdır. Koronadeşarjı metodu ozon üretiminde en yaygın kullanılan metottur (Langlais *et al.* 1991; Tchobanoglous *et al.* 2003; Cengiz 2011).

2.11.5. Ozonun kütle transferi

Ozon standart sıcaklıkta ve basınç altında elektrik akımından hava veya daha yüksek konsantrasyonda ozon üretebilmek için saf oksijen geçirilerek de üretilir. Daha sonra ozon, su ve atık sularla temas ettirilerek ozonlama işlemi gerçekleştirilir. Ozon gaz fazdan sıvı faza transferi sırasında öncelikli olarak iki faz arasından geçmesi gerekmektedir. Ozonun gaz fazdan sıvı faza geçmesi konvektif kütle taşınımı ve difüzyondur. Sıvı faza kütle taşınımı açıklarken birçok model ve teori ortaya atılmıştır. Bu teoriler içerisinde en çok kullanılanları yüzey yenileme, penetrasyon ve film teorileridir (Rice and Netzer 1982; Gottschalk *et al.* 2000; Beltran 2003; Cengiz 2011).

2.11.5.a. Ozonun kütle transferini etkileyen faktörler

Kütle transfer hızını etkileyen birçok parametre vardır. Bunları kimyasal parametreler ve hidrodinamik davranış başlıkları altında toplayabiliriz. Hidrodinamik davranış molekül hızları ile ilgilidir. Türbülans akış sayesinde fazlar arasında temas arttırılır ve bu sayede yüksek kütle taşınım hızlarına ulaşılır. Bu genellikle kütle transfer denklemlerinde çözülmüş birim hacim başına düşen iki faz arasında bulunan ara yüzey olarak tanımlanmaktadır. Örneğin bir kolon yüzeyinden yavaş yavaş yükselen sıvı kabarcıklarının yüzey alanı küçüktür. Bu yavaş yükselme yüzünden kütle transfer hızı genellikle düşüktür. Ancak aynı işlem şiddetli karıştırma ile yapılırsa kabarcıklar bölünür ve karışım tam olur, hem temas süresi hem de yüzey alanı artmış olur. Yani hızlı karıştırma sayesinde kütle transfer hızı epeyce artacaktır. Ozon kararsız yapıda olmasından dolayı ozon sistemlerinde fiziko-kimyasal etkenlere dikkat edilmelidir. Ozonun sıvı fazda hızlı bozunması nedeniyle sürekli ozon gereksinimi doğurur. Bu sebeple çözünürlük ya da gerçek denge elde edilemeyebilir. Diğer fiziko-kimyasal etkenler ise kimyasal kompozisyon, basınç ve sistemin sıcaklığını içerir. Basınç ile sıcaklık hem çözünürlüğü hem de yayınımları etkiler. Genellikle gazların sıvılardaki

çözünürlüğü sıcaklık ve basınç düştükçe artar (Rice and Netzer 1982; Gottschalk *et al.* 2000; Cengiz 2011).

2.11.6. Ozonlama ile renk giderimi ve etkileyen faktörler

Ozonlama ile renk gideriminde etkili olan başlıca faktörler: pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, atıksu bileşenleri ve ozon dozu olarak sayılabilir.

2.11.6.a. pH

Ozon reaksiyonları pH' ya önemli derecede bağlıdır. pH'ya bağlı olarak iki tip reaksiyon gerçekleşir. Bunlar direk ve indirek reaksiyonlardır (Alaton *et al.* 2002; Eren and Pervin 2006).

1. Direkt reaksiyon

Bu reaksiyon pH 2 ve altında moleküler ozon tarafından gerçekleştirilir. Reaksiyon denklem 2.30'da de gösterilmiştir Düşük pH'larda ozon seçici reaksiyon verir. Bu reaksiyonlar, belirli fonksiyonel grupları olan bileşiklerle nükleofilik, elektrofilik ve dipolar adisyon şeklinde gerçekleşir.



2. İndirekt reaksiyon

Bu reaksiyonlar ise pH 7 ve üzerinde serbest radikallerin oluşumuyla başar. Reaksiyon denklem 2.31 ve 2.32'de gösterilmiştir. Yüksek pH'da ozon daha hızlı bozunur ve baskın olarak hidroksil radikallerinin oluşmaya başladığı gözlenir.





Verilen denklemlerde M kirletici ve M_{oksit} yükseltgenen bileşendir.

Genel olarak ozon nötr pH' larda çözünürlüğü az olduğu için reaksiyon hızı da düşüktür. Düşük pH değerlerinde moleküler ozon reaksiyon verir. Yüksek pH'larda ise hidroksil radikalleri oluşumu gözlenir. Hidroksil radikalleri moleküler ozona göre oksidasyon potansiyeli daha iyi olduğu için reaksiyon daha hızlı gerçekleşir.

Ozonlama ile pH arasında ozonlama süresine bağlı olan bir ilişkide vardır. Neamtu *et al.* (2004) dispers boyaların kullanıldığı boyama atıksuyuyla yaptığı çalışmada başlangıç pH'sı 6.37 olan atıksuyun 30 dk ozonlanması sonucu pH'ının 3.76 ya düştüğünü, başka bir çalışmada Zhang *et al.* (2004) reaktif boyarmaddelerle yaptıkları çalışmada yine 30 dakikalık ozonlama sonucu pH'nın 10 dan 3.96 ya düştüğünü gözlemlemişlerdir (Zhang *et al.* 2004; Neamtu *et al.* 2004; Eren and Pervin 2006).

2.11.6.b. Sıcaklık

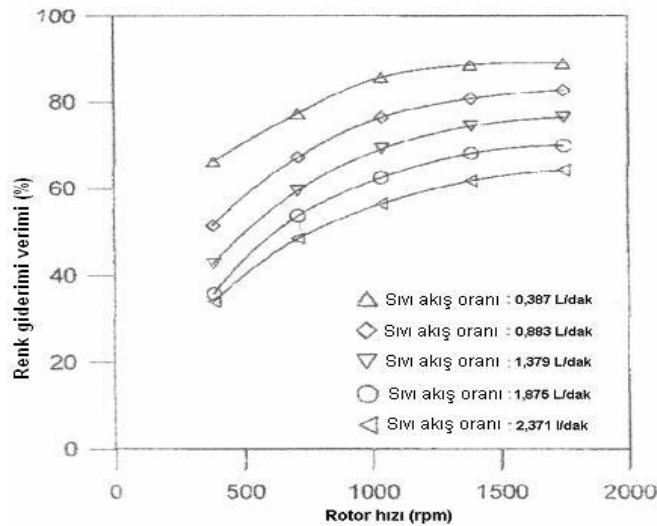
Artan sıcaklıkla ozonun çözünürlüğü düşmektedir. Buna rağmen ozonlama etkinliğinin azaldığını söyleyemeyiz. Çünkü sıcaklık artışıyla reaksiyon hızında da artış olmaktadır. Oğuz *at al.* (2005)'de yapmış oldukları çalışmada ozonla renk gideriminde sıcaklığın artırılmasıyla renk gideriminin azaldığı ancak artan işlem süresiyle birlikte renk gideriminin düşük sıcaklıklardaki giderimle eş değer olduğu belirlenmiştir. Wu ve Wang (2001) ise yapmış oldukları çalışmada artan sıcaklıkla ozonlama ile renk giderimin attığını rapor etmişlerdir. Bu şekilde artan sıcaklıklarda ozonla renk giderim verimlerinin azalmamasının nedenini ise sıcaklık artışıyla artan reaksiyon hızına bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Wu and Wang 2001; Oğuz *at al.* 2005; Eren and Pervin 2006)

2.11.6.c. Mekanik karıştırma

Mekanik karıştırmanın ozonlama üzerindeki etkisi tamamen gaz-sıvı yüzey alanına bağlıdır. Ozonun kütle transferini etkileyen diğer faktörlerden bağımsız olarak mekanik karıştırma daha küçük çapta kabarcık oluşumuna neden oluyorsa gaz-sıvı yüzey alanını artırdığını ve ozonun kütle transferinin daha iyi gerçekleşeceğini göstermektedir.

Ozonlamayı sınırlayıcı faktörlerin en önemlisi ozonun gaz fazdan sıvı faza kütle transferidir.

Lin ve Liu (2003) ozonlama üzerine yaptıkları çalışmada artan rotor hızı ile renk gideriminin arttığını belirtmişlerdir. Renk giderimindeki bu artışın nedeni ise boyar madde oksidasyonunun hızlı gerçekleşen reaksiyon olması ayrıca kütle transferinin tüm prosesler de sınırlayıcı faktörler arasında olduğu gösterilmiştir. Sirkülasyon hızındaki artışında renk giderimini azalttığı bunun nedenini ise gaz-sıvı karışımının temas süresini azaltması olduğunu belirtmişlerdir (Saunders *et al.* 1983; Wu and Wang 2001; Lin and Liu 2003; Eren and Pervin 2006).



Şekil 2.8. Mekanik karıştırmanın ve sıvı sirkülasyonunun ozonlama verimine etkisi (Lin and Liu 2003; Eren and Pervin 2006)

2.11.6.d. Atıksu bileşenleri

Atıksu bileşenleri olarak boyar maddeler, atık suda mevcut yardımcı kimyasal maddelerin varlığından ve etkisinden bahsedebiliriz. Boyar madde konsantrasyonunun artmasının ozonlama verimini düşürdüğü birçok çalışmada görülmüştür. Ozonun suda kısmen çözünmesinden dolayı ortamda boyar madde konsantrasyonunun artması sonuncu boyar madde ile reaksiyona girecek ozon dozu yeterli olmayınca ozonlama verimi düşmektedir. Ozonlama veriminin düşmesinin başka bir sebebi ise başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttırıldığında oluşabilecek ara ürünlerin ozonu tüketerek ozonlama verimini düşürmesidir. Boya banyolarında bulunan diğer kimyasalların neden olabileceği başlıca sorun moleküler ozon veya yüksek pH'larda oluşan hidroksil radikallerini tüketmesi sonucu ozonlama verimini düşürmesidir. Örneğin karbonat, bikarbonat ve klor, hidroksil radikalleri ile reaksiyon verdikleri literatürde belirtilmiştir. Arslan ve Balcıoğlu (2000) yaptıkları bir çalışmada temel reaktif boyalarla boyama işlemlerinde yardımcı kimyasal olarak kullanılan sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve sodyum klorür (NaCl)'ün renk giderimini etkilemediği fakat sodyum karbonatın organik madde kirliliği gidermede engelleyici olduğunu tespit edilmişlerdir (Arslan ve Balcıoğlu 2000; Wu and Wang 2001; Alaton *et al.* 2002; Sevimli and Sarikaya 2002; Eren and Pervin 2006).

2.11.6.e. Ozon dozu

Ozonla oksidasyon reaksiyonlarında oksidasyon işlemini moleküler ozon veya ozonun reaksiyona girmesi sonucu oluşan radikaller verdiğinden dolayı ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama veriminin artacağı açıktır (Konsowa 2003; Oğuz *et al.* 2005; Eren and Pervin 2006).

2.11.7. Ozonla arıtımın avantaj ve dezavantajları

Atık su arıtma sistemleri içerisinde ozonla arıtımın avantaj ve dezavantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz (Kiang and Metry 1982; Başar 2011).

2.11.7.a. Ozonlama prosesinin avantajları

- Ozon zararlı atık gideriminde çok etkilidir.
- Atıksularda düşük konsantrasyonlarda bulunan oksitlenebilir maddelerin ozonla giderimi daha uygundur.
- Böyle suların çökelme veya solvent ekstraksiyonu gibi yöntemlerle giderimi güçtür.
- Ozonlama sistemlerinin ilk yatırım maliyetleri yüksek olmasına rağmen işletme maliyetleri düşüktür. Yalnızca ozonun üretilmesi maliyet içerir.
- Ozonun üretimi için yüksek enerji gereksinimi vardır ama diğer sistemlerle kıyaslandığında bu durum diğer sistemlerden fazla olmadığı görülür.
- Ozon, arıtım sistemlerinde kullanılan kimyasal maddelere göre yüksek oksitleme gücü ve reaktiviteye sahiptir.
- Ozon çok iyi dezenfektandır. Diğer dezenfektanlara göre daha iyi verim elde edilir.
- Ozonlama sayesinde atıksularda bulunan zararlı ve ayrışması zor inorganik ve organik maddeler zararsız formlara dönüşür. Bu sayede ayrışması güç olan maddeler çöktürme, biyolojik proses ve filtrasyon gibi konveksiyonel sistemlerle kolayca giderilebilir.
- Klorlamadan üstünlüğü ise klorlama sonucu oluşan toksik ve zararlı ürünler (klorofenoller, kloraminler ve klorlu hidrokarbonlar) oluşmaz.
- Ozonlama sonucu kimyasal çamur oluşmaz.

2.11.7.b. Ozonlama prosesinin dezavantajları

- Ozon üretiminden hemen sonra kullanılması gerekmektedir. Ayrıca kararsız yapısından dolayı çok hızlı bozunan bir gazdır. Çok hızlı bozunmasından dolayı arıtım sistemlerinde bazı aksaklıklara yol açabilir.
- Ozonlama prosesi tek başına kullanılmasından ziyade kompleks atıksu arıtma sistemlerinde bir arıtma ünitesi olarak kullanılması ekonomik açıdan daha uygundur.
- Ozonlamada su kalitesinin önemi büyüktür. Çünkü yüksek konsantrasyonlarda organik madde içeren atık sularda ozon kullanımı artıp verim önemli ölçüde

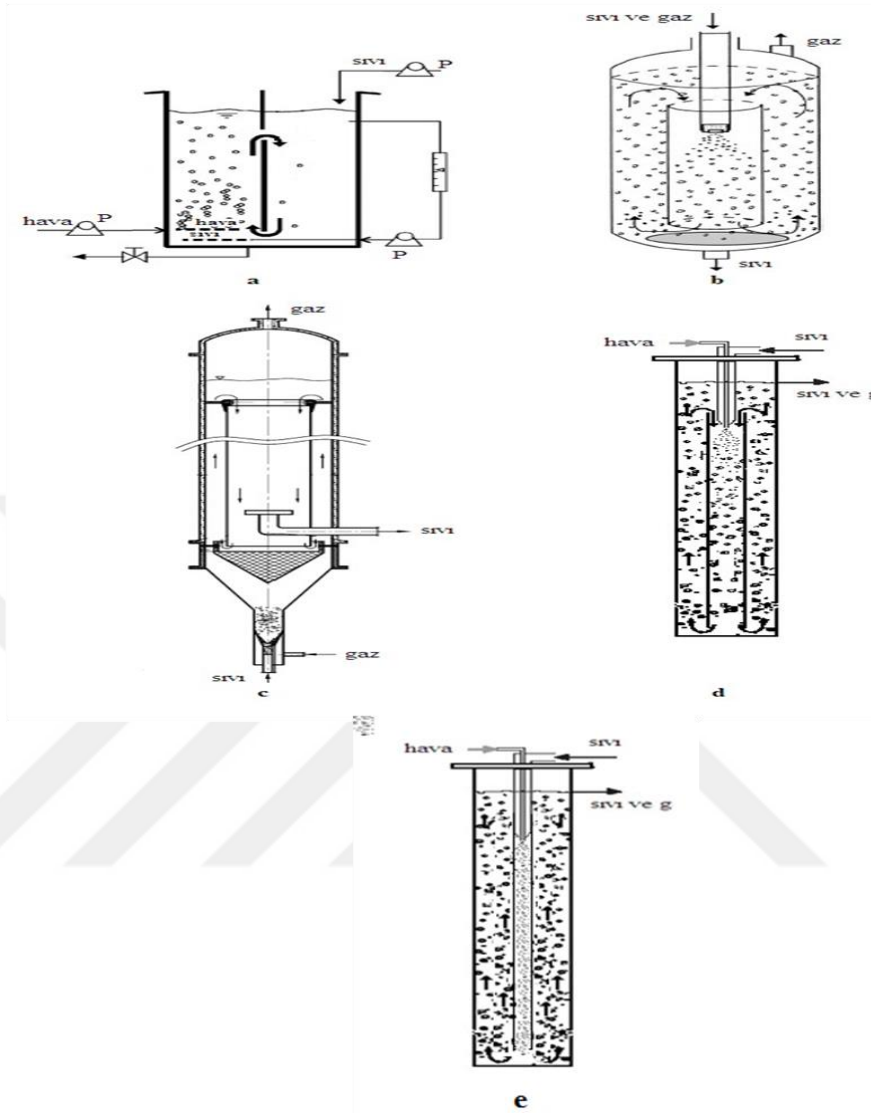
azalabilir. Bu durumun oluşmasındaki en büyük etken ise ozonu oksitlemede seçici olmaması nedeniyle hedef dışı bileşikler de oksitleyerek harcanmasıdır.

- Alkali ortamlarda ozonlama verimi genelde artar.
- Ozonlama sistemlerinin ilk yatırım maliyeti yüksektir.

2.12. Jet Loop Reaktörler

Son yıllarda özellikle atıksu arıtma sistemleri, biyoteknoloji ve fermantasyon işlemlerinde jet loop reaktörler üzerindeki ilgi oldukça artmıştır. JLR’lerde oluşan jet akışın hidrodinamik gücüyle oldukça yüksek derecede gaz dispersiyonu ve sıvı sirkülasyonu sağlanmaktadır. Arıtım sistemlerinde bu jenerasyonun, iki akışlı püskürtme başlığının reaktörün tabanına veya üstüne yerleştirildiği, hava kaldırmalı reaktörlerdeki gibi emme tüplü veya perdeli çok çeşitli dizaynları bulunmaktadır. Şekil 2.9’da görüldüğü gibi JLR’lerin dairesel veya kare yapıları yanında su çıkışının üstten veya alttan olduğu farklı modifikasyonlarının var olduğu görülmektedir. Ancak en yaygın olanı püskürtme başlığının reaktörün üstüne yerleştirildiği, emme tüplü, dairesel kesitli, ve çıkışın üstten yapıldığı JLR tipleridir (Cengiz 2011).

Sıvı çıkışının reaktör üstünden yapıldığı ve püskürtme başlığının reaktörün tabanına yerleştirildiği modifikasyonlar, arıtım sistemlerinde püskürtme başlığının tıkanması ve oksijenin sistemde yeteri kadar kalamadan ortamı terk etmesi gibi dezavantajlara vardır. Püskürtme başlığının (nozzle) reaktörün üstüne yerleştirildiği modifikasyonlar JLR’ün geliştirilmiş versiyonudur. Püskürtme başlığının reaktörün üstünden, emme tüpünün içerisine yerleştirilmesi, sadece püskürtme başlığının tıkanmasını önlenmekle kalmayıp eş zamanlı olarak gaz kabarcıklarının suyun kaldırma kuvveti aksi yönünde hareket etmeye zorlanmasıyla kabarcıkların sistemde kalış sürelerini de arttırmaktadır. Su çıkışının reaktör tabandan yapıldığı JLR tiplerindeyse, suyun belli bir kısmı sirkülasyona girerken, önemli bir kısmıysa çıkışa yönelerek sistemi terk etmektedir. Bundan dolayı sıvı fazın reaktörde kalış süresi azalmaktadır. Çoğu çalışmada su çıkışının üstten yapılması k_{LA} değerinin iyileştirdiğini gösterilmiştir (ÇAYDAG-107Y298 2010; Cengiz 2011).



Şekil 2.9. Jet loop reaktör tipleri (Cengiz 2011)

Jet loop reaktör, püskürtme başlığının reaktörün üstünden emme tüpü içerisine doğru yerleştirilerek birbirlerine merkezlenmiş iki tane silindirik yapıyla oluşturulmuştur. Şekil 2.9.d’de sıvı sirkülasyon pompasıyla reaktörün üst tarafına gönderilen su ve başka bir hattan gelen gaz, bir jet meme içerisinde birleşerek emme tüpünün içine püskürtülmektedir. Emme tüpünden tüp boyunca geçen gaz ve sıvı karışımı reaktörün dibinde bulunan levhaya çarparak merkezlenmiş silindirlerin arasından tekrar yükselir. Reaktördeki kesit değişimlerinden dolayı sıvı hızı değişime uğrar. Reaktörün üst kısmına gelen sıvının bir kısmı püskürtme başlığının itici kuvvetinden dolayı tekrar emme tüpüne döner geri kalan kısmı ise reaktör üstünden sistemi terk eder. Bu şekilde sıvı-gaz

karışımının reaktör içerisinde kalış süresi artar. Bu duruma bağlı olarak da k_{LA} değerinde artış olur (ÇAYDAG-107Y298, 2010; Cengiz 2011).

Jet loop reaktörler, klasik reaktörlerle karşılaştırıldıklarında verim ve performans açısından daha avantajlıdırlar.

Bu avantajlar;

- Basit inşaat, düşük işletme ve yatırım maliyetleri
- Aynı enerjiyi harcayarak klasik reaktörlere göre yüksek sirkülasyon
- Çok iyi seviyelerde gaz dispersiyonu
- Klasik karıştırılmalı reaktörlere göre daha iyi kütle transferi ve yüksek ısıya ulaşılması
- Olabildiğince homojen konsantrasyon
- Isı profilinin sağlanabilmesi
- Reaktör içerisinde hareketli parçanın bulunmaması
- Pilot ölçekten endüstriyel ölçek tesise rahat geçiş olarak sıralanabilir (ÇAYDAG-107Y298 2010; Cengiz 2011).

Boru tipi jet reaktörde ise JLR' den (Şekil 2.9.d) emme tüpü ve püskürtme başlığı kaldırılarak reaktör içinde sıvı akışını sağlayan borunun reaktörle merkezlenmiş bir şekilde reaktör tabanına kadar uzatılmasıyla oluşturulmuştur (Şekil 2.9.e). Bu basit modifikasyonla sıvı ve havanın dar kesit alan içerisinde temas süresinin artırılması, reaktör tabanına kadar inmesi ve reaktör tabanına çarpan sıvı hava karışımı reaktörün gaz alma tankına kadar birlikte yükselmesi sağlanmıştır. Böylece sıvı-gaz temas süresi uzatılmıştır. Ayrıca daha yüksek gaz debilerinde emme tüpü çevresinde gerçekleşen çevrimin sıvı sirkülasyon debisinin yetersizliğinden dolayı sekteye uğramasının da önüne geçilmiş olmaktadır. Yapılan modifikasyon sonrası BTJR ve JLR' nin ozonun kütle transfer verimleri ve özellikle güç tüketimi açısından performanslarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada ikinci aşama olarak, tekstil endüstrisi ve çeşitli alanlarda kullanılan metil oranj boyar maddesiyle hazırlanan sentetik atıksuyun, BTJR' de ozonlanması sonucu renk, KOİ, TOK giderim verimlerinin araştırılması hedeflenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deney Sistemi

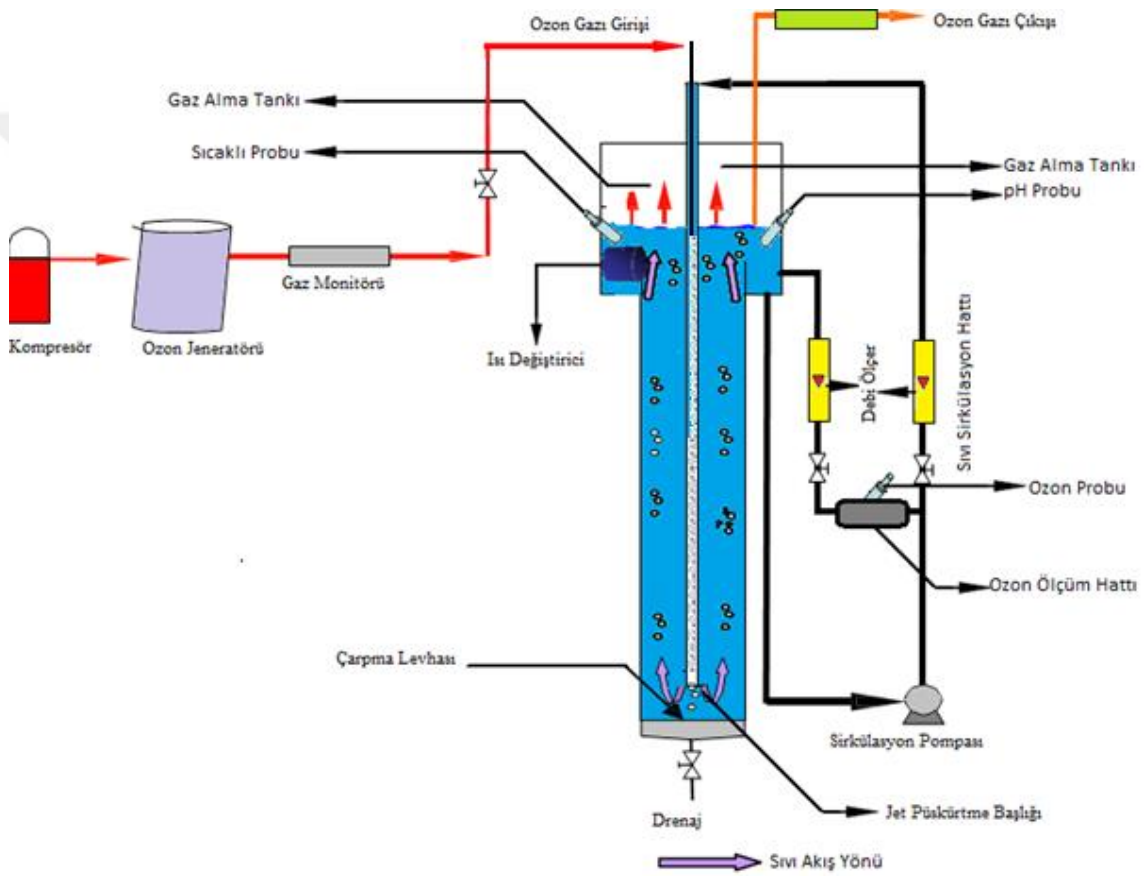
Bu çalışmada kullanılan boru tipi jet reaktörün akış şeması Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Deneysel sistemde, çözünmüş ozon, çözünmüş oksijen, gaz ozon, sıcaklık, pH, gaz debisini ve sıvı sirkülasyon debisini ölçmek için çeşitli ekipmanlar kullanılmıştır. Çözünmüş ozon, çözünmüş oksijen, gaz ozon, sıcaklık, pH değerleri PLC pano aracılığıyla bilgisayara kaydedilerek kontrol edilmiş ve kayıt altına alınmıştır.

