

TEKSTİL BOYAMA ATIKSULARININ OZONLAMA İLE RENK GİDERİMİ

*Hüseyin Aksel EREN**

*Pervin ANIŞ**

Özet: Tekstil boyahanelerinde oluşan renkli atık suyun bazı boyarmaddeler takdirinde toksik özellik göstermesi riskinin yanında estetik kaygılardan dolayı da renginin uzaklaştırılmasına çalışılmaktadır. Atıktaki renk geleneksel arıtma metotları ile ancak kısmi olarak uzaklaştırılabilmektedir. Kuvvetli bir oksidan olan ozon yardımı ile atık suyun sadece rengi uzaklaştırılmamakta aynı zamanda organik kirlilik miktarı da azaltılmaktadır. Bu çalışmada pH, sıcaklık, mekanik hareket, atıksu bileşenleri ve ozon dozu gibi proses parametrelerin ozonlamaya etkisi ve ozonlamanın renk ve organik kirlilik giderimindeki etkinliği literatür araştırması şeklinde incelenmiştir. Araştırma sonucunda nötrden ziyade düşük ve yüksek pH'larda ve yüksek mekanik hareket altında ozonlama hızının arttığı, boyama yardımcı kimyasallarının ozonlama verimini düşürdüğü görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Ozonlama, tekstil atıksuyu, renk giderimi, organik kirlilik giderimi.

Decolorisation of Textile Effluents By Ozonation

Abstract: The color of textile dyehouse effluents compose an aesthetic problem as well as toxicity in case of some dyestuffs and removal of color is desired. Complete decolorisation of the colored effluent can not be achieved by conventional treatment processes. Ozone, a strong oxidative agent, not only removes the color of the effluent but also reduces the organic pollution values. At this study, a literature review has been made to investigate the effect of process parameters such as pH, temperature, mechanical agitation, effluent composition and ozone dosage as well as the effectiveness of ozonation on color and organic pollution removal. Higher or lower pH values rather than neutral and high mechanical agitation seems to accelerate the process although dybath additives slow down the process.

Key Words: Ozonation, textile effluent, decolorisation, chemical oxygen demand reduction.

1. GİRİŞ

Atık su hacmi ve bileşimi göz önüne alındığında tekstil endüstrisinin çevresel açıdan en "kirletici" endüstrilerden birisi olduğu görülmektedir. (Vandevivire ve diğ., 1998) 1990'ların sonunda bir çok ülkede atık su deşarjları ile ilgili daha sıkı standartlar oluşturulmuştur. Klasik atık su arıtımının yanında tekstil boyama endüstrisi atık suyunun temel karakteristiği olan rengin giderilmesi için ilave tedbirler gerekmektedir çünkü klasik arıtma tesisleri atık suyun rengini uzaklaştırmada ancak kısmi başarı sağlayabilmektedir. (Aniş ve Eren, 1998) Atık suyun renginin giderilmesi rengi oluşturan kromoforların ve çift bağların oksidatif yollarla parçalanması ve renksizleştirilmesi en temel yaklaşımdır ve bu konuda ozonlama diğer oksidatif metotlardan daha önde görünmektedir.

2. TEKSTİL ATIKSULARINDA RENK PROBLEMİ

Tekstil mamullerinde renklendirme ticari başarı için anahtar faktördür. Bunun yanında mamul üzerindeki rengin yıkama, ışık, kuru temizleme ter v.b. dış faktörlere dayanımının, yani haslıklarının, yüksek olması amacıyla boyarmadde yapılarında yapılan modifikasyonlar bu boyarmaddelerin geleneksel atık su arıtım sistemlerine karşı da dayanım göstermelerine neden olmuştur. (O'Neill ve diğ, 1999, Cooper, 1993)

Artan çevresel duyarlılık ve yeni kuralların oluşturulması ile birlikte atık su arıtımında atık suyun renginin de azaltılması üzerine bir görüş oluşmuştur. Atık suda kalan boyarmadde düşük bir toksite gösterir, aslında atık sulara uygulanan renk limitleri toksite kaygılarından değil estetik kaygılardan doğmuştur.

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Bursa.

