

BOYARMADDE HİDROLİZİNİN REAKTİF BOYAMA ATIKSULARININ OZONLAMA İLE RENK GİDERİMİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF DYE HYDROLYSIS ON DECOLORISATION OF REACTIVE DYEING EFFLUENTS BY OZONATION

Dr. Hüseyin Aksel EREN
Uludağ Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü
e-mail: aksel@uludağ.edu.tr

Pınar KURCAN
Uludağ Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

Prof. Dr. Pervin ANIŞ
Uludağ Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Ozon kuvvetli bir oksidandır ve tekstil atık sularının ozonlanması ile hem atık suyun rengi giderilmekte hem de organik kirlilik miktarı azaltılmaktadır. Fiske olmadan banyoda kalan oranının fazla olması nedeniyle reaktif boyarmaddeler ozonlama yoluyla renk giderimi çalışmalarında sıklıkla kullanılmışlardır. Literatürdeki çalışmalarda, numune reaktif boyarmadde çözeltileri gerçek boyama atık sularına benzetilmek için ozonlama öncesinde hidroliz edilmiştir. Reaktif boyarmaddelerin hidrolizi aslında bağ yapabilme kabiliyetleriyle ilgilidir. Bunun yanında; farklı araştırmacıların farklı hidroliz şartları uygulamaları hatta bir kısmının hidroliz yapmaması boyarmadde hidrolizinin ozonlama ile renk giderimi üzerine etkisi konusunda kafa karıştırıcıdır. Ozonlama ile renk giderimi çalışmalarında, gerçek boyama banyolarındaki boyarmaddenin hidroliz olma davranışını simüle etmek için deney çözeltilerine uygulanan boyarmadde hidroliz işleminin gerekliliği üzerine literatürde yorum eksikliği görülmektedir. Bu çalışmada, CI Reactive Yellow 167 monoazo reaktif boyarmaddesinin ozonlama yoluyla renk gideriminde farklı sıcaklıklarda ve sürelerde, farklı alkaliler ile yapılan hidroliz işlemlerinin renk giderimine, ozon verimine ve KOİ giderimine etkisi karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Deney sonuçları hidroliz işleminin renk giderimi üzerinde ihmal edilebilir derecede küçük etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ozon, atık su, renk, renk giderimi, reaktif boyarmadde, KOİ

ABSTRACT

Ozone, a strong oxidative agent, not only removes the color of the effluent but also reduces the organic pollution values. Numerous decolorisation studies on reactive dyeing effluents by ozonation has been made considering low fixation degrees of reactive dyes. Hydrolysis of reactive dyes had been reported in some studies in order to simulate actual reactive dyeing effluents. However, the hydrolysis of reactive dyes primarily effects the bonding capacity and its effects on decolorisation needs to be discussed. Also different hydrolysis procedures had been reported in some studies while no hydrolysis had been reported in some others. At this study, effects of various hydrolysis procedures using different temperatures, process time and alkalis on decolorisation and COD reduction of CI Reactive Yellow 167 has been investigated. Results indicate negligible effect of hydrolysis on decolorisation.

Key Words: Ozone, effluent, color, decolorisation, reactive dye, COD

Received: 18.05.2006

Accepted: 22.02.2007

1. GİRİŞ

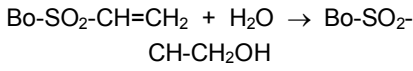
Tekstil endüstrisi; atık su hacmi ve bileşimi göz önüne alındığında çevresel açıdan en "kirlenici" endüstrilerden birisidir (1). Kumaş üzerindeki rengin haslıklarının yüksek olması amacıyla boyarmadde yapılarında yapılan modifikasyonlar, bu boyarmaddelerin geleneksel atık su arıtım sistemlerine karşı da dayanım göstermelerine neden olmuştur (2, 3).

Bütün boyarmaddeler aynı oranda problem oluşturmazlar. Boyarmaddelerin yapıları arıtım işlemlerine karşı

davranışı belirlediği gibi boyarmaddelerin liflere bağlanma yetenekleri, dolaşısıyla atık suda kalan boyarmadde miktarları da farklılık göstermektedir (3). Reaktif boyarmaddelerin life fikse oranları %60-90 seviyesinde olduğundan atık sularda fazla miktarda renk oluştururlar (4). Düşük fiske oranlarının yanında, reaktif boyarmaddelerin pamuklu kumaşların boyanmasında en çok kullanılan boyarmadde sınıfı olması reaktif boyarmadde atık sularının renklerinin giderilmesini önemli hale getirir (5, 6, 7). Dünyada yıllık 21 milyon tona yakın pamuğun renklendiril-

mesinde 120.000 ton reaktif boyarmadde tüketilmektedir (8).

Reaktif boyarmaddeler liflere normal kovalent bağlarla bağlanabilen boyarmaddelerdir. Bir reaktif boyarmadde *Reaktif - Köprü - Kromofor ve Çözünürlük Sağlayan* gruplardan oluşur. Boyama sırasında boyarmaddenin reaktif grubu kısmen suyun hidroksil gruplarıyla da tepkimeye girebilir ve böylece hidrolize uğramış olan reaktif grup, selülozla tepkimeye girme yeteneğini kaybeder.