PLC pano üzerinde oluşturulan otomasyon sayesinde, sistem otomatik olarak kontrol edilebilir ve PLC panoya bağlanan bilgisayarla da yönetilebilir. Bu otomasyon sayesinde sistem parametreleri zamana bağlı olarak sayısal ya da grafiksel olarak kontrol edilip kaydedilebilir.

Ozon jeneratöründe üretilen ozon gazı teflon malzemeden yapılmış boru sistemi ile reaktörün en üstünden ve reaktörle aynı merkezde bulunan yarım parmak paslanmaz çelik boru içerisinde sirküle edilen sıvı ile karıştırılarak sisteme gönderilir. Gaz sıvı karışımı reaktörün en üst kesiminden merkez doğrultusunda yarım parmak paslanmaz çelik boru ile reaktör tabanına kadar ulaştırılır. Tabanda bulunan çarpma levhasına çarpan sıvı-gaz karışımı reaktörün üst kesimine kadar yükselir. Reaktörün üst kesiminde bulunan ve gaz-sıvı karışımının ulaştığı geniş bölmeye gaz alma tankı denilmektedir. Gaz alma tankı içerisinde reaktör sıcaklığını ayarlamak için bir adet ısı değiştirici (serpantin), pH ve sıcaklık için birer adet prop bulunmaktadır. pH ve sıcaklık kontrolleri otomasyon aracılığıyla otomatik yapılmıştır. Sıcaklığı sabit olarak tutmak için otomasyonla otomatik kontrol edilen oransal vana ve çeşme suyu kullanılmıştır.

Yapılan bu çalışmada pH ölçümleri sistem tarafından otomatik yapılmıştır fakat pH ayarlamaları manuel olarak yapılmıştır. Reaktöre gönderilen gaz debisi ozon jeneratörü çıkışına yerleştirilmiş gaz debimetresi yardımıyla manuel ayarlanmıştır. Sıvı sirkülasyon

hattı ikiye ayrılmaktadır. Bundan biri ana sirkülasyon hatta diğeri ise ozon ölçümlerinin yapıldığı hattır. Sıvı sirkülasyon hızları hatlar üzerinde bulunan vanalar ve sıvı debi metreleri yardımıyla manuel olarak yapılmıştır. İki farklı sıvı sirkülasyon hattı bulunmasının nedeni ozon ölçümü yapmak için kullandığımız probun her zaman sabit sirkülasyon debisinde çalışmak zorunda olmasıdır. Bu nedenle ana sirkülasyon hattı yanında sürekli sabit debide çalışan sirkülasyon hattı oluşturulmuştur.



Şekil 3.1. Boru tipi jet reaktörün akış şeması

3.2. Ozon Gazının Üretilmesi ve Sisteme Verilmesi

Ozon gazının üretilmesi için kuru havadan yararlanılmıştır. Dalgakıran D kompresör yardımıyla üretilen havanın nemini gidermek için hava kurutucu kullanılmıştır. Hava kurutucudan önce toz ve nem tutucu, kurutucudan sonra ise basınç regülatörü yerleştirilerek ozon jeneratörüne (Anseros COM AD-8) 1 bar basınçta kuru hava girişi

sağlanmıştır. Ozon jeneratörüne verilen hava jeneratörün arka tarafında bulunan hava girişinden verilmekte ve hava debisi jeneratörün ön yüzeyinde bulunan debi ölçer sayesinde ayarlanmaktadır. Ozon jeneratörü en fazla 300 L/saat gaz işleyecek biçimde tasarlanmıştır. Yapılan denemelerde jeneratöre 250 L/saat kuru hava verilmesi durumunda en fazla 25 g/m³ ozon gazı konsantrasyonuna ulaşılmıştır.

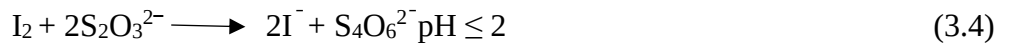
3.3. Çözünmüş Ozon Gazı Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Çözünmüş ozon ölçümleri potantistatik çözünmüş ozon probu kullanılarak ozon metre aracılığı ile belli aralıklarda bilgisayara aktararak yapılmıştır. Kullanılan ozon probunun sudaki pas, organik madde ve kireç gibi unsurlardan dolayı kirlenmesi ve okuma hatalarına yol açtığı ön denemelerde belirlendiğinden, tüm denemeler deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Ancak buna rağmen kullanılan su içerisindeki safsızlıkların okuma hatalarına yol açıp açmadığının belirlenmesi için iyodimetrik yöntem kullanılarak da çözünmüş ozon ölçümleri yapılmış ve probun ölçtüğü değerler ile kıyaslanmıştır.

İyodimetrik yöntemle 8 mg/L ozon konsantrasyonlarına kadar doğru okuma yapılabilmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda adsorplayıcı yetersiz kaldığı için okuma hataları oluşabilmektedir. Bu sebeple gerekli seyretmeler yapılarak sonuçlar okunmuştur. Kullanılan iyodimetrik ozon ölçüm yöntemi ise aşağıda verilmiştir.



veya



Ozon gazının stabilitesi her sıcaklık artışında (donma noktasının üstünde) ve 3'ten yüksek pH artışında düşer. Ozon stabil olmadığından saklanamaz. Düşük sıcaklık ve pH'da olmalıdır.

İyodimetrik metot çoğu uçucu organikler olan birkaç girişim yapan maddeye bağlı olarak iyi tahmin yapabilen nicel bir yöntemdir. Ozon, bir potasyum iyodür çözeltisinde I_2 serbest bırakır. Doğru sonuçlar için ozon adsorpsiyonu sırasında çözelti alkali olur.

Pratikte KI çözeltisi, proses esnasında hızlıca alkali hale gelir ve bu yüzden tamponlanma gerektirmez. Sonra derhal asitlendirilir. Serbest I_2 standart 0,005 M sodyum tiyosulfat ile nişasta indikatörü katılıp titre edilir.

Ozon probunun çalışma basıncının belirlenmesi için bir dizi deney yapılmıştır. Yapılan deneylerde ozon prob ölçüm kolu için farklı debilerde sıvı geçişi sağlanmış ve ozon probunun bu sıvı debilerinde ölçtüğü değerler, titrimetrik yöntem aracılığıyla kontrol edilmiştir. Yapılan kontroller sonucu kullanılan ozon probunun en iyi ölçüm yaptığı debi değeri 6 L/dk olarak belirlemiş ve tüm çalışma boyunca ozon prob ölçüm kolu 6 L/dk değerinde sabit tutulmuştur.

Yapılan bütün deneylerde belli zaman aralıklarıyla probdan kaynaklanan herhangi bir okuma hatası oluşup oluşmadığını belirlemek için iyodimetrik yöntemle kontroller yapılmıştır. Eğer probdan kaynaklı bir hata oluşumu varsa bu hatayı düzeltmek için üretici firmanın önerilerini de dikkate alarak gerekli işlemler (prob temizliği ve kalibrasyon) yapılmıştır.

3.3.1. Çözünmüş ozon tayininde kullanılan reaktifler

- Potasyum iyodür çözeltisi: Yüksek ozon dozu nedeniyle %90'lık KI çözeltisi hazırlanmıştır.
- Sülfürik asit: 1N H_2SO_4
- Standart sodyum tiyosülfat: 0,1M

- Standart sodyum tiyosülfat titrant: 0,005M'lık $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- Nişasta indikatörü ve kör test için Standart iyot: 0,1M
- Standart iyot titrant: 0,005 M

3.3.2. Çözünmüş ozon tayin yöntemi

Gaz yıkama şişesi gibi çalışan jet loop reaktörden 50 ml ozonlanmış su numunesi alınır, ozon adsorplayıcı %90 KI çözeltisinden 10 ml katılır ve çalkalanır. Daha sonra 2,5 ml, 1N H_2SO_4 ilave edilerek pH değerinin 2'nin altına düşmesi sağlanır. Serbest iodyin sarı rengi çıkana kadar 0,005 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrantıyla titre edilir. Son olarak 0,5 ml nişasta indikatörü eklenerek mavi rengin oluşumu sağlanır ve oluşan mavi renk kaybolana kadar titrasyona devam edilir.

Kör test: 50 ml KI çözeltisine 1N H_2SO_4 den 2,5 ml ve nişasta indikatöründen 0,5 ml ilave edilir.

- Çözeltide mavi renk oluşuyorsa mavi renk kaybolana kadar 0,005 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrantıyla titre edilip sonucu kaydedilir.
- Çözeltide hiç mavi renk oluşmuyorsa 0,005 M iyot çözeltisi ile mavi renk oluşuncaya kadar titrasyona devam edilir. Daha sonra mavi renk kaybolana kadar 0,005 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrantı ile geri titrasyon yapılır ve sonucun farkı alınır.

Ozon konsantrasyonu hesaplanmadan önce yukarıda elde edilen sonuç örneğin titrasyonundan çıkarılır veya eklenir. Ozon konsantrasyonu (3.5) eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$mgO_3/L = \frac{(A \pm B) \cdot M \cdot 2400}{\text{Örnek}(ml)} \quad (3.5)$$

A= ml örneğin titrantı

B= ml körün titrantı (-veya+)

M= Na₂S₂O₃'ün molaritesi

3.4. Ozon Gaz Kütle Transfer Katsayısının Belirlenmesi

Ozon gazının hacimsel kütle transfer katsayısını ($K_L a$) hesaplamak için denklem (3.6)'dan yararlanılmıştır. Ozon suda az çözünen bir gaz olduğu için gaz fazı direnci ihmal edilir.

$$\frac{dC}{dt} = K_L a. (C_s - C) - k_d. C \quad (3.6)$$

C: Çözülmüş ozon konsantrasyonu (mg/L)

$K_L a$: Sıvı fazda ozonun hacimsel kütle transfer katsayısı

C_s : Ozonun doyumluk konsantrasyonu (mg/L)

k_d : Ozonun kendiliğinden bozunma sabiti

k_d değeri, ortama ozon gazı verildikten sonra çözülmüş ozonun zamanla azalmasına bağlı olarak hesaplanır. Birinci dereceden reaksiyon kinetiğiyle azaldığı bilinen ozonun bozunma katsayısı (3.6) eşitliğinin sağındaki ilk terim sıfır olduğunda;

$$\frac{dC}{dt} = -k_d. C \quad (3.7)$$

ifadesiyle hesaplanır.

Yapılan çalışmada kütle transfer katsayısının belirlenmek için yüksek pH değerlerinde ozonun bozunma sabitinin belirlenmesindeki zorluk sebebiyle düşük pH değerlerinde çalışılmıştır. Düşük pH değerlerinde k_d ihmal edilebilecek seviyede olduğu için bu değer kullanılmamıştır.

3.5. Boru Tipi Jet Reaktörde Güç Tüketiminin Hesaplanması

Jet reaktörde reaktörün dış çapı ve emme tüpünün çapı ile püskürtme başlığının çapı değişikçe, sisteme aktarılması gereken enerji miktarı da önemli ölçüde değişir. Boru tip jet reaktörde sisteme aktarılan enerji miktarı gaz-su karışımının sisteme püskürtüldüğü boru ucundaki kinetik enerji üzerinden denklem (3.8) yardımıyla hesaplanabilir.

$$E = Q_s \cdot \Delta P = Q_s \cdot \left(\rho \cdot \frac{v^2}{2} \right) \quad (3.8)$$

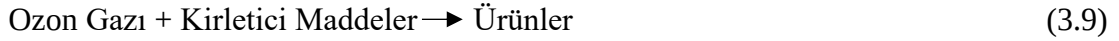
Boru tipi jet reaktörde püskürtme yapısında yarım parmak boru kullanılmış olup denklem (3.8)'de belirtilen v , boru uçundaki gaz-su karışım hızını ifade etmektedir.

3.6. Boru Tipi Jet Reaktörde Ozonlama Sonucu Boyar Madde Gideriminin Kimyasal Kinetik Hesapları ve Reaksiyon Derecesinin Belirlenmesi

Kimyasal kinetik en genel anlamıyla, tepkime hızlarıyla ilgilenen bilim dalıdır. Bir tepkimenin belirli koşullarda hangi hızla yürüdüğü, tepkime hızına hangi faktörlerin etkisinin olduğu, tepkime hızının nasıl değiştirilebileceği, tepkimenin hangi basamaklar üzerinden yürüdüğü gibi soruların yanıtları kimyasal kinetiğin içerisinde yer alır. Bu genellemeyle birlikte konuyu biraz daha karmaşık değerlendirirsek, tepkimeye girecek iki molekül birbirine yaklaştığı zaman neler olacağı, nasıl tepkimeye girecekleri ve nasıl tepkime ürünlerine dönüşecekleri sorularının yanıtları da kimyasal kinetikle açıklanabilir.

Kimyasal kinetikte reaksiyon dereceleri ve reaksiyon hız sabitlerini belirlemek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışmada reaksiyon derecesini belirlemek için 0, 1 ve 2 derece reaksiyonlar ile yalancı birinci derece reaksiyonlara uyan kinetik hesaplamalar yapılmış ve en uygun derece için reaksiyon hız sabitlerini belirlenmiştir.

Ozonun kirletici maddelerle reaksiyonu



şeklinde ifade edilebilir. Normalde ikinci ve daha yüksek dereceden gerçekleşen bu reaksiyonlar, reaksiyona giren maddelerden birinin diğerlerinde çok fazla olması durumunda yalancı birinci dereceden gerçekleşen reaksiyon halini alır. Örneğin A ve B maddeleri reaksiyona girerek Denklem (3.9)'daki gibi reaksiyon verdiklerini var sayalım. Ortamda B maddesi miktarı A maddesi miktarından çok çok fazlaysa yani B maddesi miktarı reaksiyon ortamında sınırsız davranış sergiliyorlarsa reaksiyon hız sabiti yalnız A maddesi üzerinden belirlenir. Bu durumda birinci dereceden reaksiyon gibi hareket eder ve reaksiyon hızı Denklem 3.10'daki gibi yazılabilir.

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad (3.10)$$

Denklem (3.10) kullanılarak elde edilen 3.11 denklemi yardımıyla da reaksiyon hız sabiti bulunur.

$$\ln(C) = \ln(C_0) - kt \quad (3.11)$$

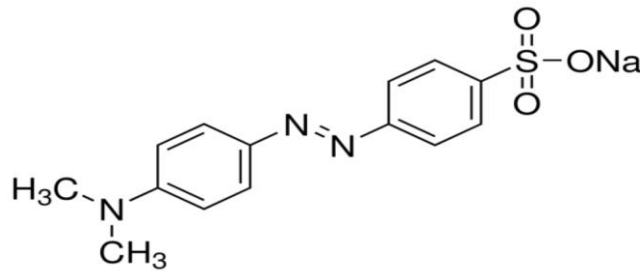
Çalışmada ozonlama ile metil oranjin giderilmesi yalancı birinci dereceden reaksiyonlara da iyi uyduğu için kinetik hız katsayıları 3.11 denklemi ile hesaplanmıştır.

3.7. Çalışmada Kullanılan Boyarmaddenin (Metil Oranj) Genel Özellikleri ve Metil Oranj Çözeltilerinin Hazırlanması

Metil oranj (MO) tekstil endüstrisi, laboratuvar çalışmaları ve diğer ticari ürünlerde yaygın olarak kullanılan asidik anyonik mono-azo boyalardandır. Bu boya sucul yaşam için toksiktir. İnsanların bu boyaya aşırı dozda maruz kalması sonucu kalp atış hızının artması, kusma, şok, siyanoz, sarılık, kuadripleji ve doku nekrozu gibi sorunlarla karşılaşabilir (Chung *et al.* 1981; Bhatnagar and Jain 2005; Azami *et al.* 2012; Gong *et al.* 2013; Mahmoodian *et al.* 2015; Chaukura *et al.* 2017; Darwish *et al.* 2019).

$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ moleküler formülü ifade edilen metil oranj 327,33 gr molekül ağırlığına sahiptir. MO mavi-yeşil renkteki ışığı absorplar, yapısında 4-(4-(Dimetilamino) fenilazo) benzen, sülfonik asit ve sodyum tuzu bulunur. Şekil 3.2’ de metil oranjın yapısal formülü gösterilmektedir (Tükenmez 2013; Kalpazan 2014).

Metil oranj endüstriyel kuruluşların yaygın olarak kullandığı azo boyaların basit bir modelidir. MO sülfonik gruplara sahip olduğu için suda yüksek oranda çözünür. Distile suda hazırlanan MO çözeltileri UV görünür spektrumda 270 ve 465 nm’ lik bantlarda iki maksimum absorbands piki gösterir. Bu piklerden güçlü olanı 465 nm’ lik olandır (Samarghandi *et al.* 2009; Kalpazan 2014).



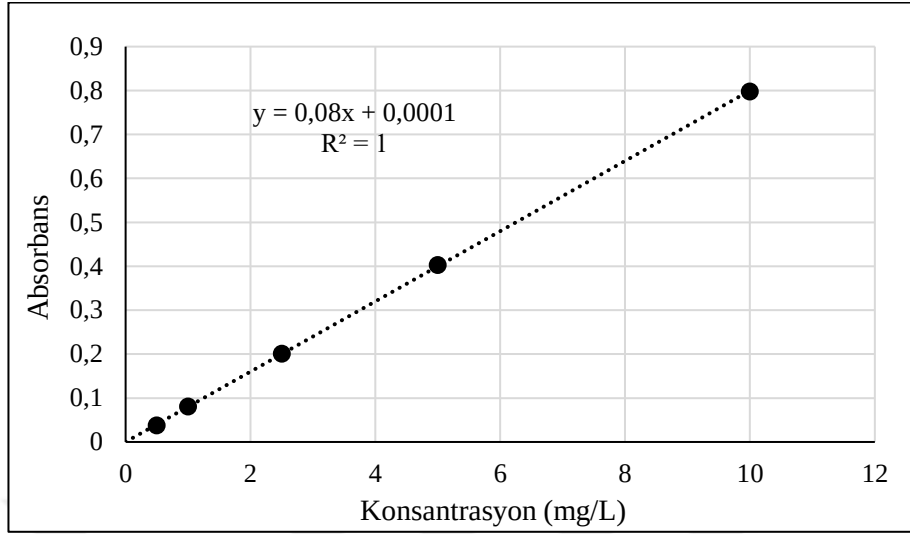
Şekil 3.2. Metil Oranjın yapısal formülü

Bu çalışmada metil oranj çözeltileri saf su kullanılarak hazırlandıktan sonra BTJR’ye aktarılmıştır. 50, 100, 200, 400 mg/L konsantrasyonlara sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca tuz kullanılan deneylerde ilave olarak metil oranj çözeltisine, tekstil enüstrisinde boyamaya yardımcı kimyasallardan olan sodyum klorür (NaCl) tuzu ilave edilmiştir.

3.8. Yapılan Analizler ve Kullanılan Kalibrasyon Eğrileri

3.8.1. Renk analizi

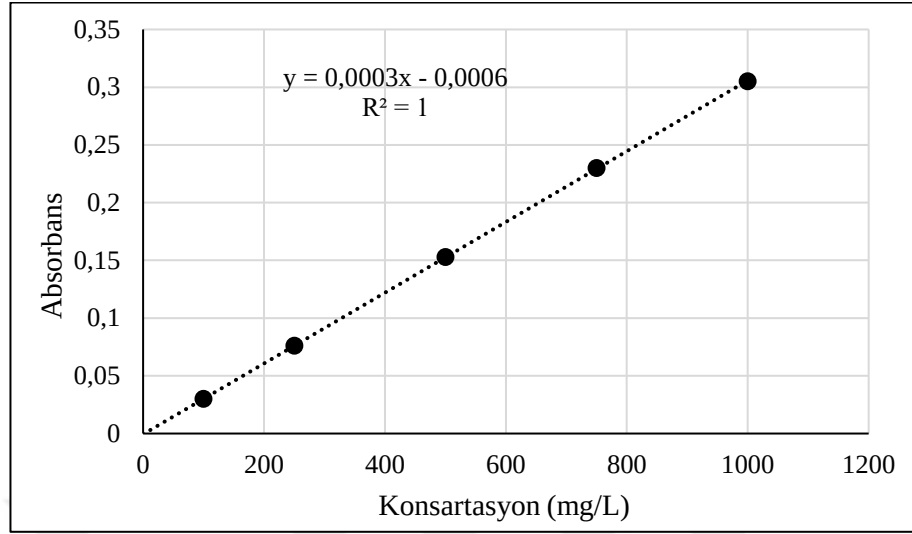
Renk analizleri spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır. Numunelerin rengi gerekli işlemler yapıldıktan sonra spektrofotometre yardımıyla okunmuştur. Bu okumalar yapılırken kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3. Renk analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi (465 nm)

3.8.2. KOİ analizi

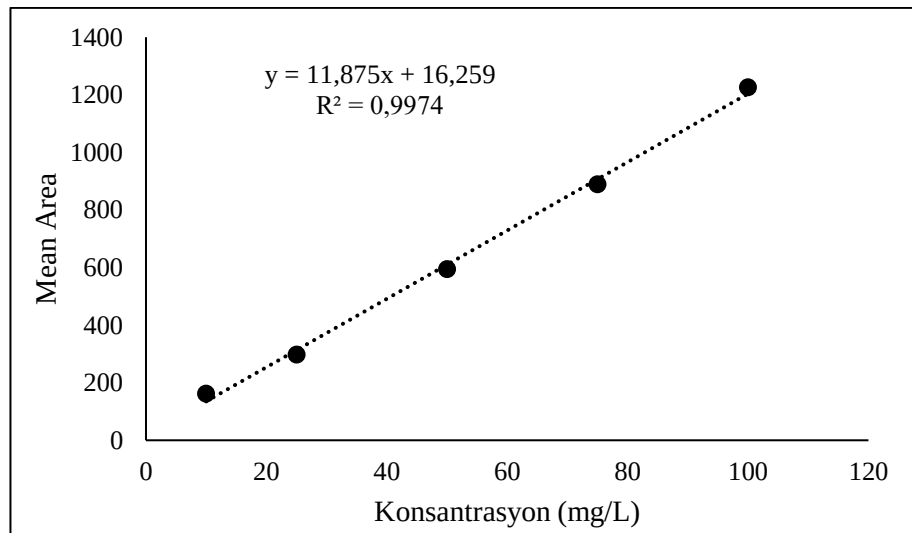
KOİ analizi yapmak için ilk önce parçalama ve asit çözeltisi hazırlanmıştır. Yüksek konsantrasyonlu KOİ analizleri için parçalama çözeltisi 10,216 gr $K_2Cr_2O_7$ yaklaşık $105^{\circ}C$ 'de kurutularak 500 ml saf suda çözünmüş, 33,3 gr $HgSO_4$ (yaklaşık $105^{\circ}C$ 'de kurutulmuş) ve 167 ml H_2SO_4 ilave edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığına geldiğinde 1 litreye tamamlanmıştır. KOİ analizi için numunelerden 1,5 ml alınmış, üzerine 1 ml parçalanma çözeltisi ve 2 ml asit çözeltisi eklenerek $148^{\circ}C$ 'de 2 saat bekletilmiştir. Bu işlemlerden sonra sonuç okuma işlemi spektrofotometre yardımıyla yapılmıştır. Bu işlemlerde kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. KOİ analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

3.8.3. TOK analizi

TOK analizleri gerekli işlemler yapıldıktan sonra Shimadzu TOC/TN-L markalı cihaz yardımıyla yapılmıştır. Kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. TOK analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

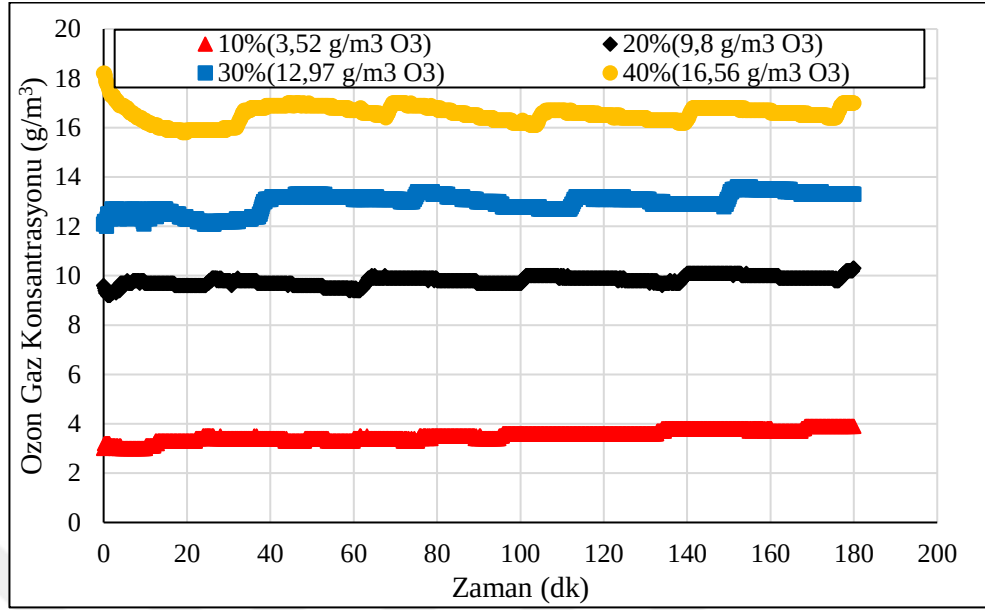
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Boru Tipi Jet Reaktörde Ozonun Kütle Transferi Deneyleri

Ozonun kütle transferinin incelendiği bu deneylerdeki asıl amaç jet loop reaktör (Şekil 2.9.d) ve boru tipi jet reaktörün (Şekil 2.9.e) performanslarını karşılaştırarak değerlendirmektir. Cengiz (2011) yapmış olduğu çalışmada jet loop reaktörün boru tipli modeline çevrilmeden önceki performansını incelemiştir. Bu çalışmada ise aynı deney şartlarında ($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, $Q_p=6\text{ L/dk}$, $\text{pH}<3$) ozonun kütle transferini etkileyen çeşitli parametrelerin JLR' de yapılan modifikasyonun etkisi araştırılmıştır.