(O'Neill ve diğ., 1999) Bununla birlikte atık sudan nehirlere geçen rengin günışığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır. (Aniş ve Eren, 1998)

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

Tablo I.
Tekstil boyamacılığında kullanılan boyarmaddelerin tipik özellikleri (www.p2pays.org)

Boyar-madde	Karakteristik	Lif	% Fikse Oranı	Tipik kirleticiler
Asit	Suda çözünebilir anyonik bileşikler	Poliamid, yün	80-93	Renk, organik asitler
Bazik	Suda çözülebilir, parlak renkli	Akrilik, bazı poliestler	97-98	Renk
Direkt	Suda çözülebilir anyonik bileşikler	Selüloz, rayon	70-95	Renk, katyonik fiksator, yüzeyaktif madde, köpük kırıcı, egalizator
Dispers	Suda çözülmez	Poliester, asetat, diğer sentetikler	80-92	Renk, organik asitler, keriyer, egalizator, köpük kırıcı, dispergator
Reaktif	Suda çözülebilir anyonik bileşikler, en geniş sınıf	Selüloz ve türevleri, yün	60-90	Renk, tuz, alkali, köpük kırıcı ve yüzeyaktif maddeler
Kükürt	Kükürt içeren organik bileşikler	Selüloz ve türevleri	60-70	Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler
Küp	Suda çözünmez, kompleks yapılar	Selüloz ve türevleri	80-95	Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler

Dünya lif tüketiminin %40'ını pamuk ve %30'unu poliester liflerinin oluşturduğu tahmin edilmektedir. (www.icac.org, Perepelkin, 2001) Pamuklu mamullerin renklendirilmesinde en çok reaktif, poliesterin boyanmasında hemen hemen tamamen dispers boyarmaddeler kullanılır. (Aspland, 1993, Shore, 1998) Gerek pamuk lifi üretiminin çokluğu gerekse pamuğu renklendirmede kullanılan reaktif boyarmaddelerin fiske oranlarının düşüklüğü sebebiyle en sorunlu durumun pamuklu mamullerin reaktif boyanmasından kaynaklandığı söylenebilir. (Vandevivere ve diğ., 1998).

İngiltere'de iki atık su arıtım tesisinde (Loughborough ve Wanlip) yapılan bir araştırmada karşılan boyarmadde oranları %64 reaktif boyarmadde, %6,5 direkt boyarmadde ve %11 dispers boyarmadde şeklinde rapor edilmiştir. Kalan %18,5'lik kısmı ise metal-kompleks, bazik, asit, kükürt ve küp boyarmaddeler oluşturmuştur. (O'Neill ve diğ., 1999) Elbetteki bu değerler bölgede faaliyet gösteren fabrikaların kullandıkları lif cinsine ve boyarmadde tipine göre değişecektir.

Dünyada yıllık 21 milyon tona yakın pamuğun renklendirilmesinde yıllık 120.000 ton reaktif boyarmadde tüketilmektedir. (www.chemsoc.org) Boyama metotları içerisinde çektirme metoduna göre boyama yaygındır, bu metot için değerler Tablo II'de verilmiştir.

Tablo II.
Pamuğun çektirme yöntemiyle boyanmasında tahmini yıllık istatistikler. (www.chemsoc.org)

Boyanan pamuk miktarı	4 milyon ton
Kullanılan su miktarı	400 milyon ton
Kullanılan tuz miktarı	2.8 milyon ton
Kullanılan reaktif boyarmadde miktarı	0,08 milyon ton
Atık boyarmadde miktarı	0,024 milyon ton

3. ATIK SULARDA RENK ÖLÇÜMÜ VE YÖNETMELİKLER

Renk giderimi çalışmalarında renk ölçümü çözelti absorbansına dayansa da farklı metotlar mevcuttur. Amerikan Standart Metot 2120'ye göre ölçülen ADMI değeri (Hsu ve diğ., 1998, Hsu ve diğ., 2001), görünür bölgede oluşan absorbans eğrisinin altında kalan alanın hesaplandığı IUA değeri (Strickland ve Perkins, 1995, Wu ve Wang, 2001, Ciardelli ve Ranieri, 2001) ve Alman atık su standartlarında belirtilen

dalga boyları olan 436-525-620 nm’lerde yapılan absorbans ölçümlerini (Alaton ve diğ., 2002, Selçuk, 2005) kullanılabilse de en yaygın kullanılan metot ozonlanan çözeltinin maksimum absorbans dalga boyunun tespit edilerek bu dalga boyundaki değişimin gözlenmesidir. (Muthukumar ve Selvakumar, 2004, Szpyrkowicz ve diğ., 2001, Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Arslan ve Balcıoğlu, 2000, Neamtu ve diğ., 2004, Zhang ve diğ., 2004, Oğuz ve diğ., 2005, 28, Konsowa, 2003, Koch ve diğ., 2002, Ciardelli ve Ranieri, 2001).

