

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL ATIKSULARINDAN BOYA GİDERİMİNDE BİLEŞİK İLERİ
OKSİDASYON YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ**

Nisan ZORLU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2013**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Nisan ZORLU tarafından hazırlanan “ **TEKSTİL ATIKSULARINDAN BOYA GİDERİMİNDE BİLEŞİK İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ** ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’ da **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Zümriye AKSU
Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Nuray YILDIZ
Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ
Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

17.12.2013

Nisan ZORLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL ATIKSULARINDAN BOYA GİDERİMİNDE BİLEŞİK İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ

Nisan ZORLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Tekstil endüstrisi atıksuyunda yer alan boyar maddeler; biyolojik olarak parçalanamamakta, alıcı ortamdaki çözünmüş oksijeni hızlı bir şekilde tüketmekte, canlılar üzerinde potansiyel zehirlilik oluşturmakta ve renge bağlı estetik bozulmalara neden olmaktadır.

Tekstil atıksuyundan boya gideriminde kullanılan ileri oksidasyona dayanan boya giderim yöntemleri, biyolojik olarak ayrışmayan toksik ve kalıcı organik maddeler içeren endüstriyel atıksuların arıtımında geleneksel arıtma yöntemlerinin olumsuz etkilerini engellemesi, oldukça etkin renk giderimi, mineralizasyon ve zehirlilik azalmasına olanak sağlaması nedeniyle bu tez çalışmasının konusu olmuştur.

Bu çalışma kapsamında, çevre açısından oldukça zararlı olan azo boyar maddelerden Reactive Red 2 (RR2) ve Reactive Blue 4 (RB4)'ün tekli ve bileşik ileri oksidasyon yöntemleri (SÖD, ozon, SÖD/Ozon, katalitik ozonlama, SÖD/metal katalizörler, SÖD/ katalitik ozonlama ve SÖD/ katalitik ozonlama/ H₂O₂) ile giderimi incelenmiştir. Elde edilen deney sonuçlarına göre, RR2 için en iyi renk giderim verimleri, pH 12'de Ozon/Mn(II)/SÖD (%95), pH 7' de Ozon/Co(II)/SÖD (%95) ve Ozon/Fe(II)/SÖD (%99) bileşik ileri oksidasyon yöntemiyle elde edilmiştir. RB4 için en iyi renk giderim verimleri ise; pH 11'de Ozon/Zn(II)/SÖD (%91) ve Ozon/Zn(II)/SÖD/H₂O₂ (% 97)'dir.

Eylül 2013, 111 sayfa

Anahtar kelimeler: Tekstil atıksuları, boyarmadde giderimi, bileşik ileri oksidasyon yöntemleri, ses ötesi dalga, ozon, katalitik ozonlama, Reactive Red 2 (RR2), Reactive Blue 4 (RB4)

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF HYBRID ADVANCED OXIDATION METHODS FOR DYEREMOVAL FROM TEXTILE WASTEWATER

Nisan ZORLU

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Afife GÜVENÇ

Dyes in textile industry wastewater; are not biodegradable, consume dissolved oxygen in the receiving environment quickly, creates the potential toxicity in living things and cause aesthetic degradation depending on the color. Dye removal methods based on advanced oxidation processes (AOP's) used for textile industry wastewater has been the subject of this thesis because of preventing the adverse effects of conventional treatment methods in industrial wastewater treatment which including the non-biodegradable, biologically toxic and persistent organic substances. AOP's are also highly effective on color removal and allowing for mineralization and toxicity reduction.

In this study, decolorization of Reactive Red 2 (RR2) and Reactive Blue 4 (RB4) azo dyes which are harmful in terms of the environment is examined by using the single and hybrid advanced oxidation methods (US, ozone, US / ozone, catalytic ozonation, US / metal catalysts, US / catalytic ozonation and US / catalytic ozonation / H₂O₂). Synthetic dye solutions in initial concentration of 50 mg/L are used in the experiments. The 30 kHz ultrasonic homogenizer (100 W output, variable power control) was used with titanium probe (diameter 7 mm.) in single or hybrid US systems. O₃ supply system's flow rate is 0.4 g /h. Catalytic ozonation can be considered as homogeneous catalytic ozonation, which is based on ozone activation by metal ions present in aqueous solution. We have examined the catalytic activity of Mn(II), Fe(II), Co(II), Zn (II) sulphate in the process of catalyst based systems at ion concentration of 0.6 mM which is the optimum concentration obtained from the literature. Moreover, by using the determined the most effective decolorization method for each dyes, initial pH values of samples were adjusted at the pH levels of 2, 7,10,11 and 12 for each synthetic dye solutions. According to the test results obtained, the best color removal efficiencies for RR2 were obtained with hybrid advanced oxidation method at pH 12, Ozone / Mn (II) / US (95%), at pH 7 in the Ozone / Co (II) / US(95%) and Ozone / Fe (II) / US (99%). The best color removal efficiencies for RB4 are; at pH 11 Ozone / Zn (II) / US (91%) and Ozone / Zn (II) / US/H₂O₂ (97%), respectively.