BTJR'de ozonun kütle transferi özelliklerin belirlenmesi deneylerinde sirkülasyon debisi ve ozon gaz konsantrasyonu değişken olarak seçilmiştir. Bu değerlerin değişimine bağlı olarak K_{La} ve çözülmüş ozon doygunluk konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve ölçülmüştür. Şekil 4.1'de deneyler süresince ozon jeneratörünün farklı çalışma kapasitelerinde (OJK) üretebildiği ozon gazı konsantrasyonlarının değişimleri gösterilmektedir. Uygulanan voltaj ve BTJR'deki basınç değişimlerine bağlı olarak üretilen ozon gazının konsantrasyonlarında çok az değişimler olabilmektedir. Şekil 4.1 deneyler süresince BTJR'e verilen ozon gazının sabit konsantrasyonda verilebildiğini göstermektedir.

Hesaplamalarda deneyler boyunca BTJR'e verilen ozon gaz konsantrasyonlarının ortalama değerleri alınmıştır. Ozon gazının kütle transferi deneyleri süresince ozon gaz debisi, sıcaklık ve pH değeri değiştirilmemiştir. Ozon jeneratörü çalışma kapasitesi artışı ile üretilen ozon gazı konsantrasyonu da artmaktadır. Bu artış Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Ozon jeneratör kapasitesi ve üretilen ozon gaz konsantrasyonların deney süresince değişimi

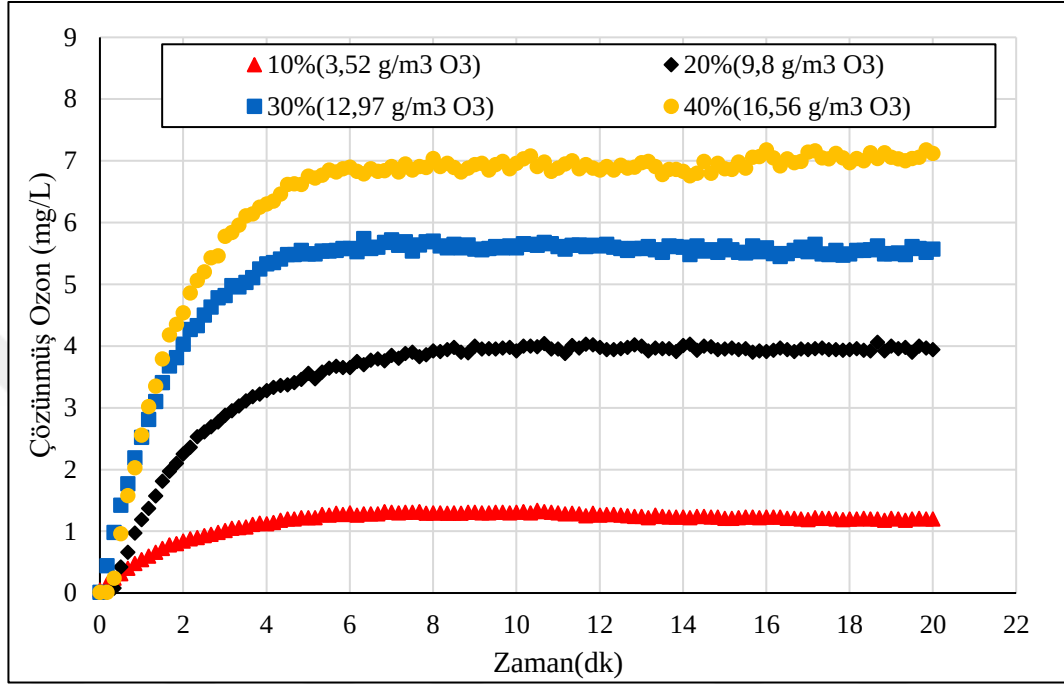
Sirkülasyon pompası 8, 16, 24, 32, 40, 48, 64 ve 80 L/dk ve ozon jeneratörü ise %10, 20, 30 ve 40 kapasitelerinde çalıştırılmıştır. Kapasite değerlerine karşılık ozon jeneratörün ürettiği ozon konsantrasyonları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

4.1.1. Sirkülasyon debisi ve sisteme verilen ozon gaz konsantrasyonunun ozon gazı doygunluk değerine (C_s) etkisi

BTJR’de sirkülasyon debisi ve sisteme verilen ozon gazı konsantrasyonun zamanla çözünmüş ozon değerine nasıl etki ettiği Şekil 4.2 ve 4.3’de gösterilmiştir. Şekil 4.2’ de sabit sirkülasyon debisi (40 L/dk) ve değişken ozon jeneratör kapasitelerine göre zamanla çözünmüş ozon değişimi incelenmiştir. Sonuç olarak OJK artışı daha fazla gaz ozon konsantrasyonu üretilmesi anlamına geldiği için reaktör içindeki çözünmüş ozon konsantrasyonunu artırmıştır.

BTJR’de Şekil 4.2’de görüldüğü gibi çözünmüş ozon konsantrasyonu hızlı bir artışla yaklaşık 6 dakika sonunda sabitlenmeye başlamıştır. Çözünmüş ozon konsantrasyonları

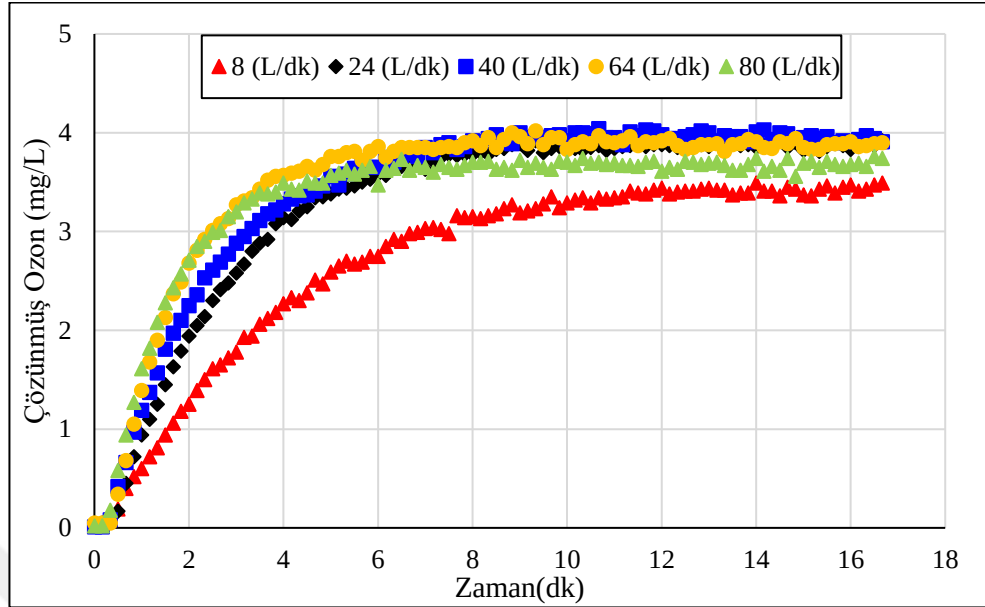
BTJR'e bağı olan ozon probu sayesinde okunmuş ve doygunluk C_s değeri değeri Denklem 3.6'da belirtilen eşitlik sayesinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. Sabit sirkülasyon debisinde ozon gaz konsatrasyonu değişiminin zamanla çözünmüş ozon konsantrasyonuna etkisi
($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, $\text{pH}<3$, $Q_p=6\text{ L/dk}$)

Çözünmüş ozon konsantrasyonuna sirkülasyon debisinin etkisi ise Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.3'de sabit $9,8\text{ g/m}^3$ ozon gazı BTJR'e verilmiş ve farklı sirkülasyon debilerinde çözünmüş ozon konsantrasyonları ölçülmüştür.

Sirkülasyon debisi artışı çözünmüş ozon konsantrasyonu üzerinde 8 L/dk 'dan daha yüksek debi değerlerde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ancak artan sirkülasyon debileri ilk 4 dakika içerisinde çözünmüş ozon gazı konsantrasyonun daha hızlı artışına neden olmuştur. Benzer şekilde çözünmüş ozonun doygunluk değerine ulaşması düşük sirkülasyon debilerinde biraz daha uzun sürmektedir.



Şekil 4.3. Sabit ozon jeneratör kapasitesinde sirkülasyon debisini çözünmüş ozon konsantrasyonuna etkisi

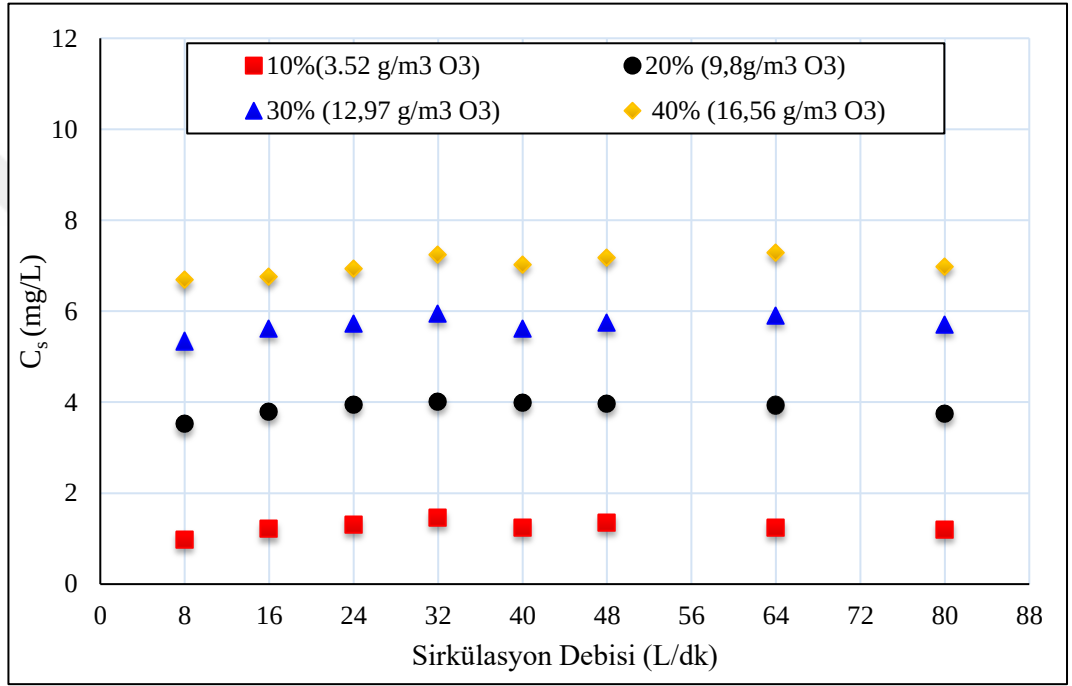
($T = 20^{\circ}\text{C}$, $V = 16 \text{ L}$, $Q_g = 250 \text{ L/sa}$, $\text{pH} < 3$, $Q_p = 6 \text{ L/dk}$, $\text{OJK} = 20\%$ ($9,8 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$))

Sirkülasyon debisi ve sisteme verilen ozon gaz konsantrasyonunun BTJR’de C_s (ozon gazının doygunluk konsantrasyonu) değeri üzerindeki etkisi Çizelge 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Ozon jeneratör kapasitesi ve sirkülasyon debilerinin C_s değeri değişimine etkisi

Sıvı Sirkülasyon Debisi (L/dk)	Ozon jeneratör kapasitesi ve üretilen ozon gaz konsantrasyonları ($\text{g O}_3/\text{m}^3$)			
	10% ($3,52 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$)	20% ($9,8 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$)	30% ($12,97 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$)	40% ($16,56 \text{ g/m}^3 \text{ O}_3$)
	Çözünmüş ozon doygunluk konsantrasyonu C_s (mg/L)			
8	0,98	3,52	5,34	6,69
16	1,21	3,79	5,61	6,75
24	1,31	3,95	5,73	6,93
32	1,46	4,01	5,95	7,25
40	1,24	3,98	5,62	7,02
48	1,35	3,96	5,75	7,18
64	1,23	3,94	5,91	7,28
80	1,20	3,74	5,70	6,99
Otalama C_s (mg/L)	1,25	3,86	5,70	7,01

C_s değerine beklenildiği gibi sirkülasyon debisi değişiminin önemli bir etkisi olmamış fakat ozon gaz konsantrasyonunun artışı ile C_s değerlerinin de artış gösterdiği belirlenmiş olup bu durum Şekil 4.4’de özetlenmiştir. 3.52 g/m³ sabit ozon gaz konsantrasyonunda C_s değeri, tüm sirkülasyon debilerin de ortalama 1,25 mg/L iken, 16.56 g/m³ sabit ozon gaz konsantrasyonunda ortalama 7 mg/L değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.4. Ozon gaz kütlesi ve sirkülasyon debilerinin C_s değerine etkisi
($T=20^\circ\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, $\text{pH}<3$, $Q_p=6\text{ L/dk}$)

4.1.2. Sirkülasyon debisi ve ozon gaz konsantrasyonunun K_{La} değeri üzerine etkisi

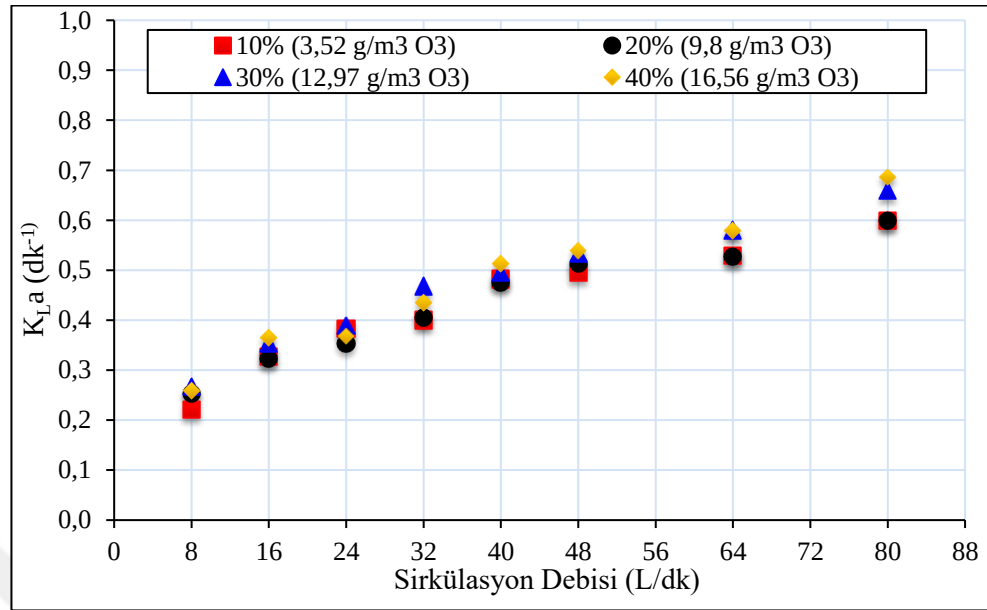
BTJR’de ozonun hacimsel kütle transfer katsayısının belirlendiği deneylerde %10, 20, 30 ve 40 ozon jeneratör kapasiteleri ve 8, 16, 24, 32, 40, 64 ve 80 (L/dk) sirkülasyon debilerinde çalışılmıştır. Bu değişkenlere bağlı olarak $K_{La}\text{ dk}^{-1}$ değerlerindeki değişimler araştırılmıştır ve yapılan deney sonuçları Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Ozon jeneratör kapasitesi ve sirkülasyon debilerinin K_{La} değeri değişimine etkisinin deney sonuçları

Sıvı Sirkülasyon debisi Debi (L/dk)	Ozon jeneratör kapasitesi ve üretilen ozon gaz konsantrasyonları (g O ₃ /m ³)				Ortalama K _{La} (dk ⁻¹)
	10% (3,52 g/m ³ O ₃)	20% (9,8 g/m ³ O ₃)	30% (12,97 g/m ³ O ₃)	40% (16,56 g/m ³ O ₃)	
	K _{La} (dk ⁻¹)				
8	0,22	0,25	0,27	0,26	0,25
16	0,33	0,32	0,35	0,36	0,34
24	0,38	0,35	0,39	0,37	0,37
32	0,40	0,41	0,47	0,43	0,43
40	0,48	0,47	0,49	0,51	0,49
48	0,49	0,51	0,53	0,54	0,52
64	0,53	0,53	0,58	0,58	0,55
80	0,60	0,60	0,66	0,69	0,64

Sirkülasyon debisinin ve sisteme verilen ozon gaz konsantrasyon değişiminin BTJR’de ozonun kütle transferine etkisi incelenmiştir ve K_{La} değerlerindeki değişim Şekil 4.5’de verilmiştir. Beklenildiği gibi sisteme verilen ozon gaz konsantrasyon artışının K_{La} değerine etkisi olmamıştır. Fakat sirkülasyon debisi değişimi K_{La} değerini önemli ölçüde etkilemektedir.

Sirkülasyon debisinin artması Şekil 4.5’de de görüldüğü gibi K_{La} değerini artırmaktadır. 8 L/dk sirkülasyon debisinde K_{La} değeri yaklaşık 0,25 dk⁻¹ iken 80 L/dk da yaklaşık 0,64 dk⁻¹ değerine ulaşmıştır. Bu durum BTJR’de sirkülasyon debisi artışı ile ozonun kütle transferinin daha iyi gerçekleştiğinin göstergesidir. Sıvı sirkülasyon debisi artışının K_{La} değerinde artışa sebep olmasının nedeni reaktör içinde oluşan kabarcık çapı ile doğrudan alakalıdır. Sıvı sirkülasyon debisi artışı BTJR’de oluşan kabarcık çaplarının daha küçük olmasına yol açtığından dolayı daha yüksek K_{La} değerlerine ulaşıldığı düşünülmektedir.



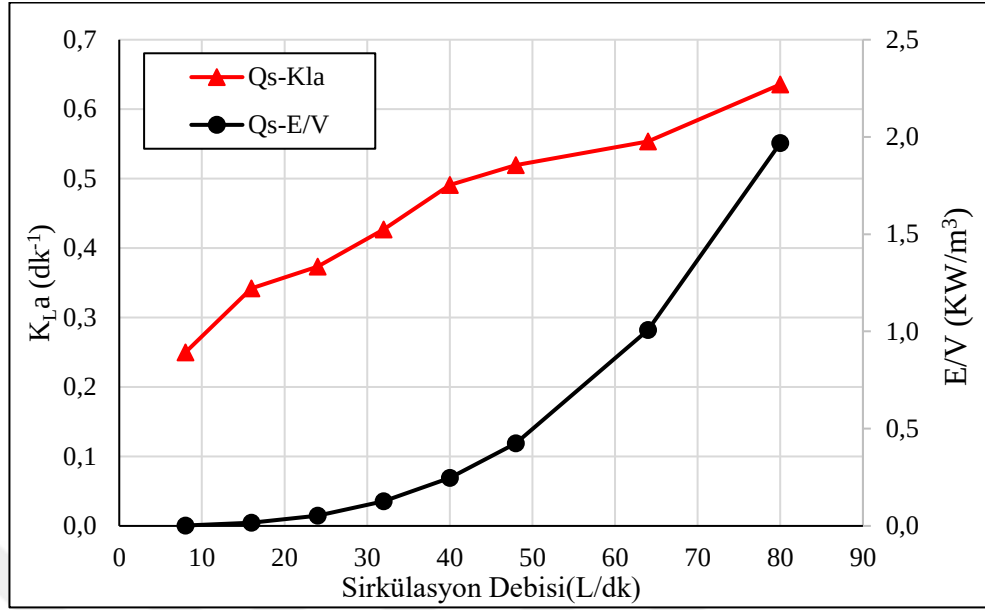
Şekil 4.5. Ozon gaz kütlesi ve sirkülasyon debilerinin K_{La} değerine etkisi
($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, $\text{pH}<3$, $Q_p=6\text{ L/dk}$)

4.1.3. BTJR' nin güç tüketimi ile K_{La} değerinin etkileşimi

Boru tipi jet reaktörünün güç tüketimi ile elde edilen K_{La} değerleri Çizelge 4.3'de sunulmuş ve Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 üzerinden değerlendirilmiştir. Şekil 4.6'da beklenildiği gibi sirkülasyon debisi artış hem K_{La} hem de birim hacim başına harcanan gücün artışına neden olmuştur.

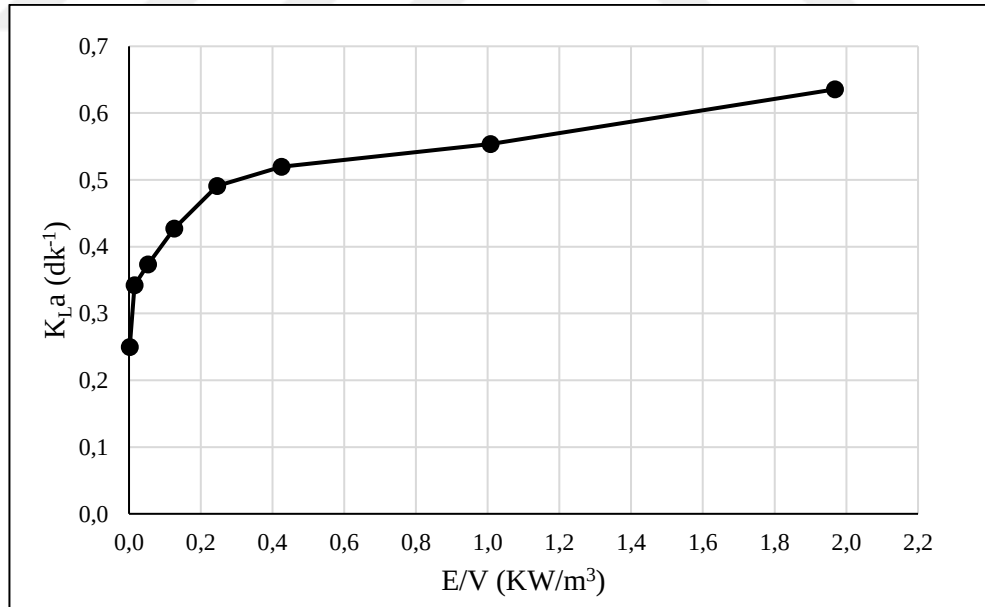
Çizelge 4.3. Sirkülasyon debisi, K_{La} ve sistemin tükettiği gücün karşılaştırılması

Q_s (L/dk)	Q_g (L/sa)	$K_{La}(\text{dk}^{-1})$	E (watt)	E/V (KW/m ³)
8	250	0,25	0,03	0,002
16	250	0,34	0,25	0,016
24	250	0,37	0,85	0,053
32	250	0,43	2,02	0,126
40	250	0,49	3,94	0,246
48	250	0,52	6,80	0,425
64	250	0,55	16,13	1,008
80	250	0,64	31,50	1,969



Şekil 4.6. Sirkülasyon debisi, K_{La} değeri ve sistemin birim hacim başına tükettiği gücün kıyaslanması

($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, $\text{pH}<3$, $Q_p=6\text{ L/dk}$)



Şekil 4.7. Sistemin birim hacim başına tükettiği güç ve K_{La} değeri değişimi

($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, $\text{pH}<3$, $Q_p=6\text{ L/dk}$)

Şekil 4.7’de ise birim hacim başına güç tüketimi ve K_{La} değerleri karşılaştırılmıştır. Harcanan güç tüketimi artışına bağlı olarak K_{La} değeri de artmıştır. Fakat bu artış

doğrusal olmamıştır. Özellikle şekil 4.6 ve 4.7’de de görülebildiği gibi 48 L/dk sirkülasyon debisinden sonra birim hacim başına tüketilen güç miktarında artış K_{La} değerindeki artışa göre daha hızlıdır. Örneğin 48 L/dk sirkülasyon debisinde hesaplanan K_{La} değeri 0.52 dk^{-1} ve birim hacim başına güç tüketimi 0.425 KW/m^3 iken, 64 L/dk sirkülasyon debisinde hesaplanan K_{La} değeri 0.55 dk^{-1} ve birim hacim başına güç tüketimi 1.008 KW/m^3 olmuştur. Yani K_{La} değerindeki artış yaklaşık %6 iken birim hacim başına harcanan güç miktarı 2.37 kat artış göstermiştir. Sonuç olarak harcanan güce oranla K_{La} değeri artışı daha yavaştır. Bu duruma, artan sirkülasyon hızıyla reaktör tabanına çarparak yükselen kabarcıkların birleşmesi sonucu gaz-sıvı ara yüzeyinin azalmasının yol açtığı düşünülmektedir.

BTJR’ün kütle transfer yeteneklerinin önceki nesil jet reaktörlere göre kaydettiği performans artışının kıyaslanması için Cengiz (2011) tarafından jet loop reaktörde yapılan çalışmalar göz önüne alınmıştır. Bu çalışma ve Cengiz (2011) tarafından elde edilen veriler Çizelge 4.4’de karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırma sonucu BTJR’de daha az güç tüketimi ile yaklaşık aynı K_{La} değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 4.4. Boru tipi jet reaktör ve Cengiz (2011)’de yapmış olduğu çalışmada kullandığı jet loop reaktörün harcanan enerjiler ve K_{La} değerleri açısından karşılaştırılması

		BTJR (V=16 L) (Bu Çalışma)		JLR (V=18 L) (Cengiz 2011)	
Q_s (L/dak)	Q_g (L/saat)	K_{La} (dk^{-1})	E/V (KW/m^3)	K_{La} (dk^{-1})	E/V (KW/m^3)
40	250	0,491	0,246	0,443	0,350
60	250	0,553	0,830	0,548	1,181
80	250	0,635	1,969	0,628	2,799

Cengiz (2011)’de yaptığı çalışmada JLR’de 40 L/dk sirkülasyon debisinde birim hacim başına $0,350 \text{ KW/m}^3$ güç harcayarak $0,443 \text{ dk}^{-1}$ K_{La} değerine ulaşmışken, bu çalışmada BTJR’de 40 L/dk sirkülasyon debisinde birim hacim başına $0,246 \text{ KW/m}^3$ güç harcayarak $0,491 \text{ dk}^{-1}$ K_{La} değeri elde edilmiştir. BTJR’de harcanan güç azalmakla birlikte K_{La} değerinde de çok azda olsa bir artış olmuştur. Bu durum bize daha az güç tüketimi ile daha yüksek kütle transfer katsayısı elde fırsatı sunmuştur. Böylece pahalı olan ve

üretildiği gibi kullanılması gereken ozon gazının daha yüksek hızda suya transferi sağlanabilecektir.