Renk ölçümünde filtreleme yapılıp yapılmaması konusunda da farklı uygulamalar vardır. Filtreleme yapmadan doğrudan ölçüm yapılabildiği gibi (Szpyrkowicz ve diğ., 2001) ozonlanmış atık suyu gözenek çapı 0,45 µm (O’Neill ve diğ., 1999, Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Neamtu ve diğ., 2004, Selçuk, 2005) ya da 0,1 µm (Zhang ve diğ., 2004) olan filtrelerden geçirdikten sonra renk ölçümü yapılabilmektedir. Filtrelemeden amaç bulanıklığın renk değerlerini etkilemesini önlemek olduğu rapor edilmiştir.

Rengin yanında 254 nm’de yapılan absorbans ölçümü ile çift bağ ve/veya aromatik yapı içeren organik ara ürün türleri için bir indikatör olarak kullanılmaktadır. (Alaton ve diğ., 2002, Arslan ve Balcıoğlu, 2000).

Atık su rengine yönelik olarak gelişmiş ülkelerde sınırlamalar vardır. Almanya’da Federal Çevre Bakanlığının 2001 tarihli atık su yönetmeliğinde renk için sarı-kırmızı ve mavi renk bölgeleri olarak 436-525-620 nm’de sırasıyla 7-5-3 m⁻¹ spektral absorpsiyon limitleri getirilmiştir. (www.umweltdaten.de) İngiltere’de ise 400-700 nm arasında 50 nm aralıklarla limit değerler konulmuştur ve bu değerler bölgeler göre değişmektedir. İngiltere Çevre Bürosu tipik değerler olarak 400 nm’den itibaren her 50 nm için sırasıyla 0.115-0.085-0.065-0.055-0.040-0.028-0.013 değerlerini vermiş olsa da boyahanelerin yoğun olduğu bölgelerdeki atık su arıtım işletmeleri tarafından daha düşük değerler (bu değerlerin yarısı hatta daha düşük) ilan edilmiştir. Aslında boşaltım yapılacak suyun özelliğine göre limitler değişebilmektedir. (Cooper, 1993, O’Neill ve diğ., 1999) Türkiye’de TS 11825 standardı pamuklu tekstil endüstrisi, TS 11826 standardı yünlü tekstil endüstrisi atık su sınır değerlerini belirler ancak renk için bir sınırlama henüz bulunmamaktadır.

4. OZONLAMA YOLUYLA RENK GİDERİMİNDE ETKİLİ FAKTÖRLER

Renk giderimi çalışmaları için önerilen başlıca metotlar aktif karbon kullanımı, flokulasyon, klorlama, ozonlama, H₂O₂ kullanımı, membran kullanımı şeklindedir. (Aniş ve Eren, 1998) Bunlar arasından özellikle ozonlama ümit verici bir metot olup üzerinde son yıllarda oldukça yoğun çalışmalar yapılmıştır.

Ozon (O₃) oksijenin üç atomlu bir allotropudur. Ozonun oksidasyon potansiyeli (2.07 V) başta hidrojen peroksit (1.77 V) olmak üzere tekstil sektöründe kullanılan oksidasyon maddelerinden daha yüksektir. (www.ozoneapplications.com, Strickland ve Perkins, 1995).

Ozonlama sistem kurulum maliyeti ve enerji gereksinimi yüksektir, koagülan kullanılan geleneksel sistemlerinde de yüksek işletme maliyetleri (koagülan maliyeti ve atık yönetimi) bulunmaktadır. (www.ozoneapplications.com).

Ozonun yarı ömrü suda 20°C’da 20 dakika, havada ise 3 gündür. Ozonun sudaki çözünürlüğü gaz fazındaki ozonun konsantrasyonu ve sıcaklık ile doğru orantılı olarak değişmektedir. (www.ozoneapplications.com, Strickland ve Perkins, 1995).

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

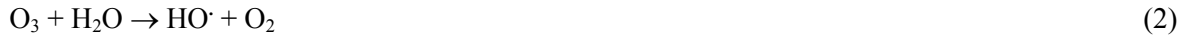
4.1. pH’in etkisi:

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

1. Direkt Reaksiyon: (Moleküler ozon) pH 2 ve altında oluşur, denklem 1’de gösterilmiştir. Düşük pH’larda ozon belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerle elektrofilik, nükleofilik ya da dipolar adisyon gibi seçici reaksiyonlar verir.