September 2013, 111 Pages

Key Words: Textile wastewater, dye removal, hybrid advanced oxidation methods AOP's, ultrasonic wave, US, ozone, catalytic ozonation, Reactive Red 2 (RR2), Reactive Blue 4 (RB4)

TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübelerinin yanı sıra hoşgörü ve özveriyle, tez çalışmalarım da bana her zaman yol gösteren, eşsiz desteği ile güç bulduğum sayın danışmanım Prof. Dr. Afife GÜVENÇ 'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Farklı bir üniversitede lisansımı tamamlayıp Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' de Yüksek lisans eğitimime başladığım günden bu yana, bana her türlü desteği sunan, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, değerli hocalarım Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU ve Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR başta olmak üzere A.Ü Kimya Mühendisliği bölümdeki tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatımın her aşamasında olduğu gibi, yüksek lisans çalışmalarım esnasında da benden desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Nisan ZORLU

Ankara, Eylül 2013

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Boya Giderim Yöntemleri	4
2.1.1 Fiziksel arıtım yöntemleri.....	4
2.1.2 Kimyasal arıtım yöntemleri	4
2.1.2.1 Ozonlama	5
2.1.2.2 Sonokimyasal yöntem	8
2.1.2.3 Kimyasal flokleştirme ve çöktürme	8
2.1.3 Biyolojik arıtım yöntemleri	8
2.1.4 Bileşik yöntemler	10
2.2 İleri Oksidasyona Dayanan Bileşik Renk Giderim Yöntemleri.....	10
2.2.1 SÖD / H ₂ O ₂ bileşik prosesi	10
2.2.2 SÖD/Ozon bileşik prosesi	11
2.2.3 UV / H ₂ O ₂ bileşik prosesi.....	12
2.2.4 UV/Ozon bileşik prosesi.....	14
2.2.5 Ozon/H ₂ O ₂ bileşik prosesi	14
2.2.6 Sonofotokatalitik oksidasyon prosesi	15
2.2.7 Foto – Fenton prosesi	16
2.2.8 İleri oksidasyon prosesleriyle birlikte farklı katalizör kombinasyonları	17
2.2.9 İleri oksidasyonu takiben biyolojik oksidasyon	17
2.3 Kaynak Araştırması.....	18
2.3.1 Tekli giderim yöntemleri	18
2.3.2 Bileşik giderim yöntemleri	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1 Materyal	27
3.2 Yöntem	28
3.2.1 Ses ötesi dalga uygulamaları	29
3.2.2 Ozon uygulamaları.....	31
3.2.3 Ses ötesi dalgalar ile birlikte ozon uygulamaları (SÖD+Ozon)	31
3.2.4 Katalitik ozonlama uygulamaları (Ozon+metal katalizörler)	31
3.2.5 Ses ötesi dalgalar ile birlikte katalitik ozonlama uygulamaları.....	32
3.2.6 Metal katalizörler varlığında ses ötesi dalga uygulamaları	32
3.2.7 Ses ötesi dalgalar ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama uygulamaları	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1 Ses Ötesi Dalga Uygulamaları.....	34
4.1.1 Sürekli ses ötesi dalga uygulamaları	35