4.2. Boru Tipi Jet Reaktörde Boyar Maddenin Ozonlamayla Giderim Deneyleri

Bu çalışmada yapılan bütün deneyler sonucunda kontrol edilen kirletici parametreler renk, KOİ ve TOK değerleridir. Bu değerlerle ilgili sonuçlar çizelgelerde verilmiş ve grafiklerle değerlendirilmiştir.

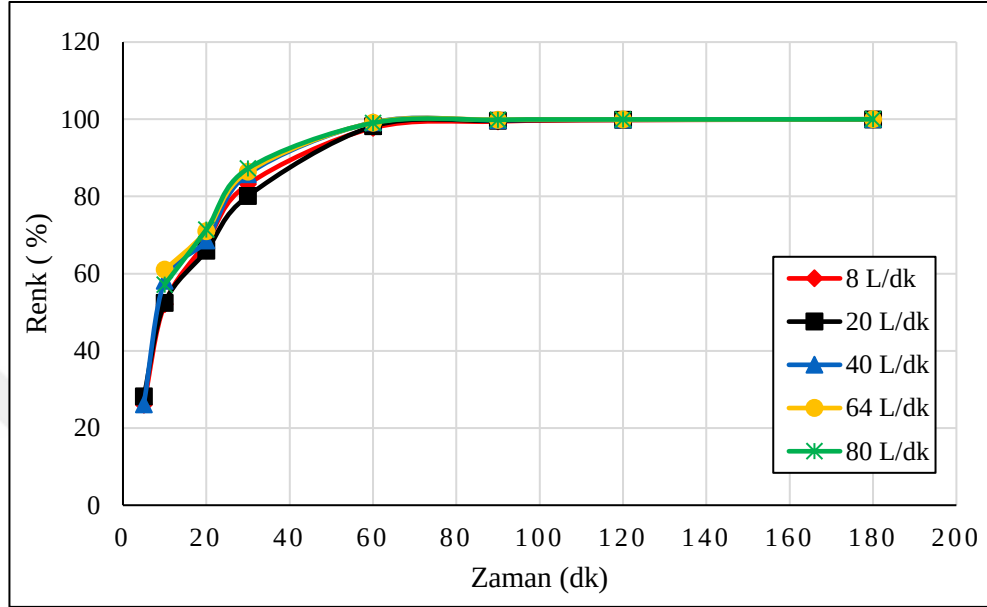
4.2.1. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine sirkülasyon debisinin etkisi

Sirkülasyon debisi BTJR’de itici kuvvet görevi görür. Yapılan çalışmada 8, 20, 40, 64 ve 80 L/dk’lık sirkülasyon debileri kullanılmıştır. Deney sisteminin diğer parametreleri ($T=20^{\circ}\text{C}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, ozon gaz besleme konsantrasyonu= $12,97\text{ g O}_3/\text{m}^3$, başlangıç MO konsantrasyonu= 200 mg/L , başlangıç $\text{pH}=6,5$) tüm debi değerlerinde sabit tutulmuş ve değişen sirkülasyon debilerinin renk giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tüm deneylerde farklı zamanlarda BTJR’den alınan numunelerde renk analizleri yapılmış sadece 64 ve 80 L/dk debilerde ilk 10 dakikalık süreçte reaktörde aşırı köpük oluşumundan dolayı numune alınamamıştır.

BTJR’de Şekil 4.8’de görüldüğü gibi sirkülasyon debisinin arttırılmasının renk gideriminde ciddi bir etkisi olmamıştır. Fakat sirkülasyon debisi artışı çok az da olsa renk giderim hızını artırmaktadır.

Sirkülasyon debisinin renk giderimine etkisinin incelendiği deneylerde sisteme sabit $12,97\text{ g/m}^3$ ozon gazı gönderilmiştir. 16 litrelik hacimde ve 8 L/dk sirkülasyon debisinde 10 dakika da %52 renk giderim verimine ulaşılırken 60 dakika sonunda %97 verim elde edilmiştir. 40 L/dk sirkülasyon debisinde ise 10 dakikada %61 ve bir saat içerisinde %99 verime ulaşılmıştır. Sirkülasyon debisinin 80 L/dk ya çıkarılmasının da renk giderim

verimi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Yapılan tüm deneylerde 60 dakikalık sürede %97 ve daha üzeri renk giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.8. Renk giderimine sirkülasyon debisinin etkisi

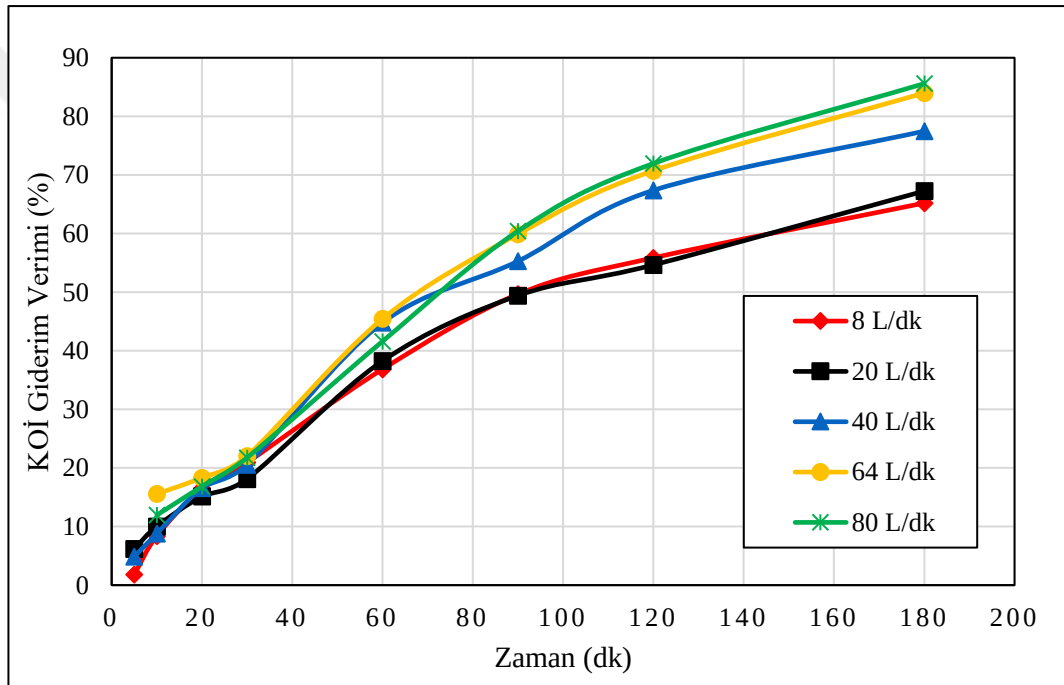
(T=20°C, V=16 L, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=12,97 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)

Boru tipi jet reaktörde sirkülasyon debisinin renk giderimi üzerinde önemli bir etkisi olmamasına rağmen KOİ giderimde etkisi bulunmaktadır. Çizelge 4.5’de sirkülasyon debisi etkisiyle elde edilen KOİ analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sirkülasyon debisi değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları

Zaman (dk)	Sıvı Sirkülasyon Debisi (L/dk)				
	8	20	40	64	80
	KOİ (mg/L)				
0	275,0	275,0	275,0	275,0	275,0
5	270,7	258,1	262,5		
10	252,6	247,6	251,7	232,9	242,9
20	230,3	233,5	230,2	225,3	229,4
30	218,0	225,3	219,2	215,0	215,8
60	174,1	169,9	152,3	150,5	161,1
90	138,8	139,2	123,4	110,6	109,2
120	121,7	124,8	90,0	80,7	77,3
180	95,9	90,1	62,1	44,2	39,7

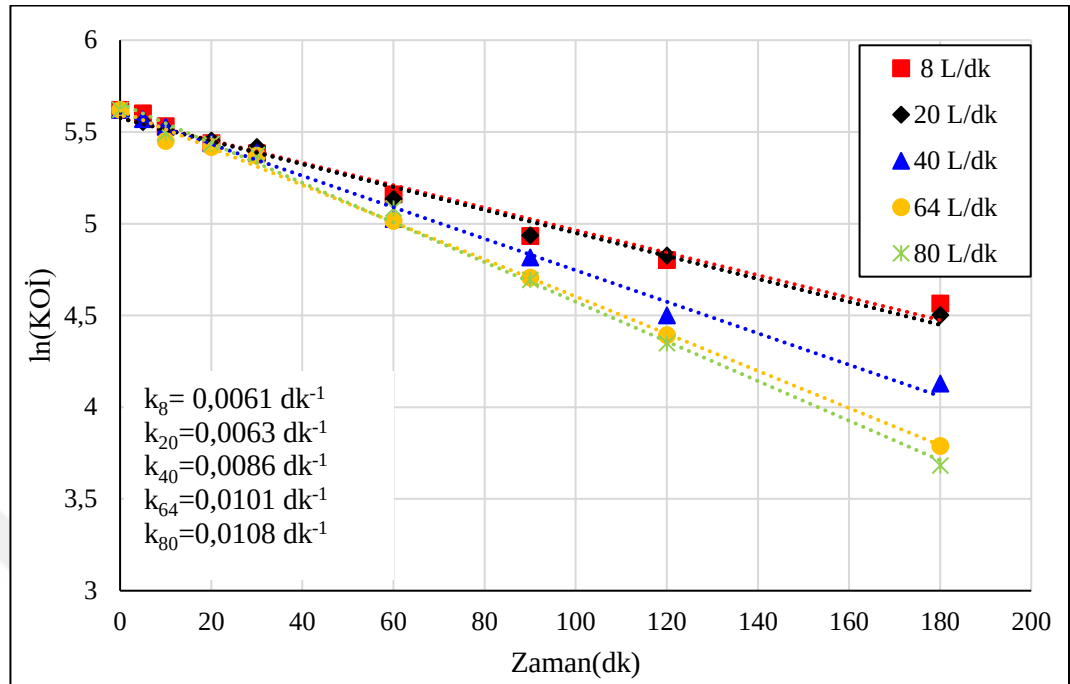
Örneğin sirkülasyon debisi 8 L/dk ayarlanıp deney sürecinde 10, 60 ve 180 dakika sonunda alınan numuneler üzerinden KOİ giderim verimlerine hesaplandığında sırasıyla %8, %36 ve %65 değerleri bulunmuştur. Fakat sirkülasyon debisinin 80 L/dk' ya getirilmesi ile aynı numune zamanlarında hesaplanan KOİ giderim verimleri sırasıyla %11, %41, %85'e çıkmıştır. Sirkülasyon debileri 8, 20, 40, 64 ve 80 L/dk olduğunda 180 dakikalık deney sonucu sırasıyla %65, 68, 77, 84 ve 85 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Şekil 4.9'da artan sirkülasyon debisiyle KOİ giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Sirkülasyon debisinin etkisiyle KOİ giderim verimleri

($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $12,97\text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç pH= $6,5$)

Sirkülasyon debisi etkisiyle KOİ giderimi yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiş kinetik grafiği ve reaksiyon hız sabitleri Şekil 4.10' da verilmiştir. KOİ giderimini reaksiyon hız sabiti üzerinden değerlendirecek olursak, sirkülasyon debisi atışı ile reaksiyon hız sabitinin de arttığı belirlenmiştir. Örneğin sirkülasyon debisi 8, 40 ve 80 L/dk olduğunda reaksiyon hız sabiti sırasıyla $0,0061$, $0,0086$ ve $0,0108\text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



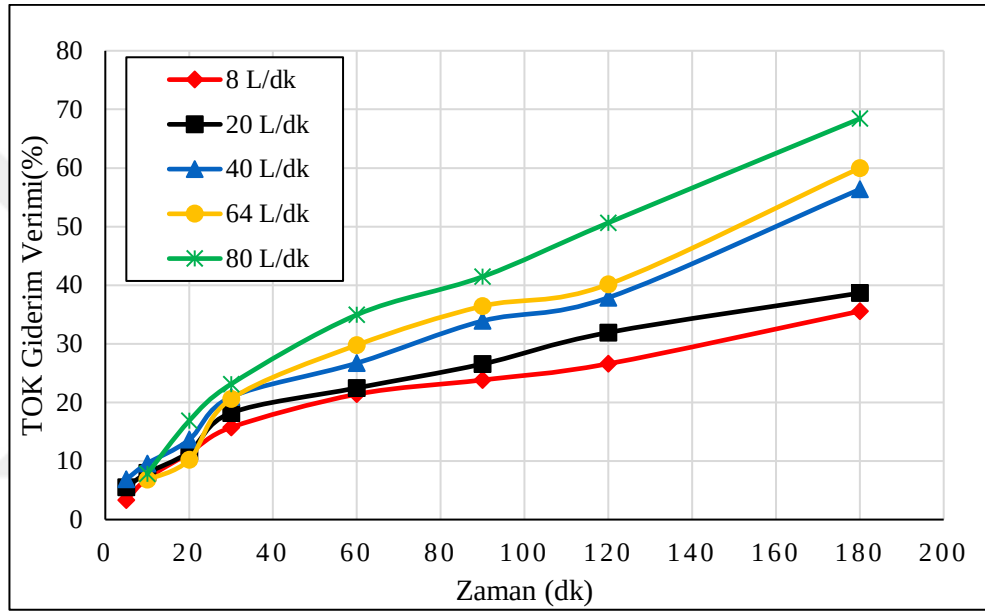
Şekil 4.10. Sirkülasyon debisinin etkisiyle KOİ değerleri değişiminin kinetik hesapları (T=20°C, V=16 L, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=12,97 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)

Sirkülasyon debisi değişimi KOİ ve TOK gideriminde benzer etkiye sahiptir. Yani sirkülasyon debisinin artışıyla TOK gideriminde de artış olmaktadır. Çizelge 4.6’da sirkülasyon debisi ile TOK değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir.

Çizelge 4.6. Sirkülasyon debisi değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları

Zaman (dk)	Sıvı Sirkülasyon Debisi (L/dk)				
	8	20	40	64	80
	TOK (mg/L)				
0	96,2	96,3	99,8	97,1	96,4
5	93,0	91,0	92,9		
10	89,5	88,6	90,2	90,4	88,9
20	85,3	85,2	86,2	87,2	80,2
30	81,0	78,7	78,9	77,1	74,1
60	75,6	74,6	73,1	68,1	62,7
90	73,3	70,7	65,9	61,7	56,4
120	70,6	65,5	62,0	58,1	47,6
180	62,0	59,1	43,5	38,8	30,4

BTJR’de sirkülasyon debisinin artışı TOK giderim verimleri üzerinden değerlendirirsek, 8 L/dk debide 10, 60 ve 180 dakikalık deney sürelerinde elde edilen verimler sırasıyla %7, 22 ve 35, 40 L/dk debide sırasıyla %9, 26 ve 56 iken 80 L/dk debide % 8, 35 ve 69 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Şekil 4.11’de TOK giderim veriminin artan sirkülasyon debileriyle zamana bağlı değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.11’den de sirkülasyon debisi artışının TOK giderimini artırdığı açıkça görülmektedir.

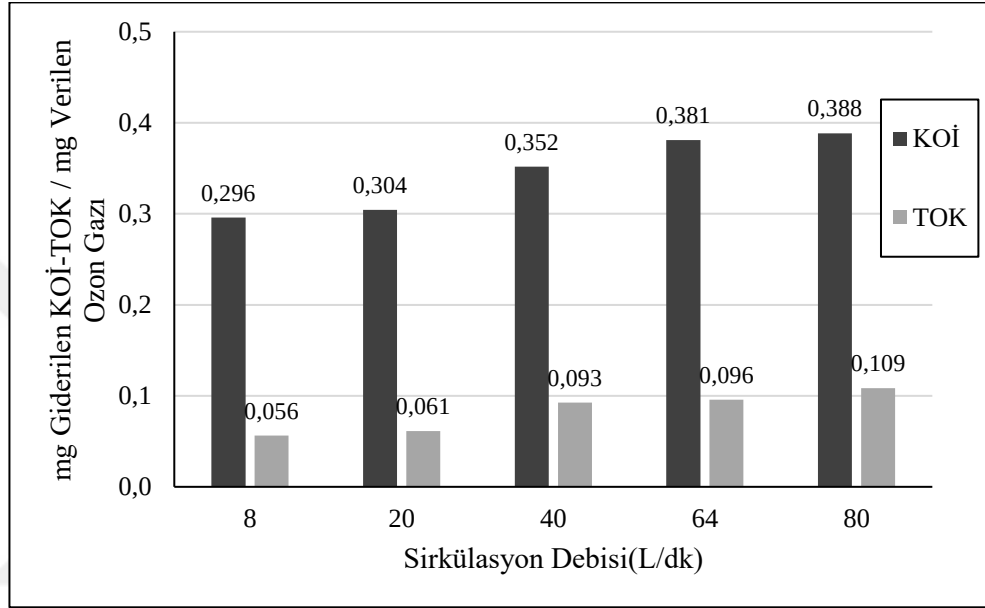


Şekil 4.11. Sirkülasyon debisinin etkisiyle TOK giderim verimleri

($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $12,97\text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

BTJR’de sirkülasyon debisi değişiminin KOİ ve TOK giderimine etkisini farklı bir bakış açısıyla yorumlayabilmek için 180 dakikalık deney süresince giderilen toplam KOİ ve TOK miktarını yine sisteme 180 dakika boyunca verilen toplam ozon gazı miktarına oranlayarak Şekil 4.12’deki sonuçlar elde edilmiştir. Tüm deneylerde ortalama $12,97\text{ g/m}^3$ ozon gazı verilmesine rağmen mg verilen ozon başına mg giderilen KOİ ve TOK miktarına oranı sirkülasyon debisinin artması ile arttığı görülmüştür. Yani sirkülasyon debisinin artmasıyla giderilen KOİ ve TOK miktarında artış olmuştur. Bunun sebebinin ise BTJR’de artan sirkülasyon debisi ile boru içerisinde sıvı-gaz karışımının çarpma levhasına daha hızlı çarpması sonuç daha küçük boyutta kabarcıkların oluşmasıdır. Bu durum K_{La} değerini artırdığı için sıvı içerisinde transfer edilen ozon miktarında artış olmuş

ve reaksiyon giren ozon miktarının artmasıyla KOİ ve TOK gideriminde artış olmuştur. Hem bu durumun hem de reaksiyon hız sabitinin artmasındaki temel sebebin ozonun kütle transferinin sirkülasyon debisi artışıyla artması olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak sirkülasyon debisi KOİ ve TOK giderimlerinde aynı artış etkisine sahiptir.



Şekil 4.12. Sirkülasyon debisi artışıyla verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ-TOK değerlerinin değişimi

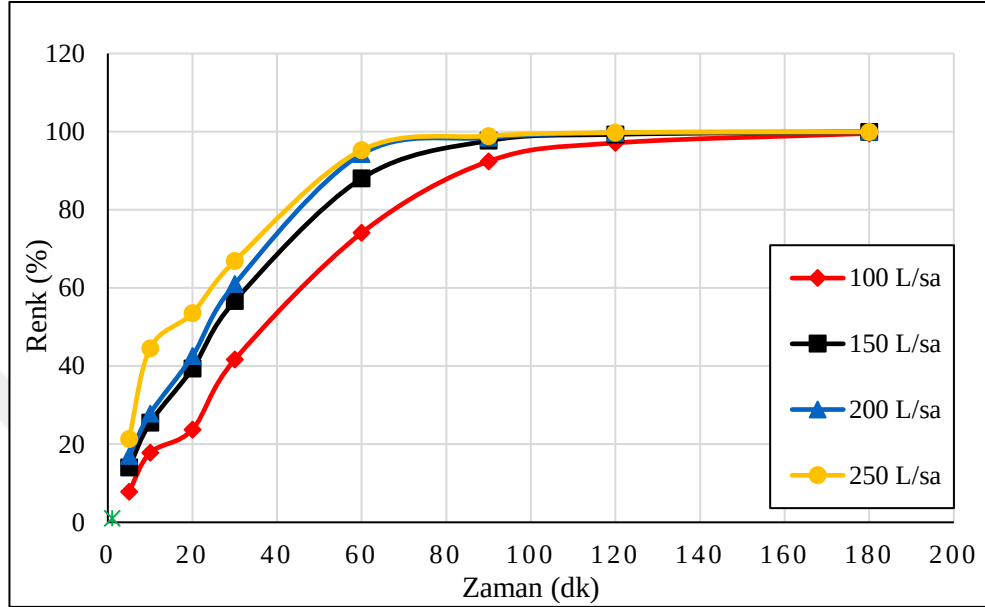
($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $12,97\text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

4.2.2. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine ozon gaz debisinin etkisi

Ozon jeneratöründen maksimum 250 L/sa hava çıkışı sağlanabilmektedir. Renk giderimi için $100, 150, 200$ ve 250 L/sa ozon gaz debilerinde çalışılmıştır. Deney şartları ($T=20^{\circ}\text{C}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, ozon gaz besleme konsantrasyonun $=9,8\text{ g O}_3/\text{m}^3$, başlangıç MO konsantrasyonu= 200 mg/L , başlangıç $\text{pH}=6,5$) tüm ozon gaz debileri için sabit tutulmuştur.

Ozon gaz debisi etkisiyle, $10, 60$ ve 180 dakikalık deney sürelerinde 100 L/sa ozon gaz debisi için sırasıyla $\%18, 74$ ve 99 , 200 L/sa debide $\%28, 94$ ve 100 , 250 L/sa ozon gaz

debisinde ise %44, 94 ve 100 renk giderim verimleri hesaplanmıştır. Şekil 4.13’de de görüldüğü gibi ozon gaz debisi artışıyla renk giderim hızında artış olmuştur.



Şekil 4.13. Ozon gaz debisinin renk giderimine etkisi

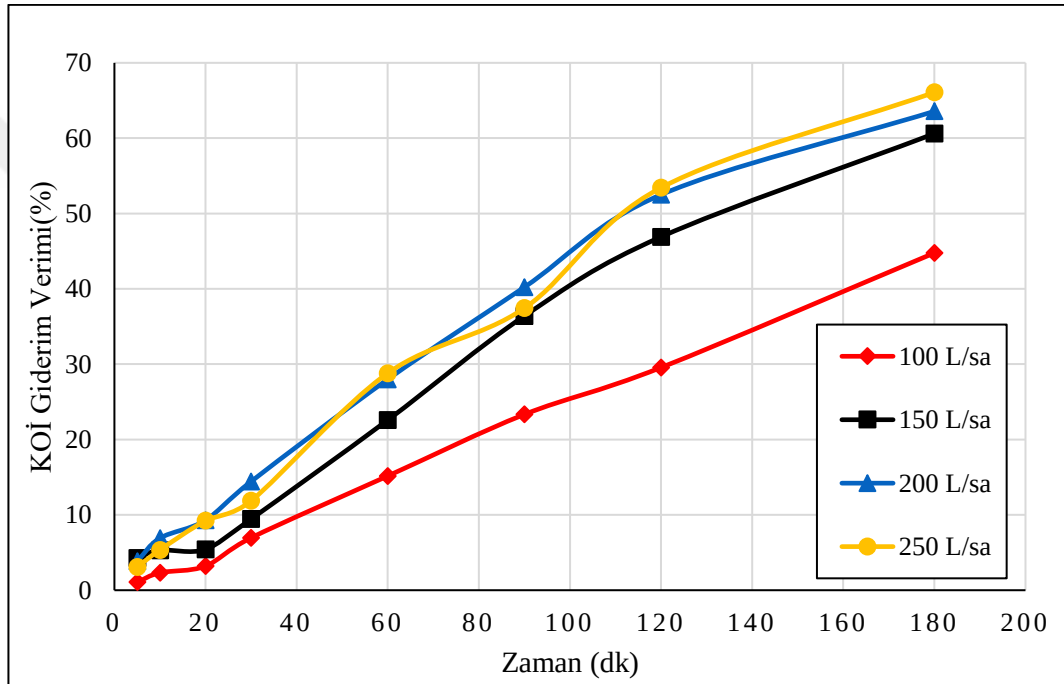
($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80\text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

KOİ giderimine ozon gaz debisi etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları Çizelge 4.7’de sunulmuştur.

Çizelge 4.7. Gaz debisi değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları

Zaman (dk)	Gaz Debisi (L/sa)			
	100	150	200	250
	KOİ(mg/L)			
0	273,0	273,7	275,1	280,9
5	270,1	250,0	264,5	272,2
10	266,6	259,1	256,0	265,8
20	264,3	258,9	249,5	254,9
30	254,0	247,8	235,4	247,6
60	231,6	211,9	198,1	200,0
90	209,3	174,0	164,4	175,7
120	192,3	145,3	130,6	130,8
180	150,8	107,8	100,2	95,3

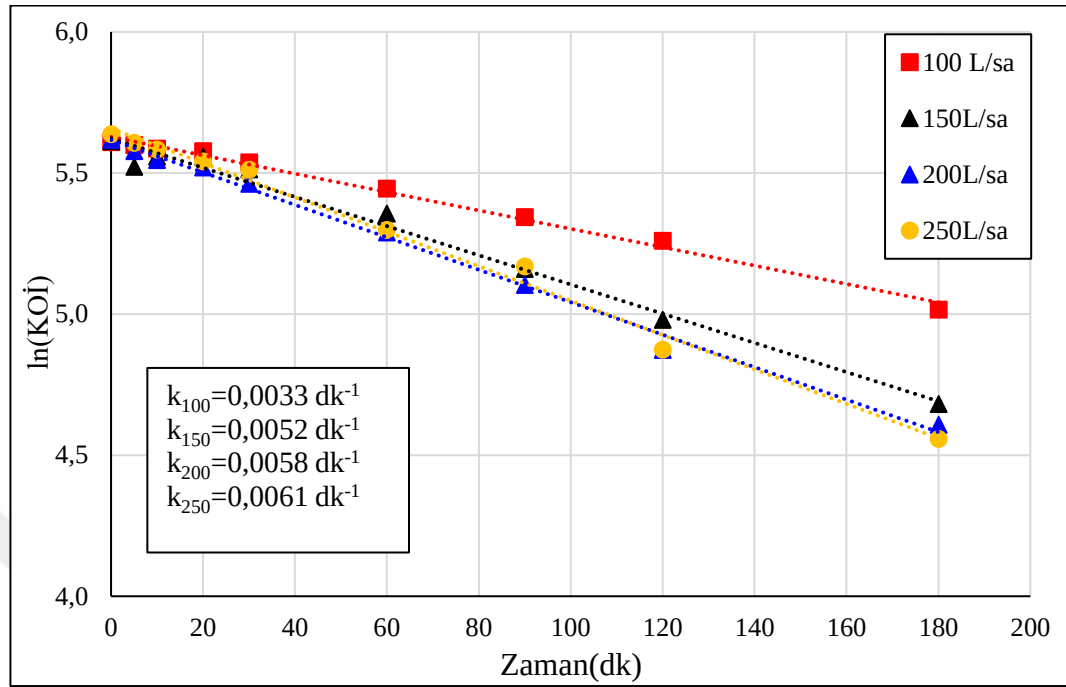
Ozon gaz debisi artışı ile KOİ gideriminde artış görülmüştür. 180 dakikalık deney sonucunda 100, 150, 200 ve 250 L/sa ozon gaz debileri için elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %45, 60, 63 ve 66 olarak hesaplanmıştır. Ozon gaz debisinin 150 L/sa ve üzeri değerler için elde edilen verimler birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir. KOİ giderim verimlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.14’de verilmiş olup ozon gaz debisinin KOİ giderim verimleri üzerine olan etkisi daha net görülmektedir.