Hidrolize uğrayan kısım boyama için kaybolmuş demektir. Banyoda kalan hidroliz olmuş boyarmaddenin renginin giderimi için çeşitli alternatif teknikler üzerinde çalışılmaktaysa da bu tekniklerin içerisinde en umut verici olanı ozonlamadır.

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. Ozon yüksek oksidasyon potansiyeli sayesinde atık sudaki rengin giderilmesinde etkindir. Endüstriyel olarak ozon üretimi için başlıca iki metot vardır. Bu metotlar; 185 nm'de UV kullanımı ve ikincisi "Corona Discharge" olarak bilinen ve kendi içinde farklı uygulamaları bulunan dielektrik metottur (9, 10).

Ozonlamada Etkili Faktörler

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

1. pH'in etkisi:

Ozonun materyal ile reaksiyonu ise son derece pH bağımlıdır. Direkt (pH 2 ve altında) ve indirekt (pH 7 ve üzerinde) olmak üzere iki tip reaksiyon oluşabilmektedir (11, 12).

Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır. Bununla birlikte yüksek pH'larda oluşan tek radikal türü HO[•] radikali değildir. HO[•] radikali 2.8 V'luk oksidasyon potansiyeli ile en kuvvetli radikal olsa da, HO₂[•], HO₃[•] ve HO₄[•] radikalleri de oluşmaktadır (13, 14, 15).

Ortam alkalinitesinin yanında kullanılan alkalinin cinside önemlidir. Tekstil boyamacılığında yaygın olarak soda (sodyumkarbonat-Na₂CO₃) ve kostik (sodyumhidroksit-NaOH) kullanılır. Sodyumkarbonat kullanılması duru-

munda ortamdaki bikarbonat (HCO₃⁻) ve karbonat iyonlarının (CO₃²⁻) HO[•] radikalleri ile reaksiyon verdiği rapor edilmiştir (16). Bununla birlikte, başka bir çalışmada karbonat ilavesinin pH 7 ve pH 12'de ozonlama etkinliğini artırdığı rapor edilmiştir. Bunun nedeni karbonat mevcudiyetinde oluşan bikarbonat ve karbonat radikallerinin reaksiyonlara girmesidir. Karbonat ilavesi ile renk gideriminde oluşan artış KOİ gideriminde de gözlenmiştir (11).

Ozonlama ile pH arasındaki diğer ilişki ozonlama süresince pH'ta oluşan değişimlerdir. Dispers boyama atık suyu ile yapılan çalışmada başlangıçta pH 6.7 olan banyo pH'inin 30 dakikalık ozonlama sonunda pH 3.76'ya düştüğü, reaktif boyarmaddelerle yapılan çalışmada ise 30 dakikalık ozonlama sonunda banyo pH'inin pH 10'dan pH 3,96'ya düştüğü rapor edilmiştir (17, 18)

2. Sıcaklığın etkisi

Ozonlamada sıcaklık ve sürenin etkisini rapor eden bir çalışmada sıcaklığın artırılmasıyla başlangıçta (5 dak.) renk giderim oranının azaldığı, ancak uzayan muamele süresiyle birlikte (15 dak.) yüksek sıcaklıktaki renk giderimi oranlarının düşük sıcaklıktaki renk giderim oranlarıyla eşitlendiği rapor edilmiştir (19). Diğer bir çalışmada da artan sıcaklıkla (10-40 °C) birlikte ozonlama etkinliğinin arttığı rapor edilmiştir (20). Değişimin nedeni artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğündeki düşme ve buna karşın reaksiyon hızındaki artış olarak rapor edilmiştir.

3. Mekanik karıştırmanın etkisi

Ozonlamada etkinliği sınırlandırıcı faktörlerin başında ozonun gaz fazından sıvı faza kütle transferi gelmektedir (20, 21, 22).

4. Çözelti Bileşenlerinin Etkisi

Boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla ozonlama etkinliğinin düştüğü bir çok literatürde rapor edilmiştir (12, 14, 16, 22, 23).

Banyoda bulunabilecek diğer kimyasalların oluşturabileceği başlıca sorun;

renk giderimi reaksiyonlarında rol alan moleküler ozonun, ya da yüksek pH'larda hidroksil radikallerinin, renk haricindeki kimyasallar tarafından tüketilmesidir (11).

Reaktif boyarmaddelerle yapılan başka bir çalışmada temel reaktif boyama yardımcıları olan tuz (sodyum klorür, NaCl) ve sodyum karbonatın (Na₂CO₃) renk giderimi verimine etkisinin olmadığı, bununla birlikte sodyum karbonatın organik kirlilik uzaklaştırmada engelleyici etkisinin olduğu rapor edilmiştir (16).

5. Ozon dozunun etkisi

Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiği için ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama etkinliğinin artacağı açıktır (14, 19, 20, 23, 24, 25).