4.1.1.1	Reactive Blue 4 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar.....	35
4.1.1.2	Reactive Red 2 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar.....	38
4.1.2	Periyotlu ses ötesi dalga uygulamaları	42
4.1.2.1	Reactive Blue 4 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar.....	42
4.1.2.2	Reactive Red 2 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar.....	45
4.2	Ozonlama Uygulamaları.....	52
4.2.1	Reactive Blue 4 (RB4) boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar	53
4.2.2	Reactive Red 2 (RR2) boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar	54
4.3	Ozonlama ile Birlikte Ses Ötesi Dalga (SÖD)Uygulamaları	56
4.3.1	RB4 ile yapılan çalışmalar	56
4.3.2	RR2 ile yapılan çalışmalar	59
4.4	Homojen Katalitik Ozonlama Uygulamaları	61
4.4.1	RB4 ile yapılan çalışmalar	62
4.4.1.1	pH 2’de gerçekleştirilen deneyler	62
4.4.1.2	pH 7’de gerçekleştirilen deneyler	64
4.4.1.3	pH 11’de gerçekleştirilen deneyler	65
4.4.2	RR2 ile yapılan çalışmalar	67
4.4.2.1	pH 2’de yapılan çalışmalar.....	67
4.4.2.2	pH 7’de yapılan çalışmalar.....	69
4.4.2.3	pH 12’de yapılan çalışmalar.....	70
4.5	Metal Katalizörler ile Birlikte SÖD Uygulamaları.....	72
4.5.1	RB4 ile yapılan çalışmalar.....	73
4.5.1.1	pH 2’de yapılan çalışmalar.....	73
4.5.1.2	pH 11’de yapılan çalışmalar.....	74
4.5.2	RR2 ile yapılan çalışmalar	74
4.5.2.1	pH 2’de yapılan çalışmalar.....	74
4.5.2.2	pH 12’de yapılan çalışmalar.....	75
4.6	Homojen Katalitik Ozonlama ile Birlikte SÖD Uygulamaları	76
4.6.1	RB4 ile yapılan çalışmalar.....	76
4.6.1.1	pH 2’de yapılan çalışmalar.....	76
4.6.1.2	pH 7’de yapılan çalışmalar.....	77
4.6.1.3	pH 11’de yapılan çalışmalar.....	78
4.6.2	RR2 ile yapılan çalışmalar	79
4.6.2.1	pH 2’de yapılan çalışmalar.....	79
4.6.2.2	pH 7’de yapılan çalışmalar.....	80
4.6.2.3	pH 12’de yapılan çalışmalar.....	80
4.7	Ses Ötesi Dalgalar ve Hidrojen Peroksit ile Birlikte Katalitik Ozonlama Uygulamaları.....	81
4.7.1	RB4 için yapılan çalışmalar.....	81
4.7.2	RR2 için yapılan çalışmalar.....	82
4.8	Kinetik Hesaplamalar.....	83
4.8.1	Ses ötesi dalga uygulamaları için kinetik hesaplamalar.....	83
4.8.1.1	RB4 için yapılan çalışmalar.....	83
4.8.1.2	RR2 için yapılan çalışmalar.....	84
4.8.2	Ozonlama uygulamaları için kinetik hesaplamalar.....	85
4.8.2.1	RB4 için yapılan çalışmalar.....	85
4.8.2.2	RR2 için yapılan çalışmalar.....	85

4.8.3 Ses ötesi dalgalar ile birlikte ozonlama uygulamaları için kinetik hesaplamalar.....	86
4.8.3.1 RB4 için yapılan çalışmalar.....	86
4.8.3.2 RR2 için yapılan çalışmalar.....	87
4.8.4 Homojen Katalitik Ozonlama Çalışmaları.....	88
4.8.4.1 RB4 için yapılan çalışmalar.....	88
4.8.4.2 RR2 için yapılan çalışmalar.....	88
4.8.5 Ses ötesi dalgalarla birlikte katalitik ozonlama çalışmaları.....	89
4.8.5.1 RB4 için yapılan çalışmalar.....	89
4.8.5.2 RR2 için yapılan çalışmalar.....	90
4.8.6 Metal katalizörler varlığında ses ötesi dalga uygulamaları.....	90
4.8.6.1 RB4 için yapılan çalışmalar.....	90
4.8.6.2 RR2 için yapılan çalışmalar.....	91
4.8.7 Ses ötesi dalgalar ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama uygulamaları.....	92
4.8.7.1 RB4 için yapılan çalışmalar.....	92
4.8.7.2 RR2 için yapılan çalışmalar.....	92
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	94
KAYNAKLAR.....	96
EKLER.....	100
EK 1 Renk giderimi örnek hesaplamalar	101
EK 2 Absorbansın zamanla değişimi	102
EK 3 Tepkime Hız Sabitlerinin Hesaplanması.....	110
ÖZGEÇMİŞ.....	111