Şekil 4.14. Ozon gaz debisi artışı ile KOİ giderim verimlerinin değişimi

($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80\text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

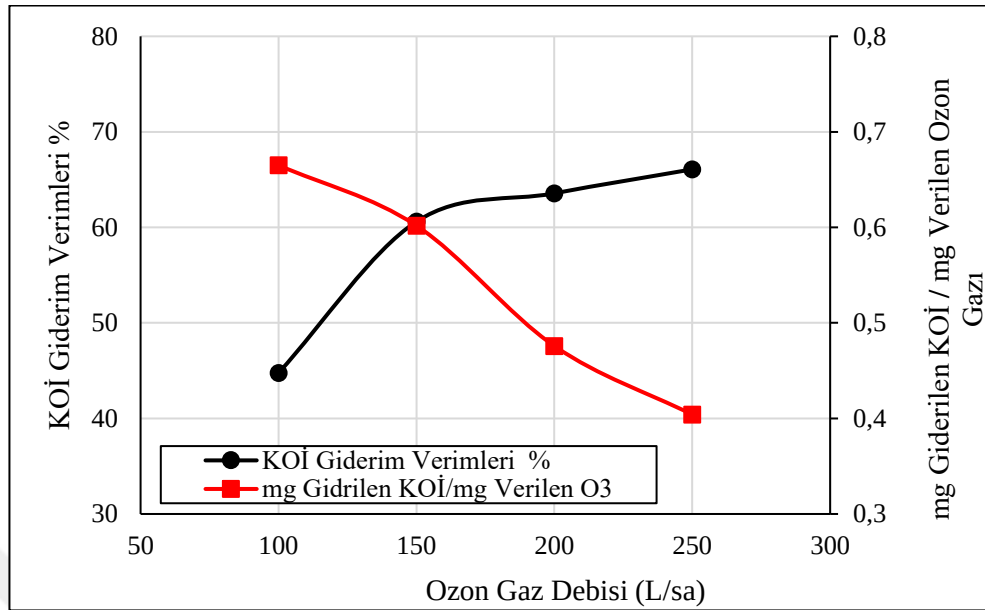
Ozon gaz debisi etkisiyle KOİ giderimi yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu belirlenmiş ve reaksiyon hız sabitleri 100, 150, 200 ve 250 L/sa gaz debileri için sırasıyla 0,0033, 0,0052, 0,0058 ve 0,0061 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ozon gaz debisi artışıyla reaksiyon hız sabitlerinde artış olduğu belirlenmiş ve bu artışın tıpkı KOİ giderim verimlerindeki gibi bir davranış sergilediği görülmüştür. Yani 150 L/sa ozon gaz debisine kadar reaksiyon hız sabiti değeri artışı daha hızlıdır. Fakat ozon gaz debisinin daha fazla arttırılmasıyla reaksiyon hız sabiti değerinin artışı daha yavaş ve değerlerin birbirlerine daha yakın olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.15. Ozon gaz debisinin KOİ değerleri değişimi etkisinin kinetik hesapları
($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16 \text{ L}$, $Q_s=40 \text{ L/dk}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80 \text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç pH= $6,5$)

KOİ giderimine ozon gaz debisinin etkisini farklı bir bakış açısıyla Şekil 4.16 üzerinden değerlendirecek olursak ozon gaz debisi artışıyla KOİ giderim verimlerinin arttığını fakat sisteme verdiğimiz toplam ozon miktarının artmasına rağmen giderilen KOİ miktarının aynı oranda artmadığı belirlenmiştir.

180 dakikalık deney sürecinde 100 L/sa ozon gaz debisinde toplam verilen ozon miktarı 2940 mg, giderilen toplam KOİ 1955 mg ve bu değerlerin oranı $0,665 \text{ mg KOİ/mg O}_3$, 250 L/sa ozon gaz debisinde sisteme verilen toplam ozon 7350 mg, giderilen toplam KOİ 2970 mg ve değerlerin oranı ise $0,404 \text{ mg KOİ/mg O}_3$ olmuştur. Elde edilen oransal değerlere bakılarak ozon gaz debisi artışı ile sisteme verilen ozon miktarı artmış fakat KOİ giderimi ozon gazı miktarının artışına orantılı artmamıştır.



Şekil 4.16. Ozon gaz debisi artışıyla verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ ve KOİ giderim verimleri % değişimi

(T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=9,80 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)

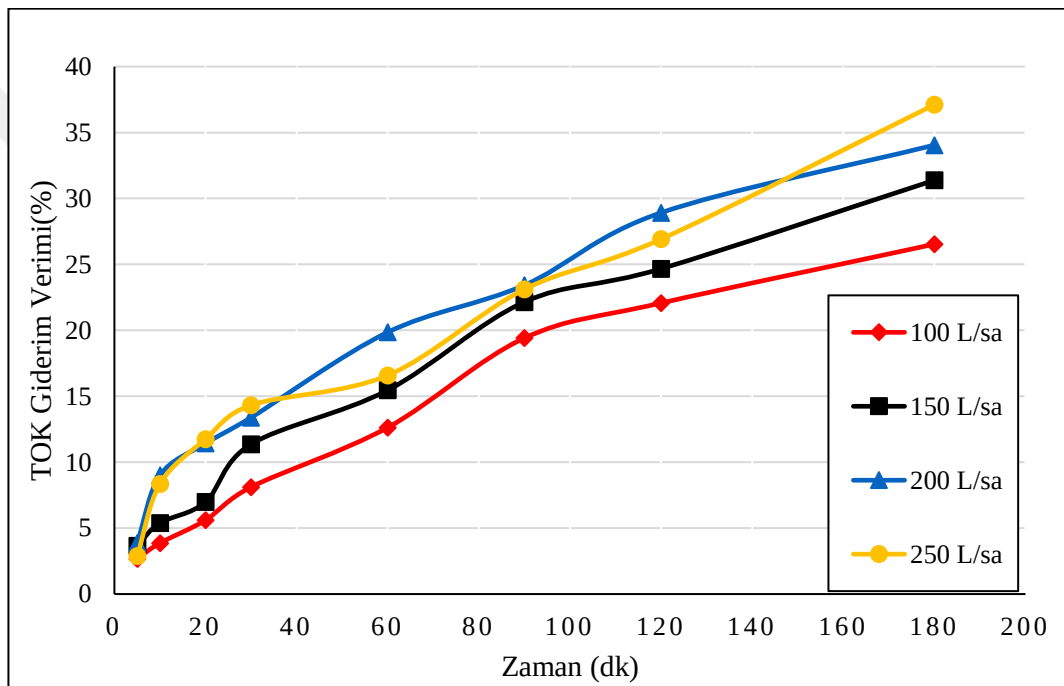
Besleme ozon gaz debisi değişiminin TOK giderimi üzerindeki etkisine ait analiz sonuçları Çizelge 4.8 sunulmuştur. Çizelge 4.8'den görülebildiği gibi besleme ozon gaz debisi değişiminin TOK giderim verimleri üzerine çok az da olsa etkisi vardır.

Çizelge 4.8. Ozon gaz debisi değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları

Zaman (dk)	Ozon Gaz Debisi (L/sa)			
	100	150	200	250
	TOK(mg/L)			
0	97,4	96,5	97,5	97,0
5	94,8	92,9	93,7	94,2
10	93,6	91,3	88,7	88,9
20	92,0	89,7	86,3	85,6
30	89,5	85,5	84,4	83,1
60	85,1	81,5	78,1	80,9
90	78,5	75,1	74,6	74,5
120	75,9	72,7	69,3	70,8
180	71,6	66,2	64,3	61,0

BTJR’de ozon gaz debisi değişimi ile TOK giderimi KOİ giderimine benzer davranış göstermektedir. Örneğin 100, 150, 200 ve 250 L/sa gaz debileri için giderim verimleri sırasıyla %27, 31, 34 ve 37 olarak hesaplanmıştır.

Ozon gaz debisi değişimi ile zamanla TOK giderim verimleri Şekil 4.17’de de görüldüğü gibi ozon gaz debisi artışı ile arıtma verimlerinde artış olmaktadır.



Şekil 4.17. Ozon gaz debisi artışıyla TOK giderim verimleri değişimi

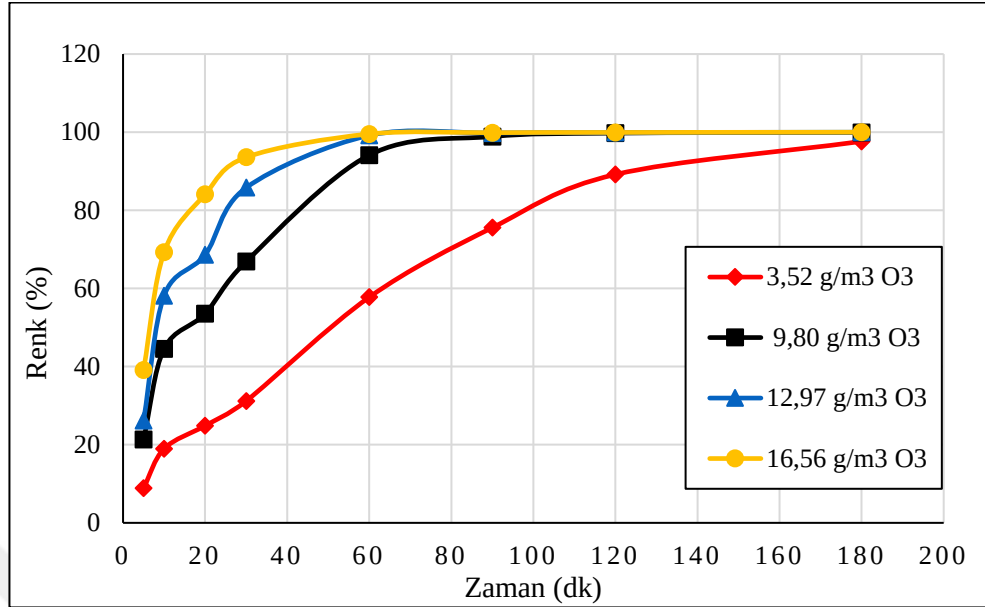
($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80\text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

Bu durumun oluşmasını temel sebebi ozon gaz debisi artışı ile sisteme verilen ozon miktarında artış olmasıdır. Aynı zamanda arıtma verimlerindeki artış ozon gaz debisi etkisiyle yaklaşık olarak orantılı olmaktadır. Yani 100 L/sa’den 150 L/sa’e %4, 150 L/sa’den 200 L/sa’e %3, 200 L/sa’den 250 L/sa’e %3 verim artış oranları hesaplanmıştır.

4.2.3. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine ozon gaz konsantrasyonunun etkisi

Deneylerde kullanılan ozon jeneratörü farklı yüzde çalışma kapasitelerine ayarlanabilmektedir. Bu şekilde ozon üretimi jeneratöre verilen kuru havaya uygulanan voltaj değerleri değiştirilmekte ve sonuç olarak üretilen gaz içerisindeki ozon gazının konsantrasyonu istenildiği gibi değiştirilmektedir. Deneylerde ozon gazı üretmek için kullanılan ozon jeneratör kapasitesinin yüzdelik dilimine karşılık ürettiği ozon gazı konsantrasyon Çizelge 4.1’de belirtilmiştir. Renk giderimi için %10, 20, 30 ve 40 ozon jeneratör cihazı çalışma kapasiteleri denenmiştir. Bu kapasitelerde üretilen ozon gazı konsantrasyonları sırasıyla 3,52, 9,80, 12,97 ve 16,56 g O₃/m³ olarak belirlenmiştir. Diğer deney şartları ise T= 20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, başlangıç MO konsantrasyonu=200 mg/L, başlangıç pH=6,5 sabit tutulmuş olup deneyler süresince pH’ya müdahale edilmemiştir.

Ozon jeneratör kapasitesi artışı sisteme verilen ozon gazı konsantrasyonu etkilediği için renk gideriminde de etkiye sahiptir. Sisteme verilen ozon gaz konsantrasyonun artışı ile renk giderim hızlarında önemli artışlar olmuştur. Tüm ozon gaz konsantrasyon değerleri için 180 dakikalık deney süreleri sonunda %97 ve üzeri renk giderim verimlerine ulaşılmış olsa da giderim hızlarında önemli farklılıklar oluşmuştur. Örneğin 180 dakikalık deney sürecinde 10, 60 ve 180 dakikalarda alınan numuneler üzerinden ozon gaz konsantrasyonuna göre verimler incelenecek olursa, 3.52 g/m³ sabit ozon gaz konsantrasyon değerinde sırasıyla %19, 58 ve 98, 9.8 g/m³ sabit ozon gaz konsantrasyonu için sırasıyla %44, 94 ve 100, 12.97 g/m³ sabit ozon gaz konsantrasyonu için sırasıyla %58, 99 ve 100, 16.56 g/m³ sabit ozon gaz konsantrasyonu için sırasıyla %69, 100 ve 100 verimler elde edilmiştir. Sonuç olarak sisteme verilen ozon gaz konsantrasyonunun artması renk giderim hızında önemli bir etki yaratmıştır. Bu durum renk giderim verimlerinin gösterildiği Şekil 4.18 üzerinde net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.18. Ozon gaz konsantrasyonunun renk giderimine etkisi

(T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)

60 dakika sonunda 12,97 ve 16,56 g O₃/m³ ozon gazı besleme değerlerinde renk giderimi %100 olurken diğer ozon gazı besleme değerlerinde %100 verime 9,8 g O₃/m³ için 90 dakika, 3,52 g O₃/m³ değerinde ise 180 dakika sonunda ulaşılabilmektedir.

Ozon gaz konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisinin deney sonuçları ise Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Ozon gaz konsantrasyonu artışıyla KOİ giderim verimlerinde de artış olmuştur. 3,52, 9,8, 12,97 ve 16,56 g/m³ ozon gaz konsantrasyon değerinde 180 dakikalık deneyler sonunda sırasıyla %40, 66, 76 ve 79 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

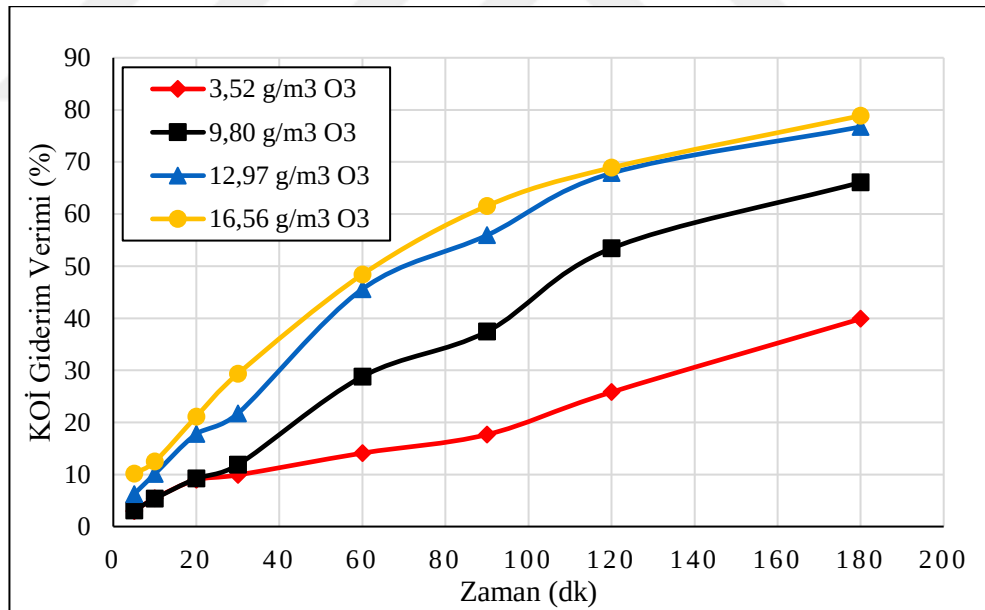
Çizelge 4.9. Ozon gaz konsantrasyonu değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları

Zaman(dk)	Ozon jeneratör kapasitesi ve üretilen ozon gaz konsantrasyonları (g O ₃ /m ³)			
	%10 (3,52g/m ³ O ₃)	%20 (9,8 g/m ³ O ₃)	%30 (12,97 g/m ³ O ₃)	%40 (16,56 g/m ³ O ₃)
	KOİ(mg/L)			
0	283,6	280,9	280,0	283,0
5	275,2	272,2	262,5	254,2
10	268,2	265,8	251,7	247,7
20	258,1	254,9	230,2	223,2

Çizelge 4.9. (devam)

30	255,5	247,6	219,2	200,0
60	243,6	200,0	152,3	146,0
90	233,5	175,7	123,4	108,8
120	210,4	130,8	90,0	88,0
180	170,5	95,3	65,1	59,8

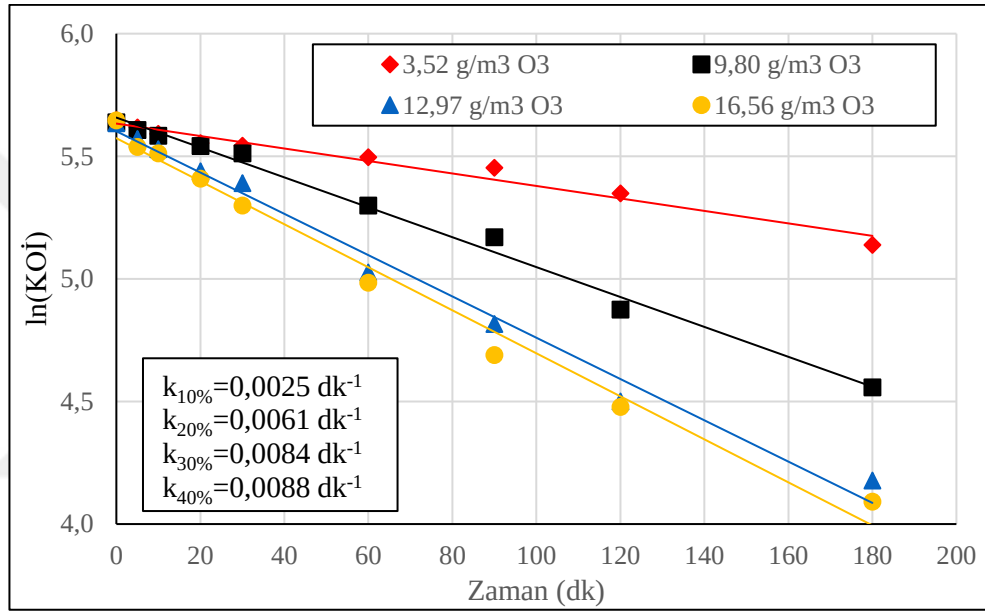
Ozon gaz konsantrasyonu değişiminin KOİ giderimine etkisini Şekil 4.19 üzerinden değerlendirilecek olursa ozon gaz konsantrasyonu artışıyla KOİ giderimi hızlanmış ve daha yüksek verimlere ulaşılmıştır. Şekil 4.19 dikkatli incelendiğinde 12.97 ve 16.56 g/m³ ozon gaz konsantrasyon değerlerinde KOİ giderim hızları ve verimleri birbirlerine çok yaklaşmış ama 3.52 ve 9.8 g/m³ ozon gaz konsantrasyon değerlerine göre daha iyi olduğu görülecektir. Genelleme yapılacak olursa ozon gaz besleme değerlerinde artış olması KOİ giderimini artırmıştır.



Şekil 4.19. Ozon jeneratör kapasitesi değişiminin KOİ giderim verimlerine etkisi (T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)

BTJR'de ozon gaz konsantrasyon değişimi etkisiyle KOİ giderimi yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiştir. Şekil 4.20'de reaksiyon kinetik grafiği ve reaksiyon hız sabitleri verilmiştir. Reaksiyon hız sabitleri 3,52, 9,8,

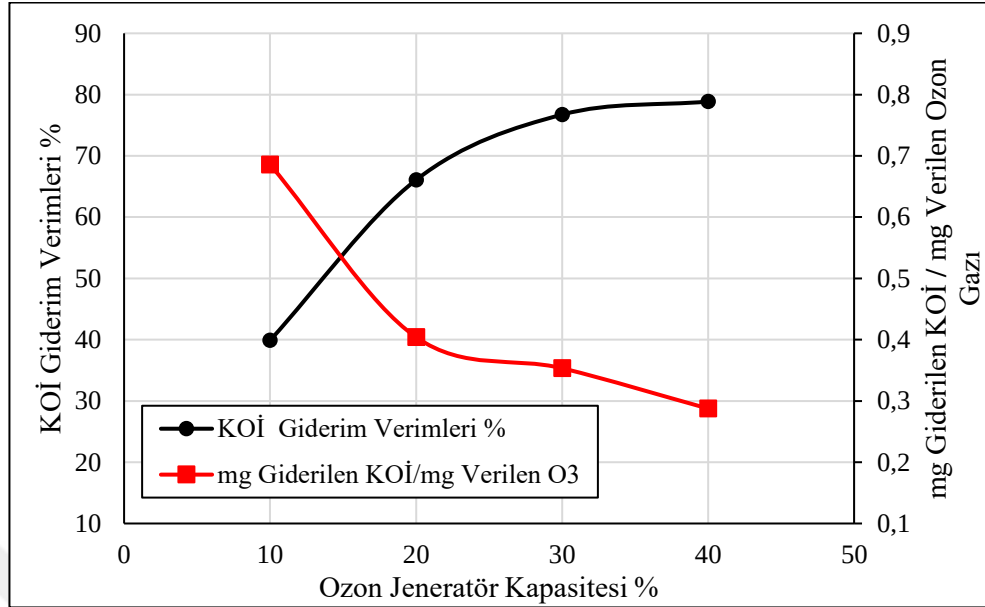
12,97 ve 16,56 g/m³ ozon gaz konsantrasyon değerleri için sırasıyla 0,0025, 0,0061, 0,0084 ve 0,0088 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabitlerindeki değişim bize BTJR’de ozon gaz konsantrasyonunu KOİ giderimine etkisini net bir şekilde göstermektedir. Fakat ozon gaz konsantrasyon değerleri arttıkça reaksiyon hız sabitleri arasındaki fark azalmaktadır. Bu durum Şekil 4.19’de görüldüğü gibi KOİ giderim hızlarının değişimini açıklamaktadır.



Şekil 4.20. Ozon jeneratör kapasitesinin KOİ değerleri değişimine etkisinin kinetik hesapları

(T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)

BTJR’de ozon gaz konsantrasyonunun KOİ giderimine olan etkisi, birim verilen mg ozon gazı kütsinin, giderilen mg toplam KOİ’ye oranı Şekil 4.21 verilmiştir. Şekil 4.21’de artan besleme ozon gazı değerleri KOİ giderim verimlerini artırmakta, ancak birim verilen ozon gazı başına giderilen KOİ miktarı ise azalmaktadır. Sisteme verilen ozon gazı miktarı artırıldığında başlangıçta verilen ozon gazı KOİ giderimi için yoğun olarak kullanılmaktadır. Azalan KOİ değerleri ile birlikte sisteme verilen ozon gazı bu sefer kalan KOİ için fazla kaldığından kullanılmadan sistemden çıkmaktadır. Bu nedenle artan ozon gaz konsantrasyonları için daha az birim ozon gazı başına KOİ giderimi hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. Ozon jeneratör kapasitesi artışıyla verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ değerlerinin değişimi ve elde edilen verim%

(T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)

BTJR’de ozon gaz konsantrasyonunun TOK giderimine etkisinin deney sonuçları Çizelge 4.10’da sunulmuştur.