Hidroliz İşlemi

Ozonlamada etkili bir çok faktör üzerine çalışılmış olmasına rağmen reaktif boyarmaddenin hidrolizinin etkisi üzerine çalışılmamıştır. Normalde hidroliz boyarmaddenin bağ yapma kapasitesiyle ilgilidir. Ancak bazı araştırmacılar gerçek boyama banyolarındaki boyarmaddenin hidroliz olma davranışını simüle etmek için reaktif boya çözeltilerini hidroliz etmişlerdir. Bununla birlikte farklı araştırmacıların uyguladığı hidroliz işlemlerindeki farklılıklar dikkat çekicidir.

CI R Yellow 84 (24) ve CI R Red 120 (18) ile yapılan çalışmalarda hidroliz işlemi pH 10'da (1 mol/l NaOH) 95°C'da 3 saat muamele şeklindeyken, CI R Yellow 84 (16) ve 4 tip reaktif boyarmadde ile (11) yapılan çalışmalarda hidroliz işlemi önce çözeltiliyi kaynatma ardından pH 12'yi sağlayacak şekilde kostik ilavesi yaparak en az üç saat daha kaynatmak şeklinde rapor edilmiştir. CI R Blue 19 ve R Orange 16 (12), CI R Blue 19 (22) ve CI R Black 5 (20) ile yapılan çalışmalarda ise hidroliz işlemi rapor edilmiştir.

Boyarmadde hidrolizinin farklı şekillerde yapılması ya da bazı çalışmalarda hiç yapılmaması yorumlanmaya muhtaçtır.

Bu çalışmada gerçek boyama banyolarındaki boyarmaddenin hidroliz olma davranışını simüle etmek için deney çözeltilerine uygulanan boyarmadde hidroliz işleminin farklı sıcaklıklarda ve sürelerde, farklı alkaliler ile yapılmasının ozonlama ile renk giderimine etkisi sistematik şekilde incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal: Deneylerde saf su kullanılmıştır. Bifonksiyonel reaktif gruba sahip monoazo kromofor gruplu bir reaktif boyarmadde olan CI Reactive Yellow 167 kullanılmıştır. Ozon verimini ölçmek için uygulanan titrasyon işleminde analiz kalitesinde (Merck)

kimyasallar kullanılmıştır. Bu kimyasallar; KI, sodyumtiosülfat ve sülfürük asittir.

Yöntem: Ozonlama işlemi Opal OS1 model Ozon jeneratörüne saf oksijen beslemesiyle elde edilen ozonun bir difüzer ile reaktöre beslenmesiyle yapılmıştır. Reaktör olarak 8,7 cm çapında ve 28 cm boyunda 1,7 l kapasiteli bir cam tüp kullanılmıştır. Reaktör içerisine 1 l boyarmadde çözeltisi (17,1 cm su sütunu yüksekliği) konularak tabanından ozon beslenmesi yapılmıştır. Reaktörden çıkan ozon/oksijen karışımı, gaz yıkama şişelerine yönlendirilerek ozonlama verimi ölçülmüştür.

Hazırlanan reaktif boyarmadde çözeltileri, gerçek boyama banyolarındaki reaktif boyarmadde hidroliz davranışını simüle etmek için hidroliz edilmişlerdir.

Hidroliz işlemlerinde alkali olarak **kostik** (3 g/l), **soda** (20 g/l) ve **karışık** alkali (3 g/l kostik + 5 g/l soda) kullanılmıştır.

0,4 g/l'lik boyarmadde çözeltileri 80°C 60 dakika ve 98°C 180 dakika şartlarında hidroliz edilmişlerdir.

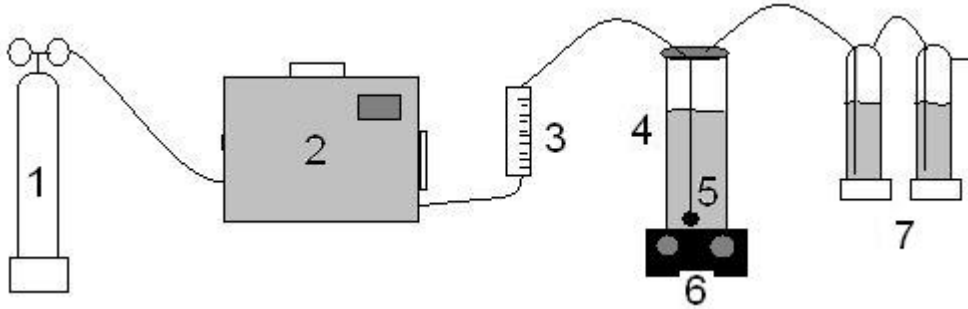
Sonuçları etkilememesi için banyoya başka bir kimyasal veya kumaş katılmamıştır.

Ozon miktarının tespiti Standart Methods 2350E metodu ile titrasyon yoluyla yapılmıştır. Çözelti renk ölçümleri Macbeth MS2020 spektrofotometre ile yapılmıştır.