2. İndirekt Reaksiyon: (Serbest radikal oluşumu) pH 7 ve üzerinde oluşur, denklem 2 ve denklem 3’te gösterilmiştir. Yüksek pH’larda ozon daha hızlı dekompoze olur ve baskın olarak hidroksil radikali oluşturur.



Denklem (3)'de M kirletici bileşenler ve M_{okisit} :yükseltgenen bileşenlerdir.

Genel olarak; nötr pH'larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür, düşük pH'larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH'larda oluşan radikaller reaksiyon verir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır. Bununla birlikte yüksek pH'larda oluşan tek radikal türü $HO\cdot$ radikali değildir. $HO\cdot$ radikali 2.8 V'luk oksidasyon potansiyeli ile en kuvvetli radikal olsa da denklem 4-9'da gösterildiği şekilde $HO_2\cdot$, $HO_3\cdot$ ve $HO_4\cdot$ radikalleri de oluşmaktadır. (Muthukumar ve Selvakumar, 2004) (Muthukumar ve Selvakumar, 2004, Szpyrkowicz ve diğ., 2001, Sevimli ve Sarıkaya, 2002).



Ortam alkalinitesinin yanında kullanılan alkalinin cinside önemlidir. Tekstil boyamacılığında yaygın olarak soda (sodyumkarbonat- Na_2CO_3) ve kostik (sodyumhidroksit- $NaOH$) kullanılır. Sodyumkarbonat kullanılması durumunda ortamdaki bikarbonat (HCO_3^-) ve karbonat iyonlarının (CO_3^{2-}) $HO\cdot$ radikalleri ile reaksiyon verdiği literatürde belirtilmiştir. (Arslan ve Balcıoğlu, 2000) Oluşan reaksiyonlar denklem 13 ve 14'te verilmiştir. (Alaton ve diğ., 2002).



Bununla birlikte Alaton ve diğ. (2002) yaptıkları çalışmada karbonat ilavesinin pH 7 ve pH 12'de ozonlama etkinliğini artırdığı rapor edilmiştir (Tablo 3). Bunun nedeni olarak karbonat mevcudiyetinde oluşan bikarbonat ve karbonat radikallerinin reaksiyonlara girmesi gösterilmiştir. Karbonat ilavesi ile renk gideriminde oluşan artış KOİ gideriminde de gözlenmiştir.

Tablo III.
Karbonat ve pH'in ozonlamaya etkisi. (Alaton ve diğ., 2002)

Banyo şartları	k_{620} (dak ⁻¹)	KOİ (%)
pH 12 (+ karbonat)	0,119	21,9
pH 12 (karbonatsız)	0,061	19,3
pH 7 (+ karbonat)	0,072	43,8
pH 7 (karbonatsız)	0,003	6,6
pH 2	0,158	20,7

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

4.2. Sıcaklığın etkisi:

Sıcaklık ozonun çözünürlüğü üzerinde etkilidir, artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğü düşer. (www.ozoneapplications.com) Bununla birlikte çözünürlüğün düşmesi nedeniyle ozonlama etkinliğinin azaldığı söylenemez çünkü sıcaklık artışı reaksiyon hızını da artırmaktadır.

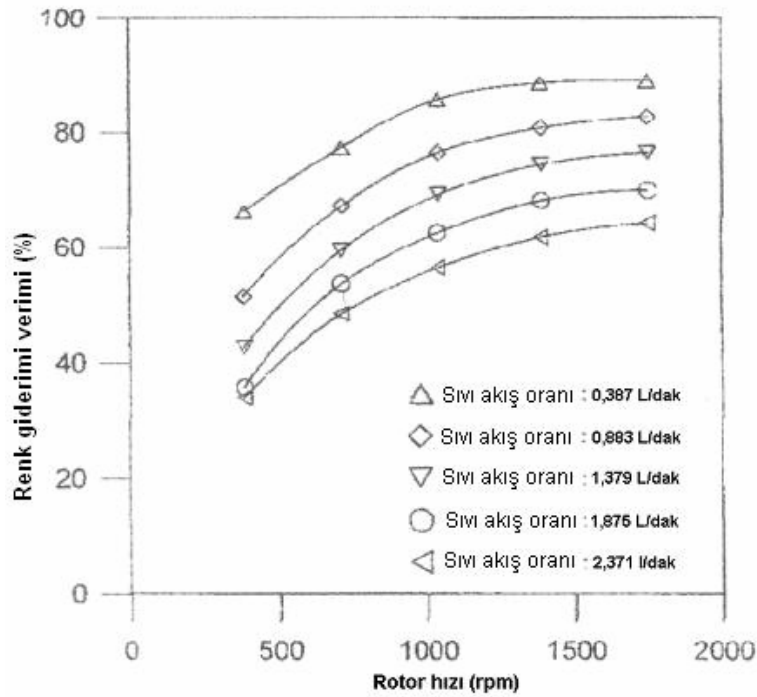
Oğuz ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada sıcaklığın artırılmasıyla başlangıçta (5 dak.) ozonlama etkinliğinin (renk giderim oranının) azaldığı ancak artan muamele süresiyle birlikte (15 dak.) ozonlama etkinliğinin düşük sıcaklıktaki etkinlikle eşitlendiği rapor edilmiştir. Wu ve Wang (2001)'in yaptığı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