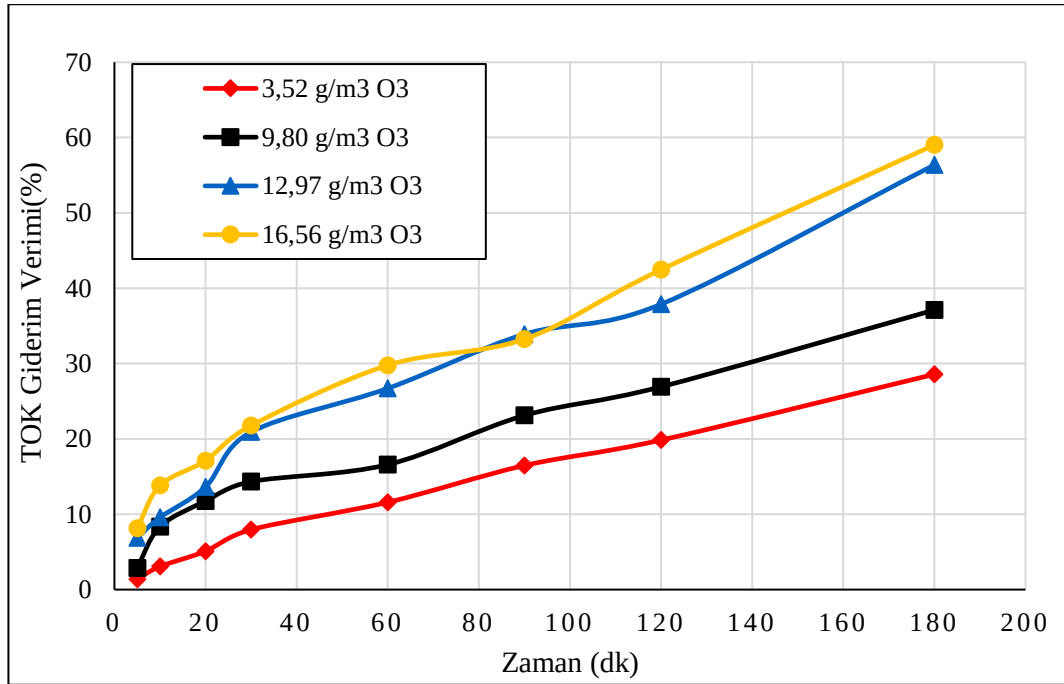
Çizelge 4.10. Ozon gaz konsantrasyonu değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları

Zaman (dk)	Ozon jeneratör kapasitesi ve üretilen ozon gaz konsantrasyonları (g O ₃ /m ³)			
	%10 (3,52g/m ³ O ₃)	%20 (9,8 g/m ³ O ₃)	%30 (12,97 g/m ³ O ₃)	%40 (16,56 g/m ³ O ₃)
	TOK(mg/L)			
0	98,0	97,0	99,8	98,8
5	96,6	94,2	92,9	90,8
10	95,0	88,9	90,2	85,1
20	93,0	85,6	86,2	81,9
30	90,2	83,1	78,9	77,3
60	86,6	80,9	73,1	69,4
90	81,8	74,5	65,9	65,9
120	78,5	70,8	62,0	56,8
180	70,0	61,0	43,5	40,5

Yapılan deneyler sonucunda TOK gideriminde ozon gaz konsantrasyonu artışının olumlu bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ozon gaz konsantrasyon artışıyla TOK giderim verimlerinde artış olmaktadır. 3,52, 9,80, 12,97 ve 16,56 g/m³ ozon gaz konsantrasyon değerlerinde elde edilen TOK giderim verimleri sırasıyla %28, 37, 56 ve 59 olarak hesaplanmıştır.

TOK giderimi Şekil 4.22 üzerinden incelendiğinde ozon gaz konsantrasyon artışının TOK giderimini hızlandırdığını ve verim artışına neden olduğu görülmektedir. Ozon gaz konsantrasyon değerleri değişimi ile TOK giderimi KOİ giderimine benzer davranış sergilediği görülmektedir.

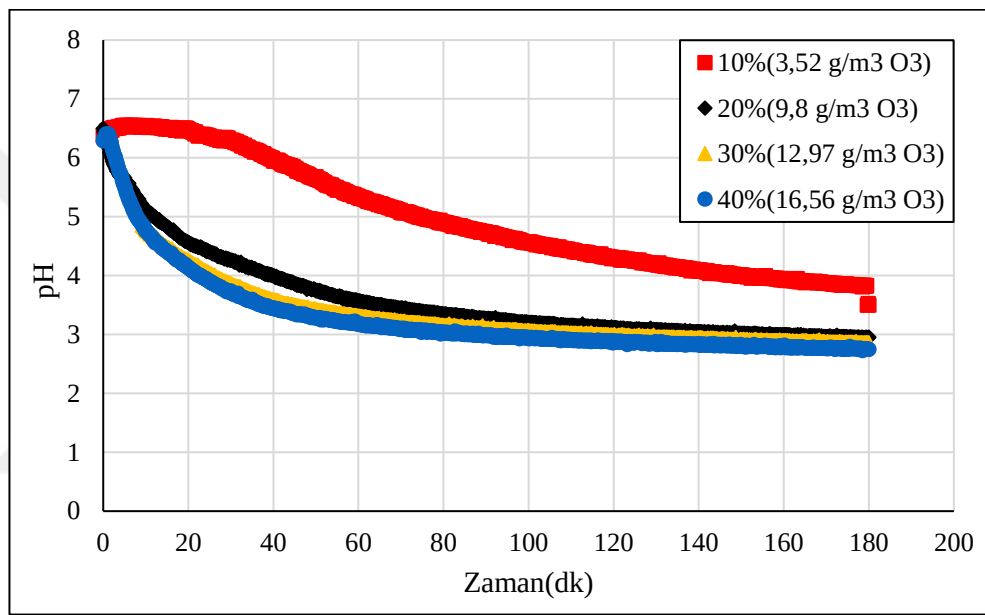
Ozon gaz konsantrasyonu 3.52 g/m³'den 12.97 g/m³'e kadar artırılınca TOK giderimde ciddi artışlar gözlenirken, 12.97 ve 16.56 g/m³ ozon gaz konsantrasyon değerlerinde giderim oranları birbirine yaklaşmaktadır.



Şekil 4.22. Ozon jeneratör kapasitesinin etkisiyle TOK değerleri değişimi
(T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)

4.2.4. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine başlangıç pH değerinin etkisi

Bu çalışmada yapılan tüm deneylerde pH çalışılmak istenen başlangıç pH değerlerine ayarlanmış ve daha sonrasında pH değişimlerine müdahale edilmemiştir. Ozonlamanın etkisiyle pH değerlerindeki değişim Şekil 4.23’da verilmiştir.



Şekil 4.23. Ozon jeneratör kapasitesi değişiminin pH üzerindeki etkisi

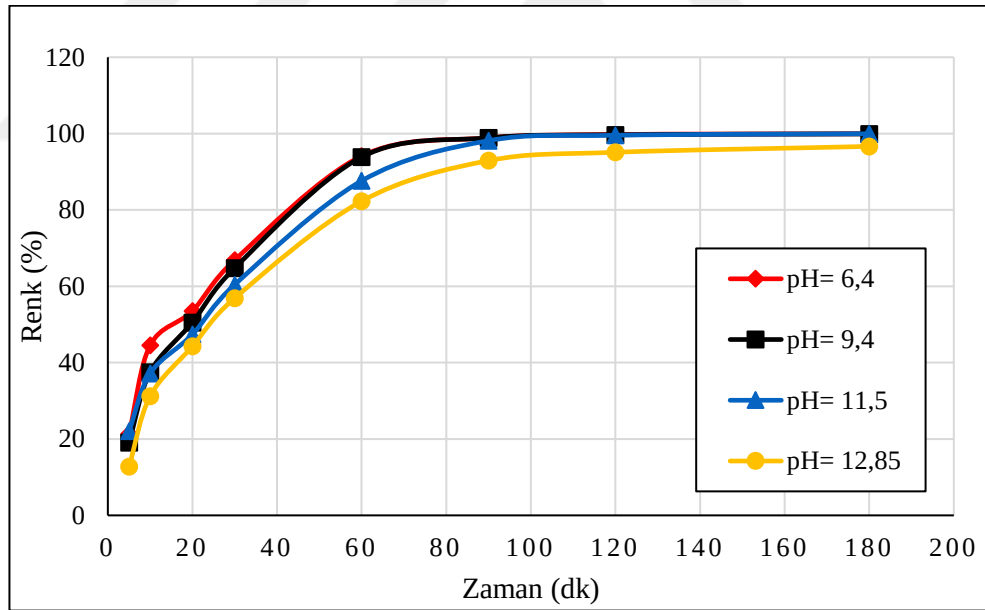
($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

Başlangıç pH değerlerin renk giderimi üzerindeki etkisinin araştırıldığı bu deneylerde başlangıçta çeşitli pH değerleri (6,4-12,85 aralığında) ayarlanmış ve pH'ya müdahale edilmeden deneyler sonuçlandırılmıştır. Başlangıç pH dışındaki bütün deney şartları ($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L) sabit tutulmuştur. Başlangıç pH değişiminin renk giderim verimini nasıl etkilediğinin araştırıldığı bu deneylerde pH ayarlaması 10 N NaOH kullanılarak yapılmıştır. Başlangıç pH değeri ayarlandıktan sonra pH'ya müdahale edilmediği için ozonlamanın etkisiyle pH değerlerinde değişim olmuştur. Çizelge 4.11'de bu değişimin deney başlangıç ve sonucunda ki değerler verilmiştir.

Çizelge 4.11. Başlangıç pH değerleri ve deney sonu ozonlama etkisiyle ölçülen pH değerleri

Deney başlangıcı pH değeri	Deney sonucu pH değeri
6,50	2,96
9,40	2,99
11,50	4,70
12,85	12,91

BTJR’de 10 dakika sonunda 6,5, 9,4, 11,5 ve 12,85 başlangıç pH değerlerinde renk giderim verimleri sırasıyla %45, 37, 37 ve 31, 60 dakika sonunda ise %94, 93, 87 ve 82 ve 180 dakika sonunda ise sırasıyla %100, 100, 100 ve 96 olarak hesaplanmıştır. Yani pH artışı renk gideriminde çok az bir verim düşüklüğüne neden olmuştur. Bu durum Şekil 4.24’de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. pH değerleri artışının renk giderimine etkisi

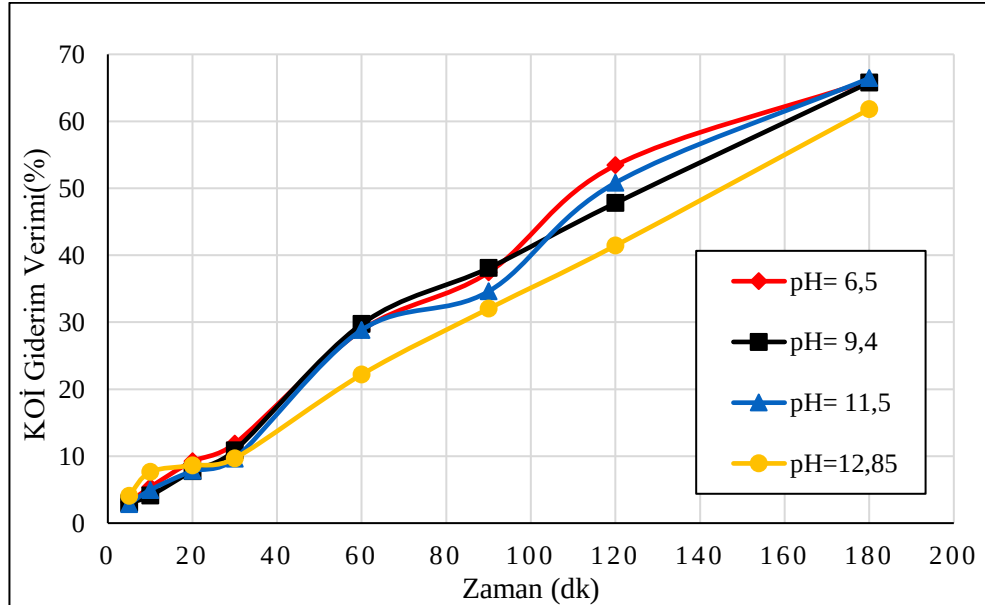
(T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=9,80 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L)

Başlangıç pH değerleri değişimi ile KOİ analizi sonuçları Çizelge 4.12’de sunulmuştur. Çizelge değerlerinden de anlaşılabileceği gibi başlangıç pH artışının çok az da olsa KOİ giderimini azalttığı görülmektedir.

Çizelge 4.12. pH değerleri değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları

Zaman (dk)	pH			
	6,5	9,4	11,5	12,85
	KOİ(mg/L)			
0	280,9	282,7	281,2	284,7
5	272,2	274,3	273,3	273,1
10	265,8	271,2	267,3	263,0
20	254,9	260,8	259,3	260,2
30	247,6	252,0	254,2	257,2
60	200,0	198,7	200,1	221,6
90	175,7	175,0	183,9	193,6
120	130,8	147,6	138,3	166,7
180	95,3	96,7	94,4	108,7

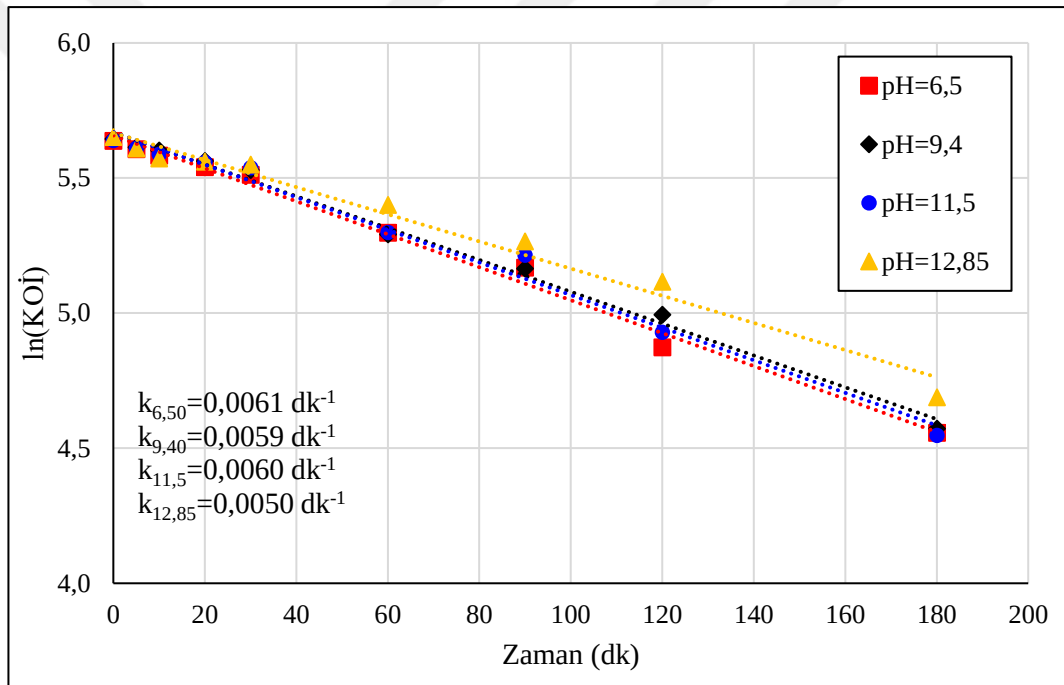
BTJR’de başlangıç pH’nın KOİ giderimi verimlerine olan etkisi değerlendirilecek olursa, 6,5, 9,4, 11,55 ve 12,85 başlangıç pH değerleri için 180 dakikalık deney sonunda sırasıyla %66, 65, 66 ve 61 giderim verimleri elde edilmiştir. pH değerini çok yüksek olması Şekil 4.25’de de görüldüğü gibi arıtma veriminde ve reaksiyon hızında hafif bir azalmaya yol açmıştır.

**Şekil 4.25.** pH değerleri artışıyla KOİ giderim verimleri değişimi

(T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=9,80 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L)

BTJR’de pH’nın etkisiyle KOİ giderimi yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiş olup reaksiyon grafiği ve reaksiyon hız sabitleri Şekil 4.26’da verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonuncu 6,5, 9,4, 11,5 ve 12,85 pH değerleri için 0,0061, 0,0059, 0,0060 ve 0,0050 dk⁻¹ reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

Reaksiyon hız sabitlerinin belli bir (pH=11,5) değerine kadar yaklaşık aynı fakat çalışmadaki en yüksek pH değeri olan 12,85’de ise azalmıştır. Bu durum renk giderim verimleriyle aynı eğilimdedir.



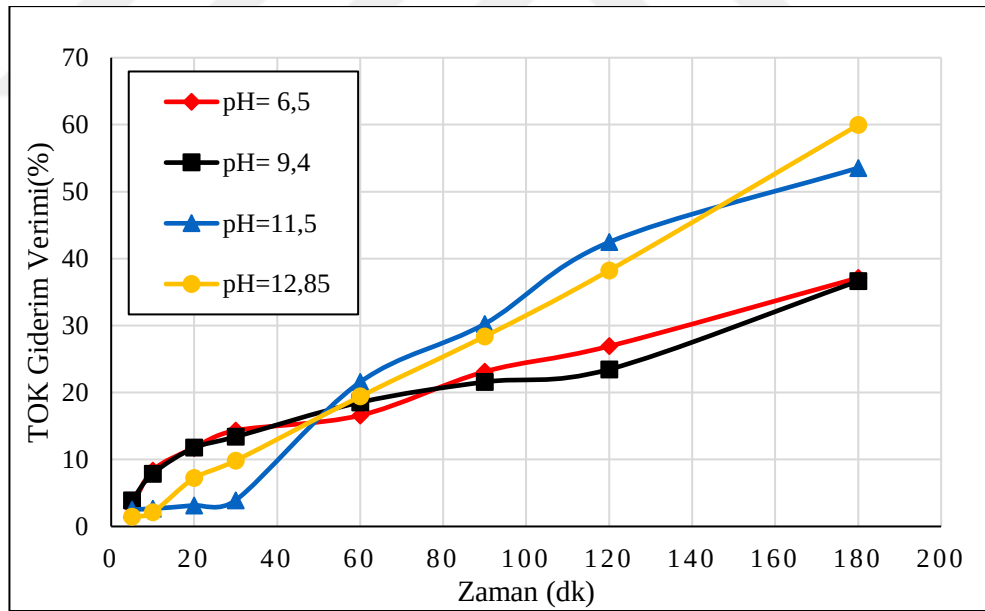
Şekil 4.26. pH değerleri artışının KOİ değerleri değişimine etkisinin kinetik hesapları (T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=9,80 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L)

BTJR’de ozonlama sonucu pH etkisiyle TOK giderimi KOİ gideriminden farklı bir eğilim izlemiştir. TOK giderimi pH artışıyla artış göstermektedir. Çizelge 4.13’de verilen veriler kullanılarak 6,5, 9,4, 11,5 ve 12,85 pH değerleri için sırasıyla %37, 37, 54, 59 arıtma verimleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.13. pH değerleri değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları

Zaman (dk)	pH			
	6,5	9,4	11,5	12,85
	TOK(mg/L)			
0	97,0	97,6	97,9	97,8
5	94,2	93,8	95,5	96,3
10	88,9	89,9	95,3	95,7
20	85,6	86,2	94,9	90,7
30	83,1	84,6	94,1	88,1
60	80,9	79,5	76,8	78,8
90	74,5	76,6	68,3	70,0
120	70,8	74,7	56,3	60,4
180	61,0	61,9	45,5	39,1

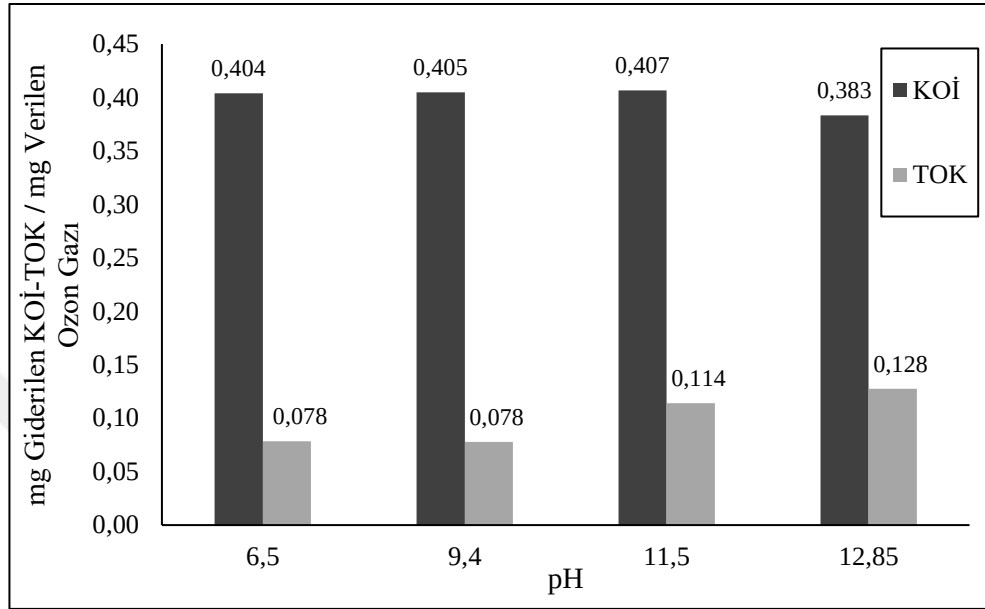
Şekil 4.27 göz önüne alındığında artan pH değerleri ile TOK verimlerinin arttığı görülmektedir.

**Şekil 4.27.** pH değerleri artışıyla TOK giderim verimleri değişimi

(T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=9,80 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L)

BTJR’de ozonlama sonucu pH değişimi ile KOİ ve TOK giderim verimlerinin birbirinden farklı davranış sergilediğini Şekil 4.28’de gösterilmiştir. Yüksek pH değerleri KOİ

giderimine az da olsa olumsuz bir etki yapmakla birlikte TOK giderimine olumlu bir etki yapmıştır.



Şekil 4.28. pH değerleri değişimi ile verilen birim ozon gazı başına giderilen TOK değerlerinin değişimi

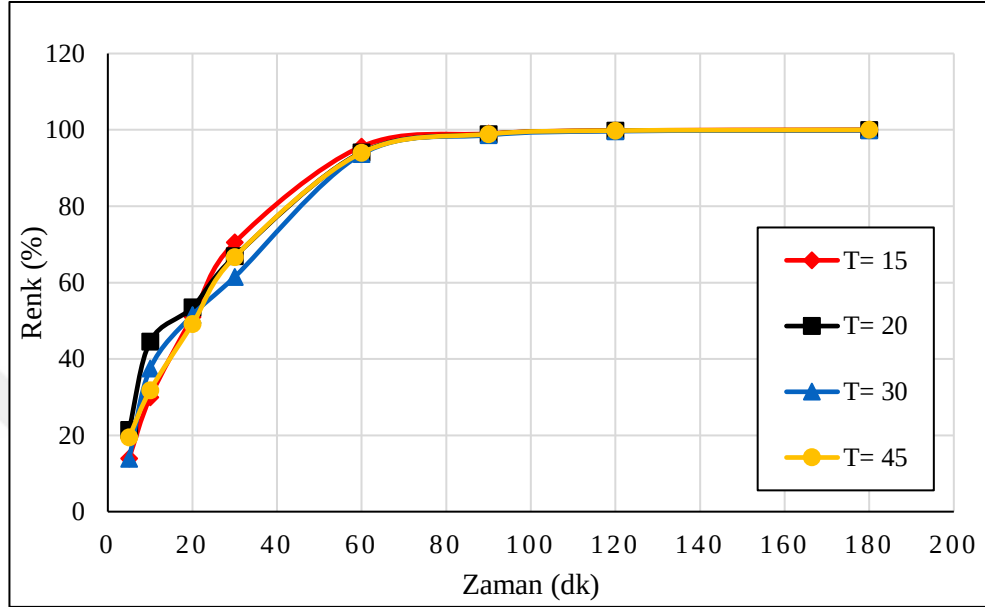
(T=20°C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=9,80 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L)

4.2.5. Boyar maddenin renk, KOİ ve TOK giderimi üzerine sıcaklığın etkisi

Boyar madde giderimine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneylerde 15, 20, 30 ve 45°C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Diğer deney şartları (V=16L, Q_s=40 L/dk, Q_g= 250 L/sa, besleme ozon gaz konsantrasyonu=9,8 g O₃/m³, başlangıç MO konsantrasyonu 200 mg/L, başlangıç pH= 6,5) sabit tutularak deneyler yapılmıştır.

BTJR’de ozonlama sonucu renk giderimine sıcaklık değişiminin bir etkisinin olmadığı Şekil 4.29’da açıkça görülmektedir. 60 ve 180 dakikalık deney süresince tüm sıcaklık değerlerinde renk giderim veriminin sırasıyla %94 ve %100 olmuştur. Ozonun düşük sıcaklıklarda daha iyi reaksiyon verdiği bilinmektedir ama bu durum renk gideriminde pek etkili olmamıştır. Çünkü yüksek sıcaklık değerlerinde ozonun etkisi azalsa da ortam

kinetik enerjisinin artışı olacağından renk giderim hızları birbirlerine yakın olacaktır (Oğuz *at al.* 2005).



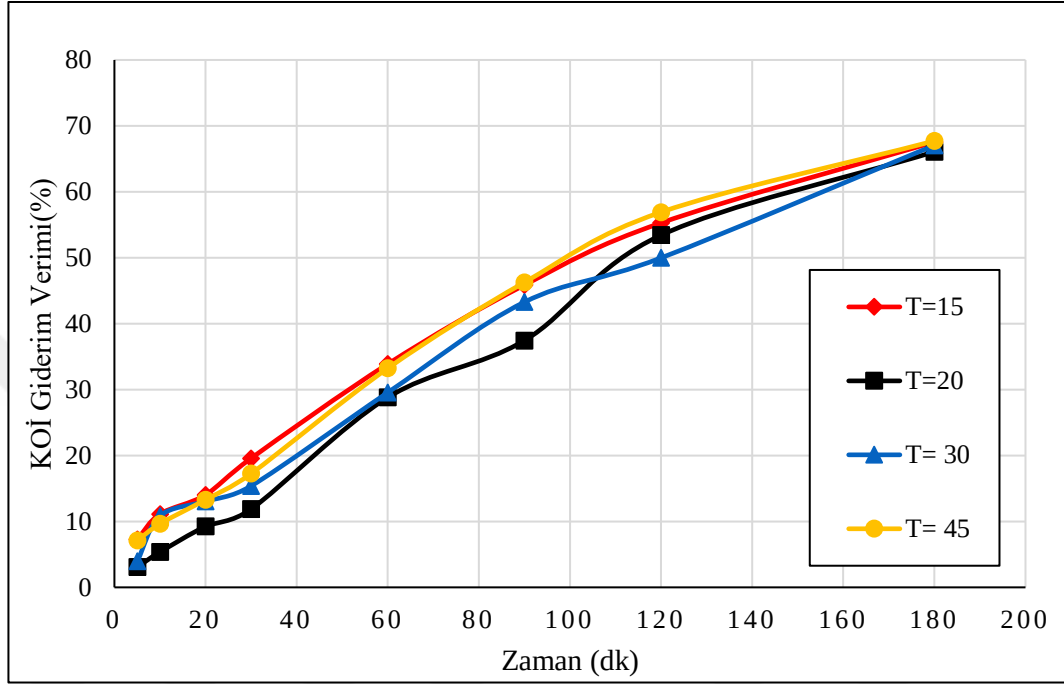
Şekil 4.29. Sıcaklık değerleri değişiminin metil oranj maddesinin giderimine etkisi (V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=9,80 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)

Sıcaklık değişimi renk gideriminde önemli bir etken olmadığı gibi KOİ gideriminde de önemli bir etkisini olmamıştır. Bu durum Çizelge 4.14 ve Şekil 4.30 incelendiğinde de açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.14. Sıcaklık değeri değişimi ile elde edilen KOİ analiz sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)			
	15	20	30	45
	KOİ(mg/L)			
0	275,5	280,9	277,5	275,0
5	255,4	272,2	266,6	255,5
10	244,9	265,8	247,4	248,5
20	236,8	254,9	241,3	238,4
30	221,5	247,6	234,8	227,6
60	182,1	200,0	195,5	183,6
90	149,1	175,7	157,4	147,8
120	123,2	130,8	138,8	118,5
180	89,4	95,3	91,4	88,8

180 dakikalık deney sürelerinde tüm sıcaklık değerlerinde yaklaşık aynı arıtma verimi elde edilmiştir. Ayrıca giderim hızları da yaklaşık aynı oldu belirlenmiştir.