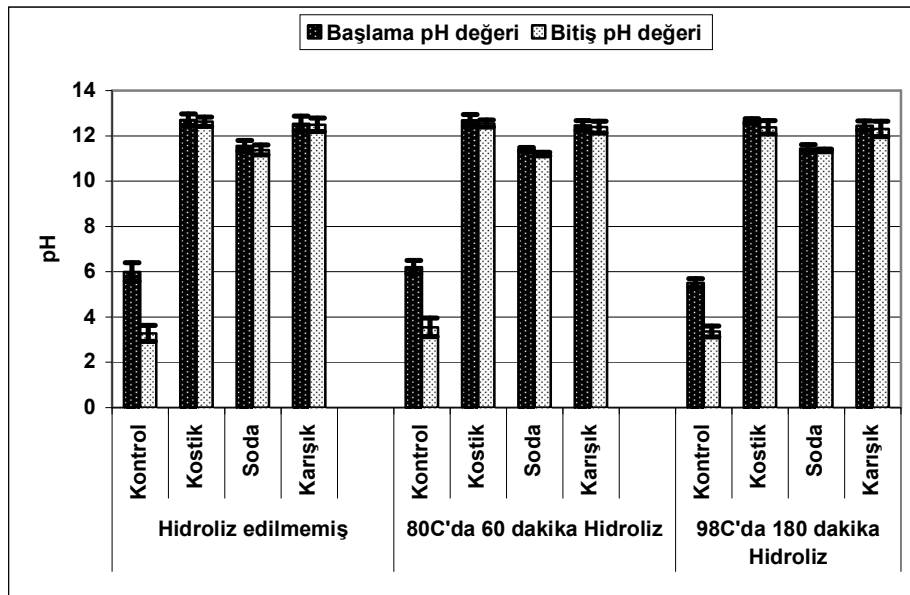
3. BULGULAR

Çözelti pH'ındaki Değişimler

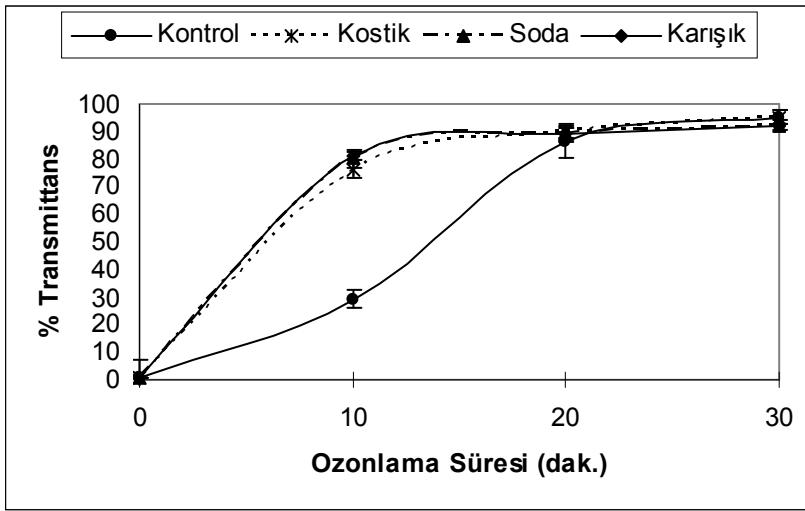
Çözelti pH'ı ozonlamada etkili faktörlerden birisidir. Bu nedenle tüm deney



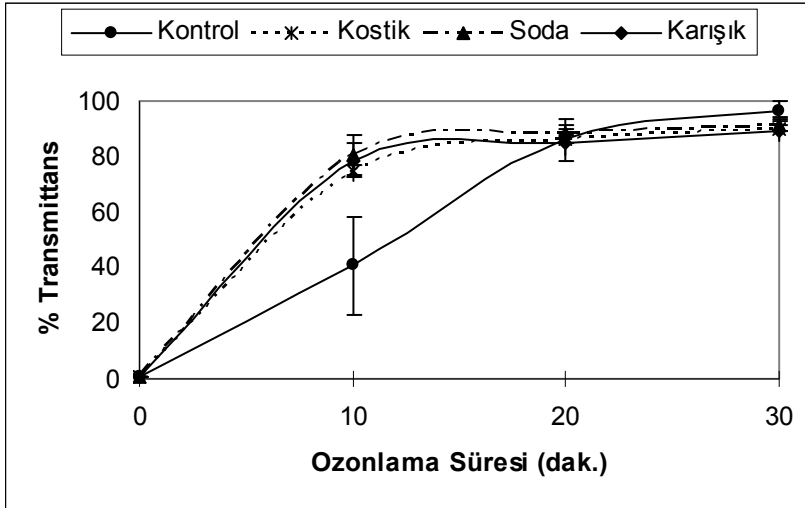
Şekil 1. Ozonlama düzeneği, 1- oksijen tüpü, 2- ozon jeneratörü, 3- akış ölçer, 4- cam ozonlama tüpü, 5- difüzer, 6- manyetik karıştırıcı, 7- gaz yıkama şişeleri