çalışmada da değişimin nedeninin artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğündeki düşme buna karşın reaksiyon hızındaki artış olduğu rapor edilmiştir.

İncelenen literatürün genelinde denemeler düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı, 20 °C civarı) yapılmıştır. Atık su için bu sıcaklık uygun görünmektedir çünkü atık suyun sıcaklığını artırmaya çalışmak ilave maliyetler getirecektir.

4.3. Mekanik karıştırmanın etkisi:

Ozonlamada etkinliği sınırlandırıcı faktörlerin başında ozonun gaz fazından sıvı faza kütle transferi gelmektedir. (Wu ve Wang, 2001, Saunders ve diğ., 1983, Lin ve Liu, 2003) Lin ve Liu (2003) çalışmalarında artan rotor hızı ile birlikte ozonlama ile renk giderimi etkinliğinin arttığını rapor etmişlerdir. Etkinlikteki bu artışın nedeni olarak boyarmadde oksidasyonunun hızlı gerçekleşen bir reaksiyon olması ve kütle transferinin tüm prosesler için sınırlandırıcı bir faktör olması gösterilmiştir. Çalışmada bir rotor vasıtasıyla mekanik karıştırma gerçekleştirilmiştir ve oluşan santrifüj kuvvetin ozonun gaz fazından sıvı faza geçiminde kütle transfer katsayısını düşürdüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada sıvı sirkülasyonunun etkisi de irdelenmiş ve çözelti sirkülasyonundaki artışın ozonlama etkinliğini düşürdüğü, bunun muhtemel nedeninin de ozon ile çözeltinin etkileşim süresinin kısalması olduğu belirtilmiştir.



Şekil 1:

Mekanik karıştırmanın ve sıvı sirkülasyonunun ozonlama verimine etkisi. (Lin ve Liu, 2003)

4.4. Atıksu bileşenlerinin etkisi:

Atıksu bileşenleri olarak hem boyarmadde konsantrasyonunun hem de çözeltide mevcut yardımcı kimyasal maddelerin etkisi söz konusudur.

Boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla ozonlama etkinliğinin düştüğü bir çok literatürde belirtilmiştir. (Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Arslan ve Balcıoğlu, 2000, Lin ve Liu, 2003, Konsowa, 2003, Hsu ve diğ., 2001) Ozon suda kısmen çözüldüğü için boyarmadde konsantrasyonu arttığında ortamdaki boyarmadde ile reaksiyona girecek yeterli ozon bulunmayacağından ozonlama verimi düşmektedir. Ozonlama etkinliğinin düşmesinin diğer açıklaması ise başlangıç boyarmadde konsantrasyonu yüksek tutulduğunda oluşan ara ürünlerin ozonu tüketerek verimi düşürdüğü şeklindedir. (Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Wu ve Wang, 2001).

Banyoda bulunabilecek diğer kimyasalların oluşturabileceği başlıca sorun ozonlamada etkiyi sağlayan moleküler ozonun ya da yüksek pH'larda hidroksil radikallerinin bu kirleticiler tarafından tüketilmesidir ki klor, karbonat ve bikarbonatın hidroksil radikalleri ile reaksiyona girdikleri literatürde rapor edil-