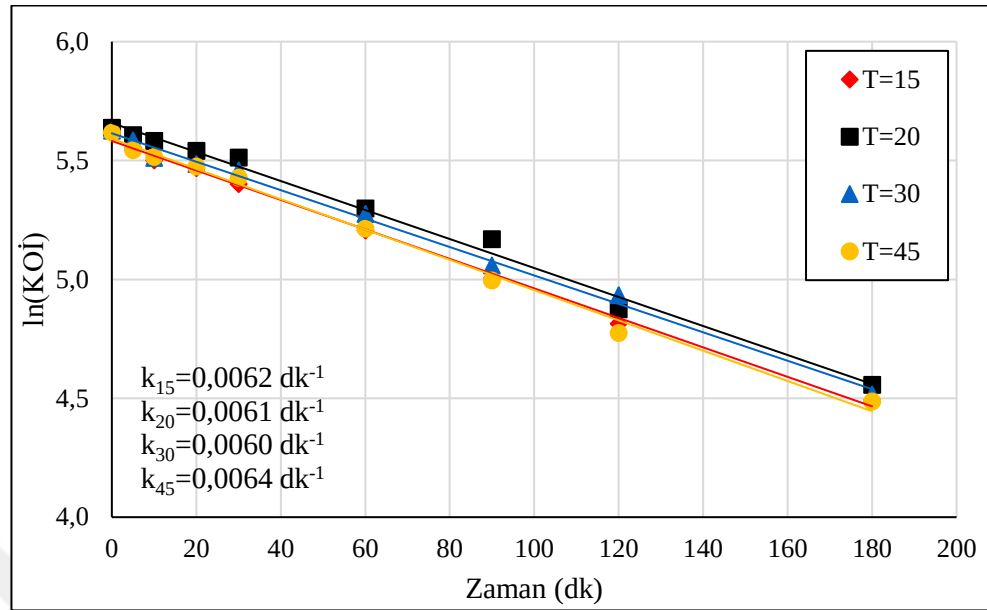


Şekil 4.30. Sıcaklık değerlerinin değişimi ile KOİ değerleri değişimi

($V=16$ L, $Q_s=40$ L/dk, $Q_g=250$ L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80$ g O_3/m^3 , Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L, Başlangıç pH= $6,5$)

BTJR’de ozonlama sonucu sıcaklık etkisiyle KOİ giderimi yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir. Kinetik grafiği ve reaksiyon hız sabitleri Şekil 4.31’de verilmiştir.

Reaksiyon hız sabitlerinin tüm sıcaklık değerlerinde birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. 15, 20, 30 ve 45°C sıcaklık değerleri için 0,0062, 0,0061, 0,0060 ve 0,0064 dk^{-1} reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabitlerinin de yaklaşık aynı çıkması sıcaklığın KOİ giderimine etkisi olmadığını göstermektedir.

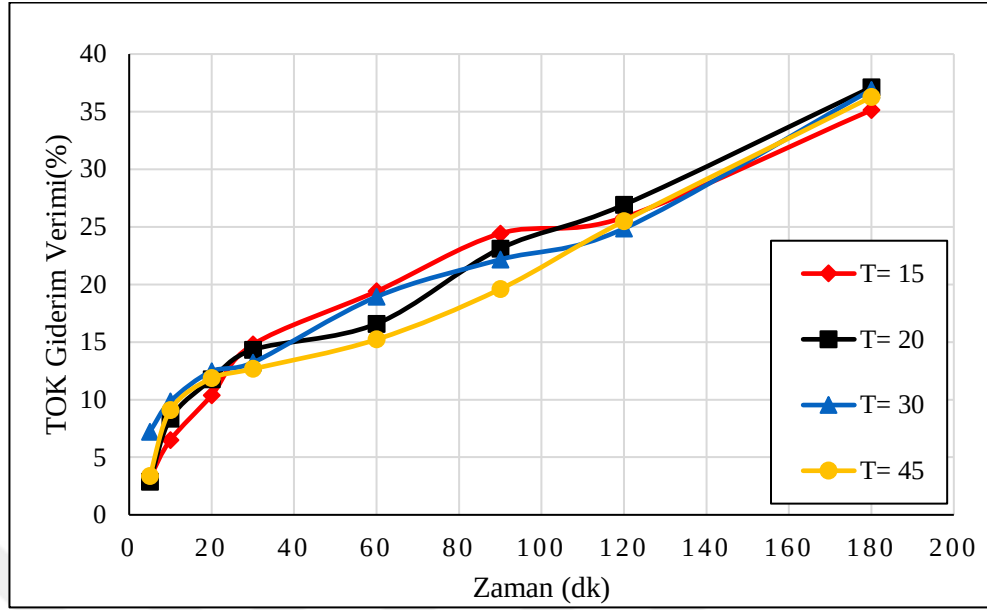


Şekil 4.31. Sıcaklık değerlerinin KOİ giderimine etkisinin kinetik hesapları
($V=16 \text{ L}$, $Q_s=40 \text{ L/dk}$, $Q_g=250 \text{ L/sa}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80 \text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç pH= $6,5$)

BTJR’de sıcaklık değişimi etkisiyle TOK giderimi KOİ giderimiyle aynı eğilimdedir. Yani sıcaklık değişiminin TOK giderimi üzerinde de etkisi olmamıştır. Bu durum Çizelge 4.15 ve Şekil 4.32 üzerinde açıkça görülmektedir. 180 dakikalık deney süresi sonunda elde edilen giderim verimleri tüm sıcaklık değerleri için yaklaşık %37 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.15. Sıcaklık değeri değişimi ile elde edilen TOK analiz sonuçları

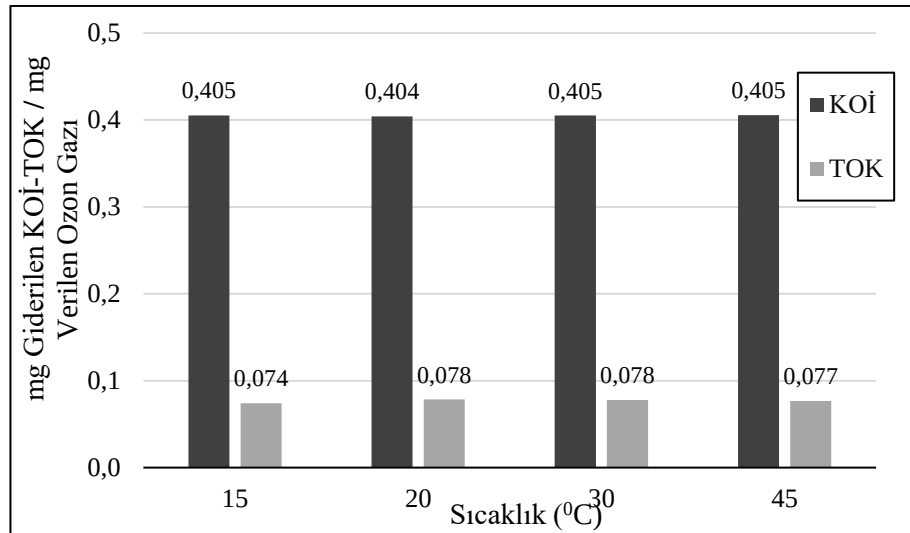
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)			
	15	20	30	45
	TOK(mg/L)			
0	97,0	97,0	97,0	97,0
5	93,8	94,2	90,0	93,7
10	90,7	88,9	87,4	88,1
20	86,9	85,6	84,9	85,4
30	82,6	83,1	84,1	84,7
60	78,1	80,9	78,6	82,2
90	73,3	74,5	75,5	77,9
120	71,9	70,8	72,8	72,2
180	62,9	61,0	61,2	61,8



Şekil 4.32. Sıcaklık değerlerinin değişimi ile TOK değerleri değişimi

($V=16$ L, $Q_s=40$ L/dk, $Q_g=250$ L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80$ g O_3/m^3 , Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L, Başlangıç pH= $6,5$)

BTJR’de ozonlama sonucu KOİ-TOK giderimine sıcaklığın bir etkisinin olmadığını Şekil 4.33 üzerinde çok net görülebilmektedir.



Şekil 4.33. Sıcaklık değerleri değişimi ile verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ-TOK değerlerinin değişimi

($V=16$ L, $Q_s=40$ L/dk, $Q_g=250$ L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80$ g O_3/m^3 , Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L, Başlangıç pH= $6,5$)

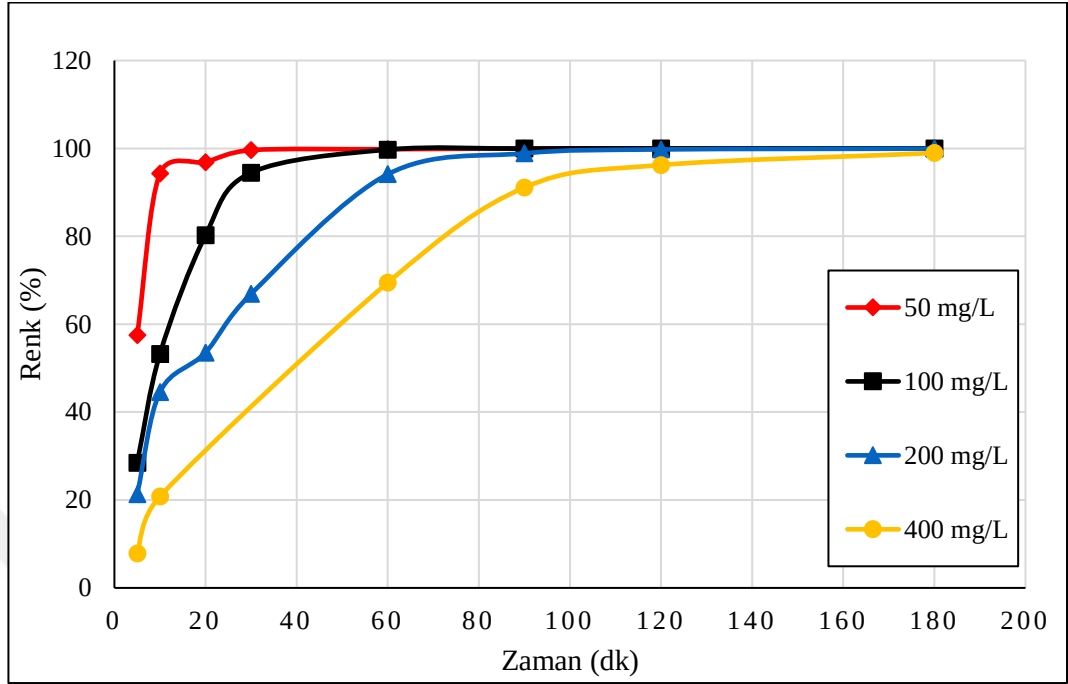
Değişen sıcaklık değerlerine karşılık olarak giderilen mg toplam KOİ ve TOK değerlerinin sisteme deney süresince verilen mg ozon miktarına bölünerek oluşturulan Şekil 4.33’de görüldüğü gibi tüm değerleri birbirlerine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Bu durum tüm sıcaklık değerlerinde KOİ ve TOK giderim miktarlarını neredeyse aynı olduğunu göstermektedir.

4.2.6. Boyar maddenin renk ve KOİ giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi

BTJR’de ozonlamaya, başlangıç boyar madde konsantrasyon etkisinin araştırıldığı deneyler için 50, 100, 200 ve 400 mg/L’lık metil oranj çözeltileri hazırlanmıştır. Farklı başlangıç MO konsantrasyon değerleri için diğer deney şartları ($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, besleme ozon gaz konsantrasyonu= $9,8\text{ g O}_3/\text{m}^3$ başlangıç $\text{pH}=6,5$) sabit tutularak çalışılmıştır.

Farklı başlangıç MO konsantrasyonları için zamanla ölçülen renk değerlerinden hesaplanan renk giderim verimleri Şekil 4.3’de gösterilmektedir. Şekil 4.34’de 400 mg/L başlangıç MO konsantrasyonu için yapılan deneyde 10. dakikada başlayan köpük oluşumu 60. dakikaya kadar devam etmiş ve bu arada numune alınamamıştır. Ancak başlangıç MO konsantrasyon arttığında ozonlama ile renk gideriminin daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür.

Yapılan deneylerde 10 dakika sonunda 50, 100, 200 ve 400 mg/L başlangıç konsantrasyon değerleri için sırasıyla %94, 53, 45 ve 21, 60 dakika sonunda %100, 99, 94 ve 69 ve 180 dakika sonunda %100, 100, 100 ve 99 renk giderim verimleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.34. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunu değişiminin metil oranj maddesi giderimine etkisi

($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80\text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

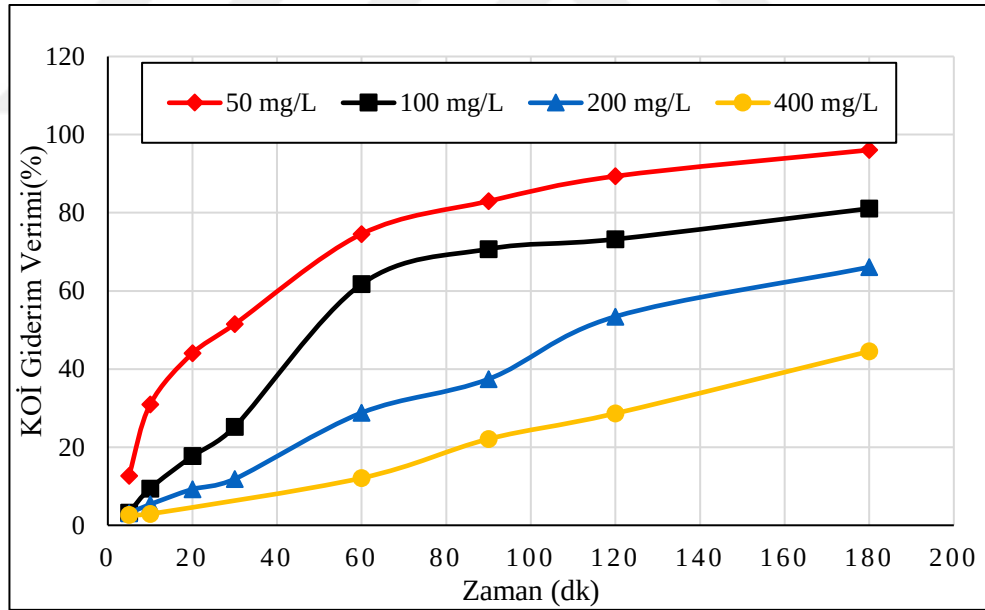
Hazırlanan sentetik çözeltide başlangıç MO konsantrasyonun artması doğal olarak KOİ'nin de artmasına neden olmuştur. Çizelge 4.16'da başlangıç boyar madde konsantrasyon değişimleri ile yapılan deneyler süresince alınan numunelerin KOİ analizi sonuçları sunulmuştur.

Çizelge 4.16. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi

Zaman (dk)	Başlangıç MO Konsantrasyon (mg/L)			
	50	100	200	400
	KOİ(mg/L)			
0	76,3	150,6	280,9	540,7
5	66,6	145,7	272,2	526,2
10	52,7	136,4	265,8	525,0
20	42,7	123,9	254,9	
30	37,0	112,6	247,6	
60	19,4	57,6	200,0	475,3
90	13,0	44,1	175,7	421,3
120	8,1	40,3	130,8	385,8
180	3,0	28,5	95,3	300,0

180 dakikalık deney süresi sonunda 50, 100, 200 ve 400 mg/L başlangıç MO konsantrasyonları için %96, 81, 66 ve 44 KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artması KOİ giderim hızını da azaltmıştır.

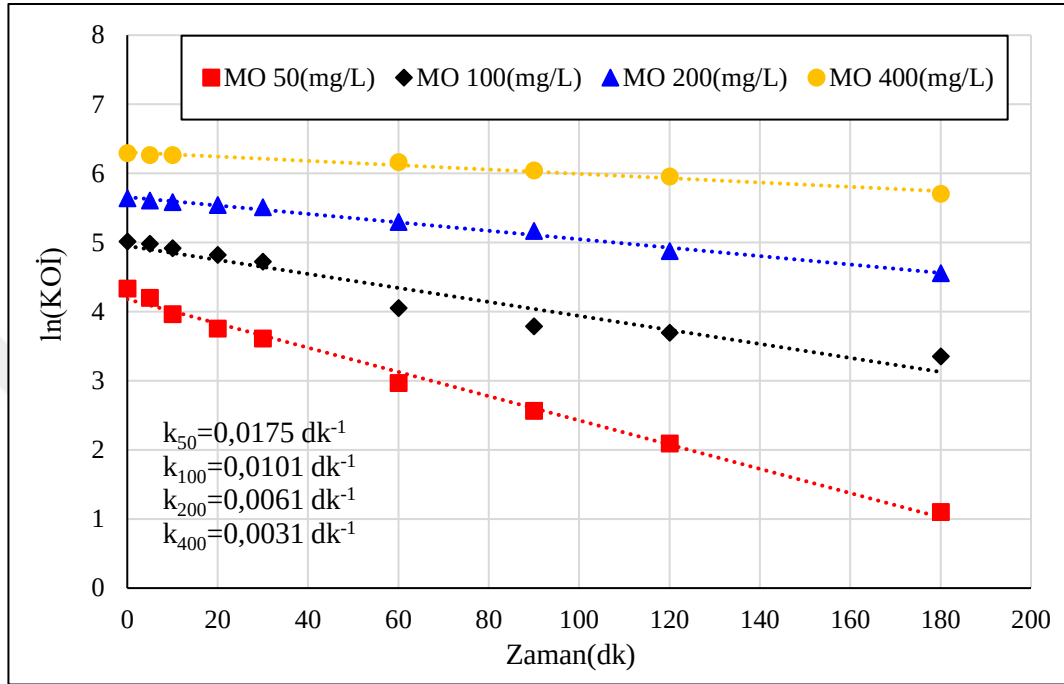
BTJR’de başlangıç MO konsantrasyonunun değişimi ile ozonlama sonucu KOİ giderimi yalancı birinci derecen reaksiyon kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir. Başlangıç MO konsantrasyonunun değişimi ile zamanla KOİ giderimi Şekil 4.35’de, reaksiyon hız sabitlerinin hesaplandığı kinetik grafik ise Şekil 4.36’da verilmiştir. 50, 100, 200 ve 400 mg/L başlangıç MO için reaksiyon hız sabitleri 0,0175, 0,0101, 0,0061 ve 0,0031 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabitlerinin başlangıç MO konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu görülmüştür. Bu durum başlangıç MO konsantrasyon artışı ile KOİ giderimi hızlarının azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.35. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunu değişiminin KOİ giderimine etkisi (T=20 °C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=9,80 g O₃/m³, Başlangıç pH=6,5)

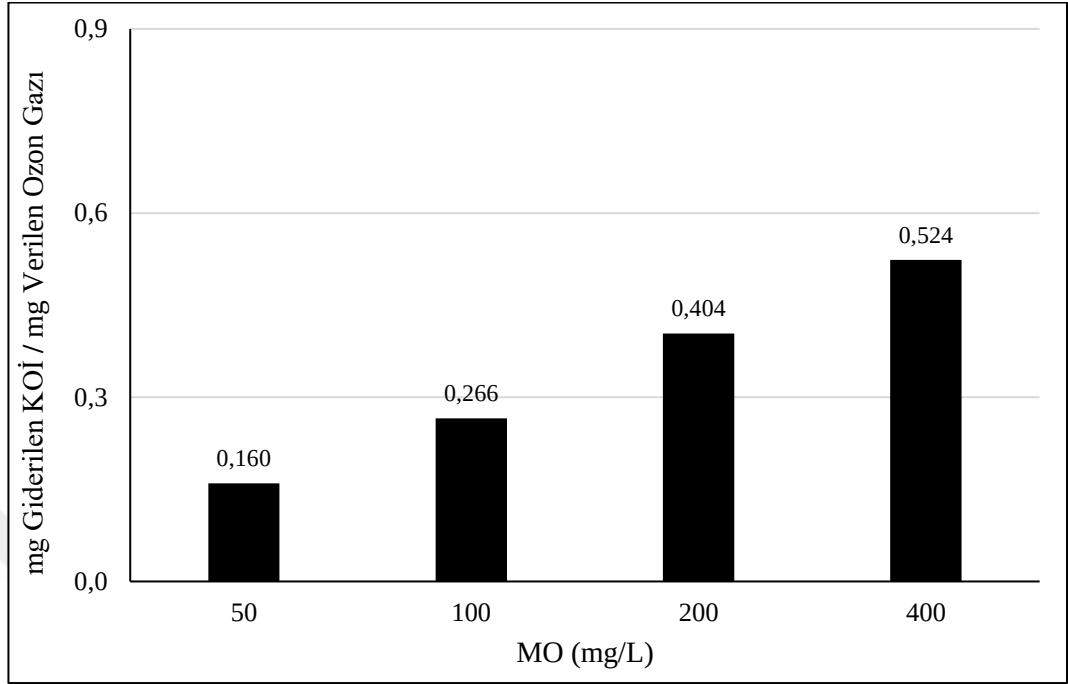
Literatürde de belirtildiği gibi ozonlama verimin düşmesinin sebebi başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttırıldığında oluşabilecek ara ürünlerin ozonu tüketerek ozonlama verimini düşürmektedir(Sevimli and Sarikaya 2002). Başlangıç metil oranj

konsantrasyon artışının ozonlama etkinliğini azaltmasının nedenin bu durum olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.36. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunu değişiminin KOİ giderimine etkisinin kinetik grafiği ve reaksiyon hız sabitleri
($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16 \text{ L}$, $Q_s=40 \text{ L/dk}$, $Q_g=250 \text{ L/sa}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80 \text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

BTJR’de boyar madde konsantrasyonun KOİ giderimine etkisini farklı bir bakış açısıyla Şekil 4.37 üzerinden değerlendirirsek, artan boya konsantrasyonlarında verim düşük olmasına rağmen giderilen mg KOİ miktarında artış olduğu görülmektedir. Yani sisteme verdiğimiz toplam mg ozon gazı sabit olmasına rağmen artan başlangıç MO konsantrasyonu ile giderilen toplam mg KOİ miktarında artış olmuştur. Bu durum sisteme verdiğimiz ozonun, başlangıç MO konsantrasyon miktarı artınca daha çok kirletici ile temasından dolayı sistemi terk etmeden reaksiyona girdiğini göstermektedir. Düşük başlangıç MO konsantrasyonlarında ise ozonun belli bir kısmının reaksiyona girmeden sistemi terk ettiği düşünülmektedir.



Şekil 4.37. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu değişimi ile verilen birim ozon gazı başına giderilen KOİ değerlerinin değişimi
($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80\text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

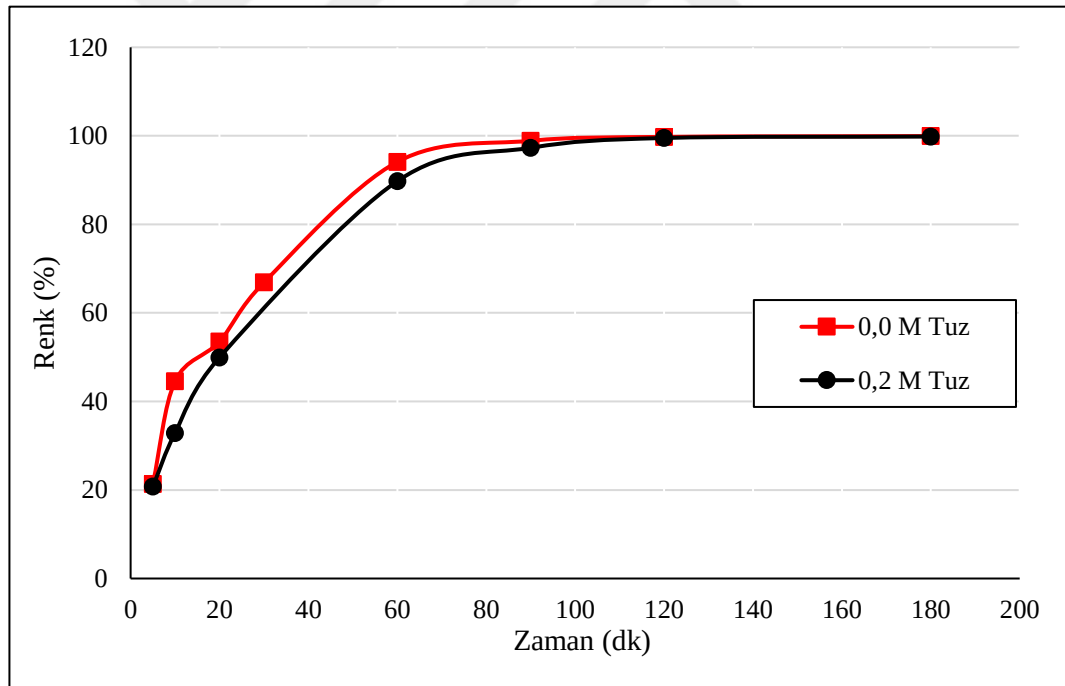
4.2.7. Boyar maddenin renk ve TOK giderimi üzerine ortamda tuz bulunmasının etkisi

BTJR’de ozonlama ile metil oranj giderimin tuzlu ortamda nasıl bir değişim gösterdiğini incelemek için yapılan denemeler de tuz olarak, tekstil endüstrisinde boyamaya yardımcı kimyasallardan olan sodyum klorür (NaCl) kullanılmıştır. Ortamda ki tuz oranı 0.2 M olarak ayarlanmıştır. Yapılan çalışmanın deney şartları $T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, besleme ozon gaz konsantrasyonu= $9,8\text{ g O}_3/\text{m}^3$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, başlangıç MO konsantrasyonu= 200 mg/L , başlangıç $\text{pH}=6,5$ ve deney sonuçları Çizelge 4.17’de sunulmuş, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da gösterilmiştir.