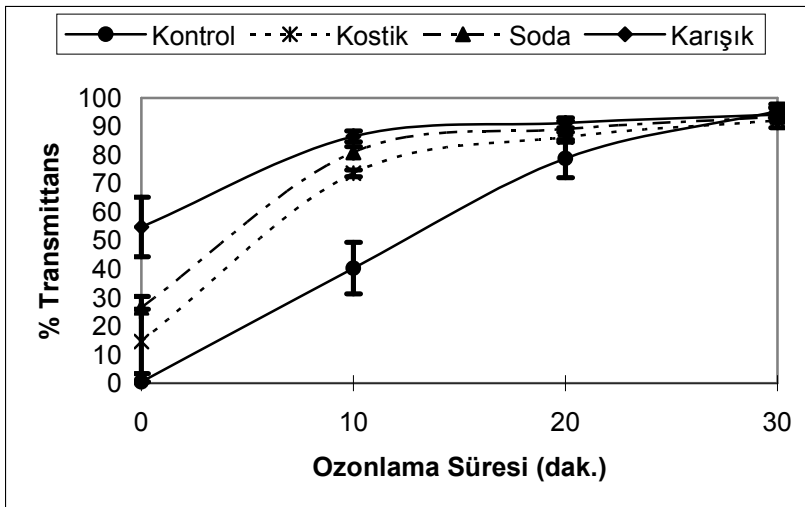
Şekil 2. Farklı hidroliz işlemleri için başlama ve bitiş pH değerleri değişimi.



Şekil 3. Hidroliz edilmemiş çözeltilerde zamana bağlı % transmittans değerleri.



Şekil 4. 80°C'da 60 dakika hidroliz edilmiş çözeltilerde zamana bağlı % transmittans değerleri.



Şekil 5. 98°C'da 180 dakika hidroliz edilmiş çözeltilerde zamana bağlı % transmittans değerleri.

çözeltilerinin başlangıç (ozonlama işleminden önceki) ve bitiş (ozonlama işleminden sonraki) pH değerleri ölçülmüştür.

Kontrol amaçlı yapılan ve sadece boyarmadde bulunan çözeltilerde ortalama başlama ve ozonlama sonrası bitiş pH değerleri sırasıyla pH 5,9±0,3 pH 3,4±0,3 olarak gerçekleşmiştir. Ortam alkalinitesindeki bu düşme literatürde rapor edilen değerlerle uyum göstermektedir (17, 24). Bu düşüşün sebebi ozonlama sonucu organik ve inorganik asit anyonlarının oluşmasıdır.

Alkali ilavesi ile başlama pH'ı 12 seviyesine ayarlanan seriler incelendiğinde 30 dakikalık ozonlama sonrasında pH değerlerinde kayda değer bir değişim olmadığı görülür. Kostik, soda ve kostik-soda karışımı ile ayarlanan pH'ların sırasıyla ortalama 0,17, 0,16 ve 0,08 değerlerinde çok küçük düşmeler gösterdiği görülmektedir. Bu durum 4,5 g/l NaOH ile ayarlanan pH 12 başlama değerinin ozonlama prosesleri sonrası önemli bir değişim göstermediğini rapor eden literatürle uyumludur (16). Ancak, başka bir literatürde 1 mol/l NaOH ile ayarlanan pH 10 başlama değerinin 30 dakikalık ozonlama sonunda pH 4,4 ve 150 dakikalık ozonlama sonunda pH 3 seviyesine düştüğü rapor edilmiştir (18). Bu pH değişiminin nedeni; banyodaki alkalinin (NaOH) miktarının azlığı nedeniyle ozonlama esnasında oluşan asidik safsızlıkları yeterince tolere edememesidir..

Ozonlama prosesinde pH; ozonlama reaksiyonların cinsi ve hızı üzerinde etkilidir. Renk giderimi sonuçları incelenirken Şekil 2'de verilen pH değerlerinden faydalanılmıştır.

Renk Değişimleri

Ozonlama süresi olarak seçilen 30 dakika boyunca her 10 dakikalık aralık için % transmittans değerleri Şekil 3-5'te her bir ön-hidrolize prosesi için gösterilmiştir.

Şekil 3-5'te gösterilen deney sonuçlarından; ozonlama süresi uzadıkça renk giderimi oranının arttığı görülmektedir.

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

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

Alkalinin etkisi

Şekil 3-5'te dikkat çeken verilerden birisi, her bir seri için kontrol numunelerinin başlangıç renk giderimi oranının düşük olmasıdır. Bununla birlikte, 20.dakikadan itibaren kontrol numuneleri diğer alkali ilave edilmiş numunelerin renk giderim oranlarını yakalamakta ve 30 dakikalık işlem sonucunda bütün numuneler aynı renk giderimi seviyelerini vermektedir. Bu durumun açıklanması Şekil 2'de verilen pH değerlerinde yatmaktadır. Ozonun reaksiyonlarının son derece pH bağımlı olduğu ve direkt (asidik ortam) ve indirekt (alkali ortam) olmak üzere iki tip reaksiyon oluştuğu belirtilmişti (11, 12, 13, 14, 15). Kontrol numunelerinde ortam başlangıçta nötr olduğu için reaksiyon hızı düşüktür. Ancak ozonlama prosesi sonucu kontrol çözeltilerinin pH'ları düşmüş (Şekil 2) ve reaksiyon etkinliği artmıştır. Deneylerde, reaktif boyarmadde saf suda çözülmüş ve başka herhangi bir kimyasal madde ilavesi yapılmamıştır. Gerçek atık sularda çözeltide bulunabilecek diğer kimyasal maddeler pH'ın nötrden asidiğe düşmesini, dolayısıyla ozon reaksiyonlarının hızlanmasını engelleyebilirler.