miştir. (Alaton ve diğ., 2002) Muthukumar ve Selvakumar (2004) asit boyarmaddelerin renk giderimi üzerine yaptıkları çalışmada tuz mevcudiyetinin gerekli renk giderimi süresini uzattığını, bu bağlamda süreyi sodyum klorürün sodyum sülfattan daha çok uzattığını rapor etmişlerdir. Arslan ve Balcıoğlu (2000)'nun reaktif boyarmaddelerle yaptığı çalışmada ise temel reaktif boyama yardımcıları olan tuz (sodyum klorür, NaCl) ve sodyum karbonatın (Na_2CO_3) renk giderimi verimine etkisinin olmadığı, bununla birlikte sodyum karbonatın organik kirlilik uzaklaştırmada engelleyici etkisinin olduğu rapor edilmiştir. Neamtu ve diğ. (2004) dispers boyarmaddelerle yaptıkları çalışmada da yardımcı kimyasal olarak kullanılan dispersatörün renk giderimi ve KOİ giderimi etkinliklerini önemli oranda düşürdüğü rapor edilmiştir. Alkali ilavesinin etkisi 3.1. pH'ın etkisi başlığı altında irdelenmişti. İncelen literatürünün bir kısmında da belirtildiği şekilde ozonlanacak banyoda boyarmaddenin yanında bulunabilecek diğer yardımcı kimyasalların etkisinin daha detaylı araştırılması gerekmektedir. Nitekim yukarıda özetlenen literatürden görüldüğü şekilde yardımcı kimyasal maddeler ozonlama etkinliğini değiştirmektedirler (genelde azaltmakta) ve pratikte rengi giderilecek en "saf" atık su içerisinde boyama banyosu yardımcıları bulunan boyama banyosu atığıdır, bu atık su kanala boşaltıldığında diğer atık sularla karışmakta ve daha kompozit bir yapı kazanmaktadır.

4.5. Ozon dozunun etkisi:

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

5. OZONLAMANIN RENK VE ORGANİK MADDE GİDERİMİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Ozonlama ile renk giderimi konusunda oldukça başarılı sonuçlar rapor edilmiştir (Tablo IV), bununla birlikte KOİ değerlerindeki azalma renkteki kadar güçlü olmamaktadır. Araştırmacılar bazı durumlarda renk tamamen giderildikten sonra ozonlamaya devam ederek KOİ gideriminde daha yüksek oranlara ulaşmaya çalışmışlardır. (Arslan ve Balcıoğlu, 2000) Tablo IV'te bazı çalışmaların sonuçları özetlenmiştir. Literatür seçimi atık su bileşimi, sıcaklık, pH, süre ve ozon dozajının etkilerini temsil edecek şekilde seçilmeye çalışılmıştır. Tabloda % olarak verilen bazı renk giderimi ve KOİ giderimi değerleri yaklaşık sonuçlardır, çünkü tabloya yerleştirilebilmek için literatürde grafik olarak gösterilen bazı değerlerin sayısal karşılıkları alınmıştır ve grafikten kesin/tam deneysel veriyi görmek mümkün olmayıp ancak yaklaşık değerler tahmin edilebilmiştir.

İncelenen literatürde ozonlama süresi olarak en çok 30 dakikanın tercih edildiği görülmüştür. (Strickland ve Perkins, 1995, Neamtu ve diğ., 2004, Oğuz ve diğ., 2005, Wu ve Wang, 2001, Selçuk, 2005) Bazı araştırmacılar tam renk giderimine kadar işleme devam etmeyi tercih ederken (Muthukumar ve Selvakumar, 2004, Hsu ve diğ., 2001), ozonlamaya 60 dakika (Arslan ve Balcıoğlu, 2000, Ciardelli ve Ranieri, 2001), 90 dakika (Hsu ve diğ., 1998, Koch ve diğ., 2002) ve hatta 210 dakikaya kadar (Szpyrkowicz ve diğ., 2001) devam eden araştırmacılar olmuştur.

6. OZONLAMA SONUCU OLUŞAN ÜRÜNLER

Reaktif (CI Reactive Red 120) ve dispers (CI Disperse Red 354) boyarmaddelerle yapılan iki ayrı çalışmada ozonlama sonucu oluşan başlıca ürünler sülfat, nitrat, format ve oksalat olarak belirlenmiştir. (Neamtu ve diğ., 2004, Zhang ve diğ., 2004) Nitratın boyarmaddenin azo ve amino gruplarının oksidasyonundan, sülfat ise dispersatörün oksidasyonundan oluşmaktadır. (Neamtu ve diğ., 2004) Ayrıca banyo pH'larında ozonlama sonucu meydana gelen düşmelerin (Strickland ve Perkins, 1995, Neamtu ve diğ., 2004, Zhang ve diğ., 2004, Koch ve diğ., 2002) bu ürünlerin asit anyonları formunda olmalarından kaynaklandığı rapor edilmiştir. (Neamtu ve diğ., 2004, Koch ve diğ., 2002).