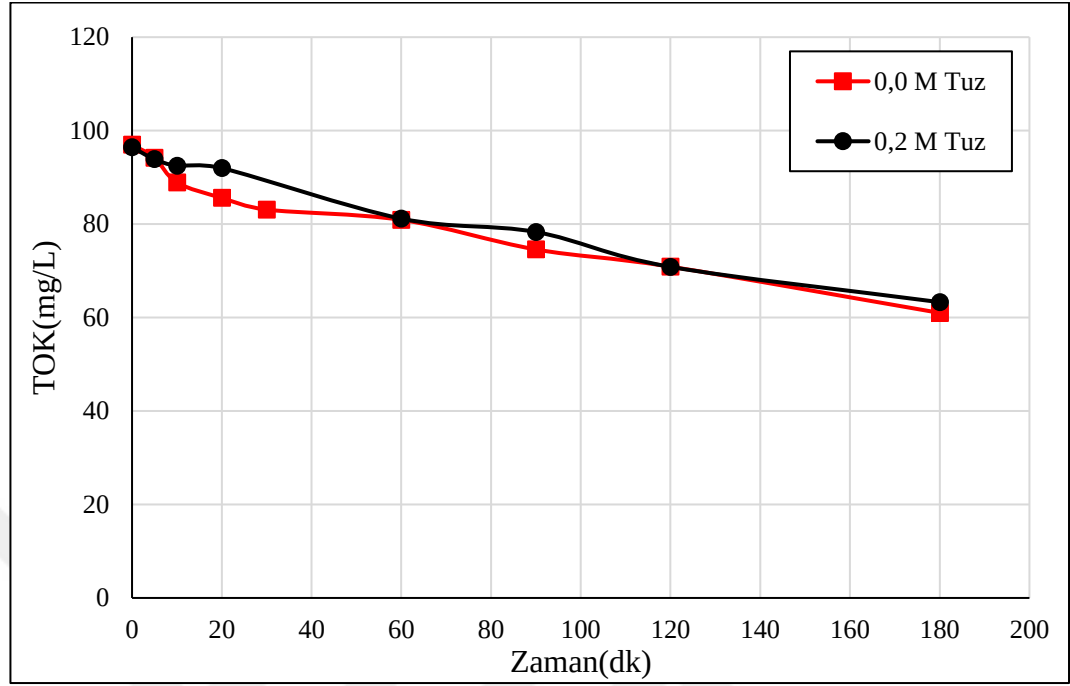
Renk giderimi ve TOK analizleri sonucu oluşturulan Şekil 4.38 ve 39’da da görüldüğü gibi tuz ilavesi renk ve TOK giderimine etki etmemiştir.

Çizelge 4.16. Deney ortamına tuz eklenmesi ile MO giderimi ve TOK deneyi sonuçları

Zaman (dk)	Normal Deney (0,0 M Tuz)		Tuz Deneyi(0.2 M Tuz)	
	Renk(%)	TOK(mg/L)	Renk (%)	TOK(mg/L)
0	0,0	97,0	0,0	93,4
5	21,4	94,2	20,8	90,8
10	44,6	88,9	32,9	92,5
20	53,5	85,6	49,9	91,9
30	66,9	83,1		
60	94,1	80,9	89,8	81,1
90	98,9	74,5	97,3	78,3
120	99,8	70,8	99,5	71,8
180	99,9	61,0	99,8	61,3

**Şekil 4.38.** Tuzlu ve tuzsuz ortamlarda renk gideriminin kıyaslanması

(T=20 °C, V=16 L, Q_s=40 L/dk, Q_g=250 L/sa, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu=9,80 g O₃/m³, Başlangıç MO Konsantrasyonu=200 mg/L, Başlangıç pH=6,5)



Şekil 4.39. Tuzlu ve tuzsuz ortamlarda TOK giderimlerinin kıyaslanması

($T=20^{\circ}\text{C}$, $V=16\text{ L}$, $Q_s=40\text{ L/dk}$, $Q_g=250\text{ L/sa}$, Ozon Gaz Besleme Konsantrasyonu= $9,80\text{ g O}_3/\text{m}^3$, Başlangıç MO Konsantrasyonu= 200 mg/L , Başlangıç $\text{pH}=6,5$)

5. SONUÇLAR

BTJR’de yapılan iki aşamalı çalışmanın ilk aşamasında ozonun kütle transferi ikinci aşamasında ise ozonlama ile tekstil endüstrisi ve çeşitli alanlarda kullanılan metil oranj boyar maddesinin giderimi için denemeler yapılmıştır.

BTJR, bir önceki nesil JLR’den emme tüpü ve püskürtme başlığı çıkarılarak, reaktörle merkezlenmiş yarım parmak çapındaki borunun reaktör tabanına kadar uzatılması sonucu oluşturulmuştur. Yapılan bu modifikasyon sonucu oluşturulan BTJR’nin ozonun kütle transferinde JLR’ye göre performansı değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda BTJR, JLR’ye oranla %30 daha az enerji tüketerek yaklaşık aynı K_{La} değerlerine ulaşmıştır. JLR’de 40 L/dk sıvı sirkülasyon debisinde çalışıldığında birim hacim başına 0,350 KW/m³ enerji tüketerek elde edilen K_{La} 0,443 dk⁻¹ iken, BTJR’de aynı sıvı sirkülasyon debisinde birim hacim başına 0,246 KW/m³ enerji harcayarak 0,491 dk⁻¹ K_{La} değeri elde edilmiştir.

Çalışmada ikinci aşama olarak BTJR’de metil oranj boyar maddesinin giderimi için çeşitli denemeler yapılmıştır. Yapılan bu denemelerde sıcaklık, sıvı sirkülasyon debisi, ozon gaz debisi, ozon gaz konsantrasyonu, pH, başlangıç metil oranj konsantrasyonu, ve ortamda tuz bulunmasının KOİ, TOK ve renk giderimine etkisi araştırılmıştır.

BTJR’de farklı sıcaklık değerlerinin yapılan deneyler sonucu ozonlamayla metil oranj boyar maddesinin renk, KOİ ve TOK giderimlerine sıcaklık değişiminin neredeyse hiçbir etkisini olmadığı tespit edilmiştir. Tüm sıcaklıklar değerlerinde renk %100 giderilmiştir.

Başlangıç pH değerleri değişimi ile yapılan çalışmalarda ozonlamanın etkisiyle pH=12,85 hariç tüm pH değerlerinde azalma olmuştur. pH=12,85 için pH değeri çok az değişmiş olup, ortamdaki hidroksil iyonlarının aşırı varlığı verilen ozon gazı miktarı yanında çok fazla olduğu için pH’nın azalmasına engel olmuştur. pH=12,85 hariç renk, diğer tüm pH değerlerinde KOİ ve TOK gideriminde pH’nın etkisinin olmadığı sonucuna

varılmıştır. Başlangıç pH=12,85 olarak ayarlandığında ise renk ve KOİ giderimde azalma, TOK gideriminde ise artış belirlenmiştir.

BTJR’de ortamda tuz bulunmasının ozonlamaya etkisini araştırdığı deneyler sonucu metil oranjin bozunma hızına, tekstil endüstrisinde boyamaya yardımcı kimyasallardan olan sodyum klorürün (NaCl) tuzunun ortama eklenmesinin renk ve TOK giderimine bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Başlangıçta metil oranjin konsantrasyonlarının artırılması renk KOİ ve TOK giderim verimlerinin azalmasına neden olmuştur.

BTJR’ye verilen ozon gazı debisinin artışı metil oranjin bozunma hızını artırdığı tespit edilmiştir. Düşük gaz debilerinden yüksek gaz debilerine doğru renk, KOİ ve TOK giderim hızı artarken bu artış değerinin gaz debisi artışı ile birbirlerine yaklaştığı görülmüştür.

Sirkülasyon debisi artışı ile renk giderim hızını artırsa da 180 dakikalık deneyler sonucu çalışılan tüm sirkülasyon debilerin de %97 ve üzeri renk giderim verim elde edilmiştir. Artan sirkülasyon debileri KOİ ve TOK giderim verimlerini artırmaktadır. Örneğin 8 L/dk sirkülasyon debisinde 180 dakika sonucu %65 KOİ giderim verimi elde edilirken 80 L/dk sirkülasyon debisinde %85 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Fakat 64 L/dk ve üzeri sirkülasyon debisi değerinden sonra giderim verimleri birbirlerine yakın değerlere ulaşmaktadır. Artan sirkülasyon debisi ile ozonun kütle transferinin arttığı, dolayısıyla sıvı fazda çözünmüş ozon miktarı artışı ile ozonlama etkinliğinin daha da artması sonucu giderim verimleri artmıştır. Artan çözünmüş ozon gazı miktarı KOİ ve TOK giderim değerlerini ozon gazı konsantrasyonundan bağımsız hale getirdiğinden, yüksek sirkülasyon debisi değerlerinde KOİ ve TOK giderim hızları birbirine yaklaşmaktadır.

Ozon jeneratör kapasitesi artışıyla sisteme verdiğimiz ozon gazı konsantrasyonu da artmaktadır. BTJR’ye verilen ozon gazı konsantrasyonunun artışının MO boyar maddesinin ozonlama etkinliğini artıracığı için renk, KOİ ve TOK giderim hızlarında da

artışa sebep olmuştur. Ozon gaz konsantrasyonunun artması renk giderim hızını artırmış ve 180 dakikalık deneyler sonucu tüm parametrelerde %97 ve üzeri verim elde edilmiştir. KOİ ve TOK giderim verimleri sisteme verilen ozon gazı konsantrasyonu artışı ile artış göstermiştir. Örneğin sisteme 180 dakikalık deney süresi boyunca ortalama $3,52 \text{ g/m}^3$ ozon gazı verilmesi sonucu elde edilen KOİ giderim verimi %40 iken, $12,97 \text{ g/m}^3$ konsantrasyon için %76 ve ortalama $16,56 \text{ g/m}^3$ ozon gazı verilmesi sonucu %79 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Sisteme verilen ozon gazı konsantrasyonu $3,52 \text{ g/m}^3$ 'den $12,97 \text{ g/m}^3$ 'e çıkartıldığında neredeyse % 36'lık bir artış elde edilmiştir. Ancak $12,97 \text{ g/m}^3$ 'den $16,56 \text{ g/m}^3$ 'e çıkartıldığında ise sadece % 3'lük bir artış sağlanabilmiştir. Yani sisteme verilen ozon gazı konsantrasyonu arttıkça elde edilen KOİ giderim verim artışı yavaşlamaktadır. Daha yüksek ozon gaz konsantrasyonlarında ozon jeneratörünün daha fazla güç tüketimine sebep olacağı, ancak sağlanan verim artışları göz önüne alındığında yüksek ozon gaz konsantrasyonlarında çalışılmasının fazla bir getirisinin olmayacağı değerlendirildiğinden daha yüksek ozon gaz konsantrasyonları çalışılmamıştır.

Yapılan çalışma bir bütün olarak değerlendirilecek olursak, BTJR bir önceki çalışmada kullanılan JLR'ye kıyasla % 30 daha az güç tüketimi neredeyse aynı K_{La} değeri sağlayarak açık ara bir üstünlük sergilemektedir.

Ayrıca ozonlamayla boyar madde giderimine BTJR'de sıcaklık ve tuz varlığının önemli bir etkisinin olmadığı, pH değişimi ve ozon gaz debisini değişiminin ise sınırlı bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sirkülasyon debisi ve ozon gaz konsantrasyon değişiminin ise verimlere etkileyen en önemli parametreler olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- Alaton, I. A., Kornmüller, A., Jekel, M. R. (2002). Ozonation of Spent Reactive Dye-Baths: Effect of $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Alkalinity. *Journal of Environmental Engineering*, 128(8), 689-696.
- American Public Health Association, A. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater.
- Arslan, I., Balcioğlu, I. A., Bahnemann, D. W. (2000). Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO_2 /UV-A processes. *Dyes and pigments*, 47(3), 207-218.
- Aydoğdu, G. (2012). Hazır Giyim ve Konfeksiyon Raporu. Çukurova Kalkınma Ajansı Raporu, Adana, 1-34.
- Azami, M., Bahram, M., Nouri, S., Naseri, A. (2012). A central composite design for the optimization of the removal of the azo dye, methyl orange, from waste water using the Fenton reaction. *J Serb Chem Soc*, 77, 235-246.
- Bahadır, E. B. (2012). Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojileri ile Gideriminin Araştırılması. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Başar, G. (2011). Bir Reaktif Boya Hammadesi Olan 2-naftilamin 3, 6, 8-trisülfonik Asit (k-asit)'in Ozonlama Prosesi İle Oksidasyonunun İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Beltran, F. J. (2003). Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems: crc Press.
- Beltrán, F. J., Rivas, F. J., Montero-de-Espinosa, R. (2002). Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(3), 221-231.
- Bhatnagar, A., Jain, A. (2005). A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1), 49-55.
- Birgül, A. (2006). Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin kullanımı. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi fen bilimleri enstitüsü , Bursa.
- Bisschops, I., Spanjers, H. (2003). Literature Review On Textile Wastewater Characterisation. *Environmental technology*, 24(11), 1399-1411.
- Büyükdere, A. (2008). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojileri İle Arıtılması Ve Geri Kazanılması. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Cengiz, İ., 2011. Jet Çevrimli Reaktörde Ozonun Kütle Transferinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Chang, D.-J., Chen, I.-P., Chen, M.-T., Lin, S.-S. (2003). Wet Air Oxidation of a Reactive Dye Solution Using CoAlPO_4-5 and CeO_2 Catalysts. *Chemosphere*, 52(6), 943-949.
- Chaukura, N., Murimba, E. C., Gwenzi, W. (2017). Synthesis, characterisation and methyl orange adsorption capacity of ferric oxide–biochar nano-composites derived from pulp and paper sludge. *Applied Water Science*, 7(5), 2175-2186.
- Chen, L.-C. (2000). Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone. *Water Research*, 34(3), 974-982.

- Cırık, K., 2010. Farklı Elektron Alıcılarının Anaerobik Renk Giderme Verimine Etkisi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Chung, K.-T., Fulk, G., Andrews, A. (1981). Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 42(4), 641-648.
- Coughlin, M., Kinkle, B., Tepper, A., Bishop, P. (1997). Characterization of aerobic azo dye-degrading bacteria and their activity in biofilms. *Water Science and Technology*, 36(1), 215-220.
- Crittenden, J. C., Hu, S., Hand, D. W., Green, S. A. (1999). A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*, 33(10), 2315-2328.
- ÇAYDAG-107Y298., (2010). Yıldız E., Nuhoglu A., Jet Loop Reaktörde Fenol ve Klorlanmış Fenollerin Ozonlanarak Giderilmesi, 13-16.
- Darwish, A., Rashad, M., AL-Aoh, H. A. (2019). Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Dyes and pigments*, 160, 563-571.
- Delikanlı, N. E. (2013). Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Biyoreaktör (MBR) ile Arıtılması ve Renk Giderimi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Dikmen, F. (1998). Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dokuzoğlu, Z., Alkan, U., Yentürk, A. (2008). Reaktif Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyonu. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 13(2).
- Domenech, X., Jardim, W., Litter, M. (2001). Elimination of pollutants by heterogeneous photocatalysis [M]. *Latin-american cooperation CYTED. Science and Technology for the Development. Buenos Aires, Argentina*, 15.
- Ekti, E. (2013). Tekstil Sektörü Raporu: Ektörel Raporlar Serisi 5. TC Doğu Marmara Kalkınma Ajansı, Düzce.
- Eren, H. A., Pervin, A. (2006). Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama ile Renk Giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1).
- Erkut, E. (2008). Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Esther, F., Tibor, C., Gyula, O. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971.
- Fadavi, A., Chisti, Y. (2005). Gas-liquid mass transfer in a novel forced circulation loop reactor. *Chemical Engineering Journal*, 112(1-3), 73-80.
- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A., Yamasmit, N. (2004). Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochemical Engineering Journal*, 21(3), 213-220.
- Ge, D., Zeng, Z., Arowo, M., Zou, H., Chen, J., Shao, L. (2016). Degradation of methyl orange by ozone in the presence of ferrous and persulfate ions in a rotating packed bed. *Chemosphere*, 146, 413-418.
- Glaze, W. H. (1987) Drinking-Water Treatment with Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230.
- Gong, R., Ye, J., Dai, W., Yan, X., Hu, J., Hu, X., . . . Huang, H. (2013). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with finger-

- citron-residue-based activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(39), 14297-14303.
- Gottschal C., Libra A.J., Saupe A., 2000. *Ozonization Of Water and Wastewater*, Wiley-VCH New York, Pp: 21-34,81-88.
- Gökkuş, Ö. (2006). Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Gönder, B. (2004). Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hanay, Ö., Hasar, H. (2007). Fenton Oksidasyon Prosesi ile Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Renk Giderimi. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimler Dergisi*, Elazığ, 19(4), 505-509.
- Huang, C., Dong, C., Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management*, 13(5-7), 361-377.
- Joo, D. J., Shin, W. S., Choi, J.-H., Choi, S. J., Kim, M.-C., Han, M. H., . . . Kim, Y.-H. (2007). Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and pigments*, 73(1), 59-64.
- Kalpazan, E. (2014). Al/Fe sütunlu sepiolit katalizörlerle metil oranjın katalitik ıslak peroksit oksidasyonunun incelenmesi. *ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Karaarslan, M. (2012). İleri Oksidasyon Prosesleri ile Sulardan Doğal Organik Madde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Kiang, Y.-H., Metry, A. A. (1982). Hazardous waste processing technology.
- Kılıç, M. Y., Kestioğlu, K. (2008). Investigation of applicability of advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 13(1).
- Kocaer, F. O., Alkan, U. (2002). Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Konsowa, A. (2003). Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. *Desalination*, 158(1-3), 233-240.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E. (1998). Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi. *Selçuk Üni. Fen-Edeb. Fak. Konya*, 34, 264.
- Lamarre, L. (1997). A fresh look at ozone. *EPRI Journal*, 22(4), 6-16.
- Langlais, B., Reckhow, D. A., Brink, D. R. (1991). Ozone in water treatment. *Application and engineering*, 558.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93(2), 671-698.
- Lin, C. C., Liu, W. T. (2003). Ozone oxidation in a rotating packed bed. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 78(2-3), 138-141.
- Loraine, G., Glaze, W. (1992). Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis. 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings: Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, USA.
- Machenbach, I. (1998). Membrane technology for dyehouse effluent treatment. *Membrane Technology*, 96(1998), 7-10.

- Mahmoodian, H., Moradi, O., Shariatzadeha, B., Salehf, T. A., Tyagi, I., Maity, A., . . . Gupta, V. K. (2015). Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA–chitosan-MWCNT nano-composite. *Journal of Molecular Liquids*, 202, 189-198.
- Mahyar, A., Miessner, H., Mueller, S., Moeller, D. (2017). Empirical determination and modeling of ozone mass transfer in a planar falling film reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 121, 287-294.
- Mercimek, H., Karadeniz, E. (2007). *Trametes Versicolor*'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları. Yüksek Lisans Tezi, Çuvur Ova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana 64.
- Nassar, M. M., Magdy, Y. H. (1997). Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chemical Engineering Journal*, 66(3), 223-226.
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M., Kettrup, A. (2004). Decolorization of Disperse Red354 Azo Dye in Water by Several Oxidation Processes-A Comparative Study, *Dyes and Pigments*, 60, 61-68.
- Needles, H. L. (1986). *Textile fibers, dyes, finishes, and processes: a concise guide*.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I., Singh, D., Marchant, R. (2000). Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource technology*, 72(3), 219-226.
- Nigam, P., Banat, I. M., Singh, D., Marchant, R. (1996). Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process biochemistry*, 31(5), 435-442.
- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F., Hawkes, D., Wilcox, S. (2000). Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied microbiology and biotechnology*, 53(2), 249-254.
- Oguz, E., Keskinler, B., Çelik, Z. (2005). Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor. *Dyes and pigments*, 64(2), 101-108.
- Öden, M. K. (2010). *Sentetik Tekstil Atıksularında Boyar Maddelerin Fenton Prosesi ile Arıtımı*. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ölmez, T. (1999). *Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Papić, S., Koprivanac, N., Božić, A. L., Meteš, A. (2004). Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and pigments*, 62(3), 291-298.
- Partal, R. (2014). *Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk Parametresi Ölçümü İçin Farklı Metotların Araştırılması*. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Pérez, T. Z., Geissler, G., Hernandez, F. (2007). Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Sciences*, 19(3), 300-305.
- Pekel, L. (2009). *Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Genelleştirilmesi Tahmin Edici Kontrol (GPC) ile pH Kontrolü*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X., Peral, J. (2002). Fenton and PhotoFenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36(11), 2703-2710.

- Perkins, W. S., Walsh, W., Reed, I., Namboodri, C. (1996). A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone. *Textile Chemist and Colorist*, 28, 31-37.
- Rice R. G., Netzer A., 1982. *Handbook of Ozone Technology and Applications*, Ann Arbor Science, 105-142.
- Riga, A., Soutsas, K., Ntampeglitis, K., Karayannis, V., Papapolymerou, G. (2007). Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. *Desalination*, 211(1-3), 72-86.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- Robson, C. M., Rice, R. G. (1991). *Wastewater Ozonation in the USA–History and Current Status-1989*.
- Rozzi, A., Antonelli, M., Arcari, M. (1999). Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse. *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416.
- Samarghandi, M., Hadi, M., Moayedi, S., BARJESTE, A. F. (2009). Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon.
- Sarayu, K., Sandhya, S. (2012). Current Technologies For Biological treatment of Textile wastewater—a Review. *Applied biochemistry and biotechnology*, 167(3), 645-661.
- Saunders, F. M., Gould, J. P., Southerland, C. R. (1983). The effect of solute competition on ozonolysis of industrial dyes. *Water Research*, 17(10), 1407-1419.
- Sesler, Ş. K. (2014). İndigo Yıkama ve Pamuklu Kumaş Boyama Yapan bir Tekstil Endüstrisinin Arıtılmış Atıksuyunda Renk Giderimi İçin En Uygun Koagülasyon/Flokülasyon teknolojisinin Belirlenmesi. *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Endüstrisi, Tekirdağ*.
- Sevimli, M. F. (2000). Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*
- Sevimli, M. F., Sarıkaya, H. Z. (2002). Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(7), 842-850.
- Sharma, D. V., Patwardhan, A. W., Ranade, V. V. (2017). Estimation of gas induction in jet loop reactors: Influence of nozzle designs. *Chemical Engineering Research and Design*, 125, 24-34.
- Strickland, A. F., Perkins, W. S. (1995). Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15.
- Şahin, D. (2015). Türkiye ve Çin'in tekstil ve hazır giyim sektöründe rekabet gücünün analizi *Akademik Bakış Uluslararası Hakemli Sosyal Bilimler Dergisi*(47), 155-171.
- Şahin, N., Türkoğlu, Ş. (2014). Bazı Tekstil Boyalarının *Drosophila Melanogaster*'de Ömür Uzunluğu, Yaşama Yüzdesi ve Yavru Birey Sayısına Etkileri. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, Sivas*, 35(4), 73-93.
- Şengül, F., Müezzinoğlu, A. (1997). *Çevre kimyası: Dokuz Eylül Üniversitesi*.

- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D. (2003). *Metcalf & Eddy wastewater engineering: treatment and reuse*. International Edition. McGrawHill, 4, 361-411.
- Tükenmez, E. (2013). Tungsten Oxide Nanopowders and Its Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation.
- Tünay, O. (1996). *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, İstanbul Teknik üniversitesi İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Vandevivere, P. C., Bianchi, R., Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 72(4), 289-302.
- Verma, A. K., Dash, R. R., Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of environmental management*, 93(1), 154-168.
- Vigo, T. (1994). *Textile processing, dyeing, finishing and performance*.
- Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114(2), 38-41.
- Wu, J., Wang, T. (2001). Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Research*, 35(4), 1093-1099.
- Xu, X.-R., Li, H.-B., Wang, W.-H., Gu, J.-D. (2004). Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, 57(7), 595-600.
- Yonar, T., Yonar, G. K., Kestioglu, K., Azbar, N. (2005). Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Coloration technology*, 121(5), 258-264.
- Yurtsever, A., 2016. *Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Anaerobik ve Aerobik Membran Biyoreaktörlerle Arıtılabilirliği ve Tıkanma Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zee, F. (2002). *Anaerobic azo dye reduction*. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- Zhang, F., Yediler, A., Liang, X., Kettrup, A. (2004) Effects of Dye Additives on the Ozonation Process and Oxidation By-Products: A Comparative Study Using Hydrolyzed C.I. Reactive Red 120, *Dyes and Pigments*, 60,1-7.
- Zhou, H., Smith, D. W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(4), 247-264.
- Zollinger, H. (1991). *Color Chemistry: Synthesis. Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 496.

ÖZGEÇMİŞ

17.11.1985 yılında İspir/Erzurum’da doğdu. İlköğretimini Zeyrek Köyü Şehit Ali Taka İlkokulunda, ortaokulu Erzurum Zübeyde Hanım İlköğretim okulunda ve liseyi Erzurum Atatürk lisesinde okudu. 2007 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümüne başladı, 2012 bu bölümden mezun oldu ve aynı yıl İçeresinde Erzurum Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