Alkali tipinin etkisi

Şekil 3-5'te dikkat çekici diğer bir veri kullanılan alkalinin cinsinin kayda değer bir etki göstermemesi olmuştur.

Şekil 3-4'te her iki tip hidroliz işlemindeki üç farklı tip alkali için de % transmittans değerlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

Şekil 5'te gösterilen % transmittans eğrileri özellikle ilk 10 dakika için farklılık göstermekteyse de 30 dakikalık ozonlama sonucunda bütün eğriler birbirine çok yakın değerlerde sonlanmaktadır. İlk 10 dakika için eğrilerde görülen farklılaşmanın nedeni ise Şekil 5'te çok açık şekilde görüldüğü üzere 98°C'da 3 saat boyunca yapılan hidroliz işleminin boyarmadde çözeltilisinin renginin açılmasına neden olması, ve dolayısıyla ozonlama başlangıç renklerinin birbirinden farklı olmasıdır (Şekil 5'te x ekseninin 0 noktasına karşılık gelen çözelti % transmittans değerleri).

Literatürde alkali tipinin etkisini rapor eden iki çalışmadan ilkinde karbonat mevcudiyetinin (soda ilavesi) gerek pH 7'de gerek pH 12'de reaktif boyarmadde renk giderimi hızını artırdığı rapor edilmiştir (11). Diğer çalışmada ise bunun tam tersi olarak kostik ile pH 12'ye ayarlanmış çözeltiye soda ilavesinin reaksiyon hızını düşürdüğü rapor edilmiştir (16). Bizim çalışmamızda yapılan deneyler sonucunda ise her iki literatürden farklı olarak alkali tipinin ya da soda ilavesinin (karışık alkali kullanılması durumu) ozonlama ile renk giderimi üzerinde kayda değer bir etkisi görülmemiştir.

Boyarmadde hidroliz işleminin etkisi

Şekil 3-5'te 20 ve özellikle 30 dakika ozonlama sonucu çözelti % transmittans değerlerinin her üç tip işlem (hidroliz edilmemiş ve iki farklı proses ile hidroliz) için ve her üç tip tip alkali için (kostik, soda, kostik+soda karışık) birbirine çok yakın çıktığı, aralarındaki farkların ihmal edilebilecek seviyede küçük olduğu görülmektedir. (Bu şekillerde kontrol numunelerinde ve 98°C 3 saat ön-hidrolize işleminin ilk 20 dakikası için görünen farklılıklar yukarıda açıklanmıştır). Hidroliz işleminin etkisini daha iyi görebilmek için rengin absorbansının maksimum olduğu 420 nm dalga boyundaki renk giderimi oran sabitini ($k_{420}(\text{dak}^{-1})$) gösteren Şekil 6 oluşturulmuştur.

Renk giderimi oran sabitinin hesaplanmasında kullanılan formül denklem 1'de gösterilmiştir.

$$\ln(A/A_0) = -k_{420} \times t \quad (1)$$

Burada; k_{420} – 420 nm dalgaboyunda (kullanılan boyarmaddenin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyu) renk giderimi oran sabiti

t - ozonlama süresi (dakika)

A_0 - ozonlama öncesi 420 nm dalga boyundaki absorbans değeri

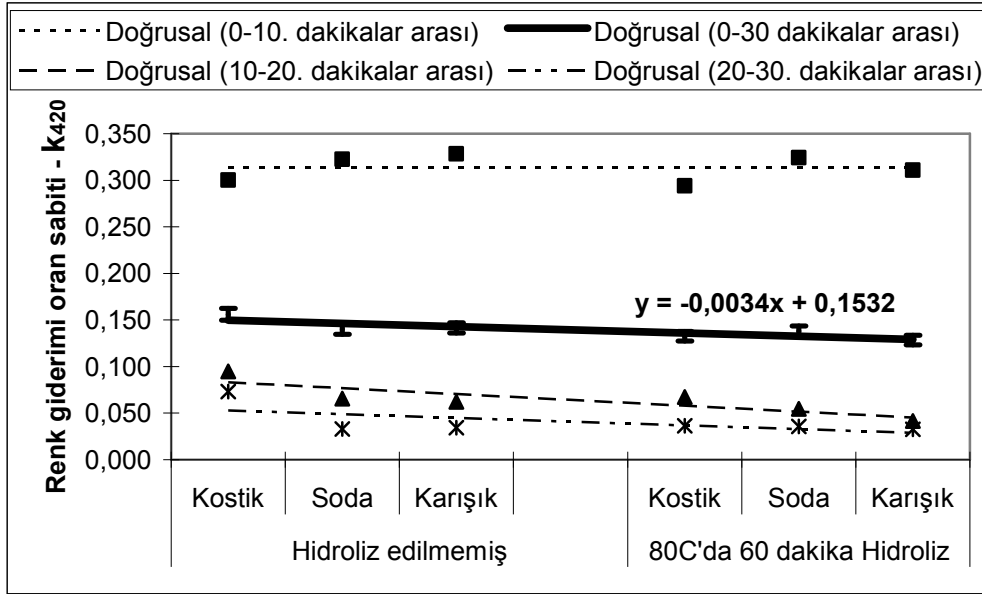
A - t süresince ozonlama sonrası 420 nm dalgaboyundaki absorbans