BOİ₅:KOİ oranı biyobozunabilirliğin bir göstergesidir ve ozonlama sonunda bu oran artmakta, yani atık suyun biyobozunurluğu artmaktadır. (Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Wu ve Wang, 2001, Koch ve diğ., 2002) Ozonlama sonucu oluşan ürünlerin toksitesini ölçmek amacıyla algler üzerinde test yapılmış ve oluşan ürünlerin alglere karşı toksik özellik göstermediği rapor edilmiştir. (Konsowa, 2003).

Tablo IV.
Ozonlama ile renk giderimi ve KOİ uzaklaştırılması verimleri.

Atık tipi, boyarmadde ve konsantrasyonu	Sıcaklık °C	pH	Ozon dozu	Ozonlama süresi (dak)	Renk Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	Referans literatür
İşletmeden alınan boya çözeltisi, yıkama çözeltisi ve kimyasal çözeltisi atıklarının karışımı	-	4,76	40 g/m ³ 1 Ldak ⁻¹	30	87	-	Strickland ve Perkins, 1995
		6,94			98		
		11,5			66		
		9,76			100		
Tekstil boyama sanayi atık suyu	-	2,4	24,1 mg/L 82,7 mg/L 1 Ldak ⁻¹	5 15	70 85 90 99	7 13 15 32	Sevimli ve Sarıkaya, 2002
1000 mg/L metal kompleks	-	9,3	% 1,4 5 Ldak ⁻¹	5 30	80 100	50 54	Oğuz ve diğ., 2005
					70 100	43 48	
					52 100	27 35	
0,5 g/l Reaktif (CI R Black 5)	20	-	26,1 mg/L 1 Ldak ⁻¹	30	99	69,3	Wu ve Wang, 2001
80 mg/L reaktif 200 mg/L (CI R Blue 19)	25	-	7,3 g/m ³ 0,387 Ldak ⁻¹	-	82 66	-	Lin ve Liu, 2003
150 ppm direkt 350 ppm 450 ppm 600 ppm (Isma Fast red 8B)	-	7,5	20 g/m ³ 1,7 Ldak ⁻¹	6,5 8,2 11,81 6,8	100 100 100 100	-	Konsowa, 2003
200 mg/L reaktif (CI R Yellow 84)	-	6,3	9,1 mg/L 0,333 Ldak ⁻¹	30 60 90	75 95 99	18 30 40	Koch ve diğ., 2002
Tekstil boyama sanayi atık suyu	-	7,0	40 g/m ³ 4,1 Ldak ⁻¹	30	100	67	Ciardelli ve Ranieri, 2001

7. SONUÇ

Bu çalışmada tekstil atık sularının ozonlama ile renk giderimi için genel bir çerçeve çizilmeye çalışılmıştır. Çalışma şartlarından, düşük ve yüksek pH'larda nötr ortama göre daha yüksek verim alındığı, mekanik karıştırmanın kütle transferini artırarak verimi yükselttiği, ozon dozundaki artışın etkinliği artırdığı ve sıcaklığın artmasıyla ozon çözünürlüğünün azalmasına karşın reaksiyon hızının arttığı verimin çok fazla değişmediği görülmüştür. Bunun yanında atıksuda bulunabilecek diğer maddelerin, boyama yardımcı kimyasalları ve diğer atık sularla karışma sonucu gelen maddeler, ozonu tüketerek ozonlama verimini düşürdüğü görülmüştür.

Pratikte işletme atıksularının birbirleri ile karışması sonucu atık suların kompozit bir yapı kazandığı düşünülürse atıksuda bulunabilecek maddelerin etkisinin son derece önemli olduğu görülür. Özellikle boyama çözeltisinde bulunabilecek diğer kimyasal maddelerin ozonlama verimine ve mineralizasyona etkisi konusunda daha fazla çalışmaya gereksinim olduğu görülmüştür.

8. KAYNAKLAR

- Alaton, I.A., Kormmüller, A. and Jekel, M.R. (2002) Ozonation of Spent Reactive Dye-Baths: Effects of HCO₃⁻/²CO₃⁻² Alkalinity, *Journal of Environmental Engineering*, 128(8), 689-696.