Absorbans değerleri Şekil 3-5'te verilen transmittans değerlerinden denklem 2'de verilen formülle hesaplanmıştır;

$$A = -\log T \quad (2)$$

Şekil 6'da sadece kontrol serisi olan hidroliz işlemi yapılmamış seri ile 80°C'da 60 dakika hidroliz edilmiş serinin değerleri alınmış, 98°C 3 saat hidroliz işlemli serinin değerleri alınmamıştır. Bunun nedeni, denklem 1'de verilen renk giderim oran sabiti formülünde başlangıç renginin (A_0) hesaba katılıyor olmasıdır. 98°C'da 3 saat hidroliz edilmiş seride başlangıç renklerinin (Şekil 5'te x ekseninin 0 noktasına karşılık gelen değerler) hidroliz şartlarının ağırlığından dolayı yüksek miktarda değişim göstermiş olması hesaplanan renk giderimi oran sabitlerinin farklı çıkmasında neden olmaktadır. Ancak bu farklılık ozonlama prosesinin kendisinden ziyade başlangıç renk değerine bağlıdır. Bu nedenle 98°C'da 3 saat hidroliz edilmiş seri için renk giderimi oran sabitleri hesaplanmamıştır.

Şekil 6'da 0-30 dakika arası için çizdirilen doğrusal renk giderimi oran sabiti çizgisi doğrusunun yataya çok yakın olduğu görülür. Doğrunun eğimi -0,0034'tür. Eğimin 0'a çok yakın olması; x eksenindeki faktörlerin, yani ön-hidrolize işleminin ve bu işlemde kullanılan alkali cinsinin, y ekseninde gösterilen renk giderimi oran sabitine etkisinin ihmal edilebilir seviyede düşük olduğu anlamına gelir.



Şekil 6. Hidroliz edilmemiş ve 80°C'da 60 dakika hidroliz edilmiş çözeltilerde 420 nm'de renk giderimi oran sabiti değerlerinin değişimleri ($k_{420}(\text{dak}^{-1})$)

4. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada reaktif boyarmadde atık sularının ozonlama yoluyla renk gideriminde boyarmadde hidrolizinin etkisi incelenmiştir. Hidroliz işlemi atık su renk gideriminin bir aşaması değildir. Boyarmaddenin hidroliz edilmesinin nedeni; gerçek boyama banyolarındaki boyarmaddenin hidroliz olma davranışını simüle etmektir. Boyarmaddenin hidrolizinin ozonlama ile renk giderimine etkisini araştırmak için deney çözeltilerine iki farklı hidroliz işlemi uygulanmıştır. Alkali tipinin de etkisi araştırılmış, her hidroliz işlemi için üç farklı alkali kullanılmıştır.

98°C'da 3 saat yapılan hidroliz işleminin şartları reaktif boyarmaddeler için çok ağır olduğundan, her üç tip alkali için de hidroliz işlemi sırasında renkte bozunma meydana gelmiştir. 98°C'da 3 saat yapılan hidroliz işleminin sonunda çözelti renginin açıldığı görülmüştür. Zaten reaktif boyama proseslerinin pratikte 80°C'ı geçmeyen sıcaklıklarda 45-60 dakika yapıldığı göz önüne alındığında 98°C'da 3 saat yapılan hidroliz işleminin hidroliz şartlarının uygun olmadığı görülebilir.

Pratikte uygulanan reaktif boyama işleminin simüle edilmeye çalışıldığı 80°C'da 60 dakikalık hidroliz işleminde renkte bir açılma meydana gelmediği görülmüştür.

Ozonlama ile renk giderimi denemelerinde ise hem hidroliz yapılmamış çözeltilerin hem de her iki tip hidroliz işleminden geçmiş çözeltilerin alkali cinsine bağlı olmaksızın 30 dakikalık ozonlama sonucunda yüksek (%95 seviyesinde) ve birbirine yakın transmittans değerlerine ulaştığı görülmüştür.

Renk giderimi oran sabiti üzerine yapılan incelemede yine hidroliz edilmemiş çözeltiler ile 80°C'da 60 dakika hidroliz yapılmış çözeltilerin renk giderimi oran sabitleri arasında kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir.

Bu çalışmada kullanılan CI Reactive Yellow 167 monoazo boyarmaddesi için; gerçek boyama banyolarındaki boyarmaddenin hidroliz olma davranışını simüle etmek için deney çözeltilerine uygulanan boyarmadde hidroliz işleminin ozonlama ile renk giderimi üzerine belirgin bir etkisi görülmemiştir.

AÇIKLAMA:

Bu çalışma Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonunca desteklenen **M2003-11** no'lu ve "Reaktif Boyama Atıksularının İleri Oksidatif Metotlar Kullanılarak Dekolorizasyonu" adlı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR / REFERENCES

1. Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstrate, W., Treatment and Reuse of Wastewater From The Textile Wet Processing Industry: Review Of Emerging Technologies, *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 1998, 72, 289-302.
2. O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Colour In Textile Effluents-Sources, Measurement, Discharge Consents And Simulation: A Review, *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 1999, 74, 1009-1018.
3. Cooper, P., Removing Colour From Dyehouse Waste Waters - A Critical Review of Technology Available, *JSDC*, 1993, 109(3), 97-100.
4. www.p2pays.org, Textile Industry Sector Notebook Project, 1997, p35.
5. Aspland, J.R., Chapter 13:Dyeing Blends:Polyester/Cellulose, *Textile Chemist and Colorist*, 1993, 25(8), 21-26.

6. Shore, J., *Blends Dyeing*, Society Of Dyers And Colourists Publication, Manchester-UK, 1998.
7. <http://www.icac.org>, Estur, G., Becerra, C.A.V., Developments In World Fibre Consumption Pattern: An Overview of 1996 and 2000 FAO/ICAC World Fibre Consumption Survey.
8. www.chemsoc.org, Hutchings, M.G., Ebenezer, W.J., Super Efficient Dyes For The Coloration Of Cotton: The Procion XL+ Range.
9. www.ozoneapplications.com
10. Strickland, A.F., Perkins, W.S., Decolorization Of Continious Dyeing Wastewater by Ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, 1995, 27(5), 11-15.
11. Alaton, I.A., Kornmüller, A., Jekel, M.R., Ozonation of Spent Reactive Dye-Baths: Effects Of $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ Alkalinity, *Journal Of Environmental Engineering*, 2002, 128(8), 689-696.
12. Hsu, Y.C., Chen, J.T., Yang, H.C., Decolorization of Dyes Using Ozone in a Gas-Induced Reactor, *AIChE Journal*, 2001, 47(1), 169-176.
13. Muthukumar, M., Selvakumar, N., Studies on The Effect Of Inorganic Salts on Decolouration of Acid Dye Effluents by Ozonation, *Dyes And Pigments*, 2004, 62, 221-228.
14. Sevimli, M.F., Sarıkaya, H.Z., Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration, *J.Chem.Technolog. Biotechnol*, 2002, 77, 842-850.
15. Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N., A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes By Electrochemical Processes, Ozone, Hypchlorite and Fenton Reagent, *Wat.Res*, 2001, 35(9), 2129-2136.
16. Arslan, I., Balcioglu, A., Effect Of Common Reactive Dye Auxiliaries on The Ozonation of Dyehouse Effluents Containing Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Ring, *Desalination*, 2000, 130, 61-71.
17. Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M., Decolorization of Disperse Red 354 Azo Dye in Water by Several Oxidation Processes-A Comparative Study, *Dyes and Pigments*, 2004, 60, 61-68.
18. Zhang, F., Yediler, A., Liang, X. Et al., 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*, 2004, 60, 1-7.
19. Oğuz, E., Keskinler, B., Çelik Z., Ozonation of Aqueous Bomaplex Red Cr-L Dye in a Semi-Batch Reactor, *Dyes And Pigments*, 2005, 64, 101-108.
20. Wu, J., Wang, T., Ozonation of Aqueous Azo Dye in A Semi-Batch Reactor, *Wat.Res.*, 2001, 35(4), 1093-1099.
21. Saunders, F.M., Gould, J.P., Southerland, C.R., The Effect of Solute Competition on Ozonolysis of Industrial Dyes, *Wat.Res.*, 1983, 17(10), 1407-1419.
22. Lin, C.C., Liu, W.T., Ozone Oxidation in a Rotating Packed Bed, *J.Chem. Technol Biotechnol*, 2003, 78, 138-141.
23. Konsowa, A.H., Decolorisation of Wastewater Containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor, *Desalination*, 2003, 158, 233-240.
24. Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Ozonation Of Hydrolysed Azo Reactive Yellow 84, *Chemosphere*, 2002, 46, 109-113.
25. Ciardelli, G., Ranieri, N., The Treatment and Reuse of Wastewater in The Textile Industry by Means of Ozonation And Electroflocculation, *Wat.Res.*, 2001, 35(2), 567-572.

Bu araştırma, Bilim Kurulumuz tarafından incelendikten sonra, oylama ile saptanan iki hakemin görüşüne sunulmuştur. Her iki hakem yaptıkları incelemeler sonucunda araştırmanın bilimselliği ve sunumu olarak "**Hakem Onaylı Araştırma**" vasfıyla yayımlanabileceğine karar vermişlerdir.

Türk Hazır Giyim Sektörünün Büyüklüğü Milyon Dolar

Dış Tüketim			İç Tüketim	İthalat	Üretim	GSMH Milyar Dolar	Üretim / GSMH %
Bavul Ticareti	Turist Satın Alma	Toplam					
1.300	1.127	11.378	6.785	283	15.114	180.9	8.35
1.150	1.344	13.672	9.160	422	18.895	238.5	7.91
950	1.827	15.426	11.99	651	22.321	301.7	7.40
800	2.108	16.607	14.150	788	24.860	362.8	6.86
750	1.900	16.637	15.510	1.045	25.737	389.7	6.61