2. Anış, P ve Eren, H.A. (1998) Boyahane Atıksularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi, *Tekstil Terbiye & Teknik*, 3(31), 74-79.
3. Arslan, I. ve Balcioğlu, A. (2000) Effect of Common Reactive Dye Auxiliaries on the Ozonation of Dyehouse Effluents Containing Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Ring, *Desalination*, 130, 61-71.
4. Aspland, J.R. (1993) Chapter 13: Dyeing Blends: Polyester/Cellulose, *Textile Chemist and Colorist*, 25(8), 21-26.
5. Ciardelli, G. and Ranieri, N. (2001) The Treatment and Reuse of Wastewater in the Textile Industry by Means of Ozonation and Electroflocculation, *Wat. Res.*, 35(2), 567-572.
6. Cooper, P. (1993) Removing Colour From Dyehouse Waste Waters—A Critical Review of Technology Available, *JSDC*, 109(3), 97-100.
7. Estur, G. ve Becerra, C.A.V., Developments in World Fibre Consumption Pattern: An Overview of 1996 and 2000, FAO/ICAC World Fibre Consumption Survey, <http://www.icac.org>.
8. Hsu, Y.C., Chen, J.T., and Yang, H.C. (2001) Decolorization of Dyes Using Ozone in a Gas-Induced Reactor, *AIChE Journal*, 47(1), 169-176.
9. Hsu, Y.C., Yen, C.H., and Huang, H.C. (1998) Multistage Treatment of High Strength Dye Wastewater by Coagulation and Ozonation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 71, 71-76.
10. Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G., and Kettrup, A. (2002) Ozonation of Hydrolysed Azo Reactive Yellow 84, *Chemosphere*, 46, 109-113.
11. Konsowa, A.H. (2003) Decolorisation of Wastewater Containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor, *Desalination*, 158, 233-240.
12. Lin, C.C. and Liu, W.T. (2003) Ozone Oxidation in a Rotating Packed Bed, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 78, 138-141.
13. Muthukumar, M. and Selvakumar, N. (2004) Studies on the Effect of Inorganic Salts on Decolouration of Acid Dye Effluents by Ozonation, *Dyes and Pigments*, 62, 221-228.
14. Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M. and Kettrup, A. (2004) Decolorization of Disperse Red 354 Azo Dye in Water by Several Oxidation Processes-A Comparative Study, *Dyes and Pigments*, 60, 61-68.
15. O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M., and Dele, W. (1999) Colour in Textile Effluents-Sources, Measurement, Discharge Consents and Simulation: A Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1009-1018.
16. Oğuz, E., Keskinler, B. and Çelik Z. (2005) Ozonation of Aqueous Bomaplex Red Cr-L Dye in a Semi-Batch Reactor, *Dyes and Pigments*, 64, 101-108.
17. Perepelkin, K.E. (2001) World Production of Chemical Textile Fibers at the Beginning of the Third Millennium, *Fibre Chemistry*, 33(4), 249-251.
18. Saunders, F.M., Gould, J.P. and Southerland, C.R. (1983) The Effect of Solute Competition on Ozonolysis of Industrial Dyes, *Wat. Res.*, 17(10), 1407-1419.
19. Selçuk, H. (2005) Decolorization and Detoxification of Textile Wastewater by Ozonation and Coagulation Processes, *Dyes and Pigments*, 64, 217-222.
20. Sevimli, M.F. ve Sarıkaya, H.Z. (2002) Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 77, 842-850.
21. Shore, J. (1998) *Blends Dyeing*, Society of Dyers and Colourists, Manchester, UK.
22. Strickland, A.F. and Perkins, W.S. (1995) Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15.
23. Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. and Kaul, S.N. (2001) A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Processes, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent, *Wat. Res.*, 35(9), 2129-2136.
24. TS 11825 Atıklar-Pamuklu Tekstil Endüstrisi-Atıksu Sınır Değerleri, Türk Standartları Enstitüsü.
25. TS 11826 Atıklar-Yünlü Tekstil Endüstrisi-Atıksu Sınır Değerleri, Türk Standartları Enstitüsü.
26. Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and Verstrete, W. (1998) Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.
27. Wu, J. and Wang, T. (2001) Ozonation of Aqueous Azo Dye in a Semi-Batch Reactor, *Wat. Res.*, 35(4), 1093-1099.
28. www.chemsoc.org, Hutchings, M.G. ve Ebenezer, W.J., Super Efficient Dyes for the Coloration of Cotton: The Procion XL+ Range.
29. www.lenntech.com.
30. www.ozoneapplications.com.
31. www.p2pays.org, Textile Industry Sector Notebook Project.

32. www.umweltdaten.de, Waste Water Ordinance, Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, Germany.
33. Zhang, F., Yediler, A., Liang, X., and 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.