SİMGELER DİZİNİ

h	saat
l	litre
min	dakika
mg	miligram
s	saniye

Kısaltmalar

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
SÖD	Ses Ötesi Dalga
TOK	Toplam Organik Karbon
UV	Ultraviyole
WAO	Nemli Hava Oksidasyonu
WPO	Nemli Peroksit Oksidasyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Acid Orange 7 boyarmaddesi için bileşik ve tekli yöntemlerde renk giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	20
Şekil 2.2 Acid Orange 7 boyarmaddesi için bileşik ve tekli yöntemlerde mineralizasyon verimlerinin karşılaştırılması.....	21
Şekil 2.3 Renk giderimine SÖD, ozon ve SÖD+ozon sistemlerinin etkisi: 4 BS 100 mg/L, SÖD yoğunluğu 176 W/L, ozon dozu 3.2 g/saat, pH:8.....	22
Şekil 2.4 BB41'in süperkritik su yükseltgemesi tepkime yolu.....	24
Şekil 3.1 Reactive Red 2 boyarmaddesi üzerinde kromofor, oksokrom ve polarize olabilen gövde grubu.....	28
Şekil 3.2 Tekli ve bileşik yöntemlerin uygulanması.....	28
Şekil 4.1 Ses ötesi dalga uygulama türü.....	34
Şekil 4.2 RB4'ün sıcaklık kontrollü (banyo set: 10 °C) olarak sürekli SÖD uygulanmasında sıcaklık değişimi.....	36
Şekil 4.3 RB4 için sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD ile renk giderimi.....	36
Şekil 4.4 RB4'ün sıcaklık kontrolsüz olarak sürekli SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi.....	37
Şekil 4.5 RB4 için sıcaklık kontrolsüz olarak sürekli ses ötesi dalgalar ile renk giderim grafiği.....	38
Şekil 4.6 RR2'in sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi.....	39
Şekil 4.7 RR2 için sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD ile renk giderimi.....	40
Şekil 4.8 RR2'nin sıcaklık kontrolsüz olarak sürekli SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi.....	41
Şekil 4.9 RR2 için sıcaklık kontrolsüz olarak sürekli SÖD ile renk giderimi.....	41
Şekil 4.10 RB4'ün sıcaklık kontrollü olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi.....	43

Şekil 4.11 RB4'ün sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi.....	43
Şekil 4.12 RB4 için sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD ile renk giderimi.....	44
Şekil 4.13 RB4 için sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD ile renk giderimi.....	45
Şekil 4.14 RR2 için sıcaklık kontrollü olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi.....	46
Şekil 4.15 RR2 için sıcaklık kontrollü olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD ile renk giderimi.....	46
Şekil 4.16 RR2 için sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi.....	47
Şekil 4.17 RR2 için sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD ile renk giderimi.....	47
Şekil 4.18 RB4 için ses ötesi dalgalar ile % renk giderim grafiği.....	48
Şekil 4.19 RR2 için ses ötesi dalgalar ile % renk giderim grafiği.....	48
Şekil 4.20 RB4 için ses ötesi dalgalar ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RB4, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrolü yok).....	50
Şekil 4.21 RR2 için ses ötesi dalgalar ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RR2 ,tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, banyo set 10 °C).....	51
Şekil 4.22 a.RB4 boyarmaddesinin farklı pH değerlerinde ozonlama ile renk gideriminin zamanla değişimi b. RB4 için ozonlama ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RB4, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrolü yok).....	53
Şekil 4.23 a. RR2 boyarmaddesinin farklı pH değerlerinde ozonlama ile renk gideriminin zamanla değişimi b. RR2 için ozonlama ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RR2, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrollü).....	55
Şekil 4.24 a. RB4 boyarmaddesinin farklı pH değerlerinde ozonlama ve SÖD ile renk gideriminin zamanla değişimi b. RB4 için ozonlama ve SÖD ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RR2, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrolsüz).....	57

Şekil 4.25 SÖD ile birlikte ozonlama uygulamalarıyla renk gideriminde sıcaklık kontrolünün etkisi.....	58
Şekil 4.26 a. RR2 boyarmaddesinin farklı pH değerlerinde ozonlama ve SÖD ile renk gideriminin zamanla değişimi b. RR2 için ozonlama ve SÖD ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RR2, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrollü (banyo set 10°C).....	59
Şekil 4.27 RB4 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok a. Co(II), b. Fe(II), c.Mn (II), d. Zn(II).....	63
Şekil 4.28 RB4 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok.....	63
Şekil 4.29 RB4 için pH 7’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok) a. Co(II), b. Fe(II), c.Mn (II), d. Zn(II).....	64
Şekil 4.30 RB4 için pH 7’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok).....	65
Şekil 4.31 RB4 için pH 11’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok) a. Mn (II), b. Fe(II), c. Zn(II).....	66
Şekil 4.32 RB4 için pH 11’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok).....	66
Şekil 4.33 RR2 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü) a. Co(II), b. Fe(II), c.Mn (II), d. Zn(II).....	68
Şekil 4.34 RR2 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü).....	68
Şekil 4.35 RR2 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü) a. Co(II), b. Fe(II), c.Mn (II), d. Zn(II).....	69
Şekil 4.36 RR2 için pH 7’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C ₀ : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü).....	70

Şekil 4.37 RR2 için pH 12’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü) a. Co(II), b. Fe(II), c.Mn (II), d. Zn(II).....	70
Şekil 4.38 RR2 için pH 12’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü).....	71
Şekil 4.39 RB4 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile SÖD uygulamaları deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok).....	73
Şekil 4.40 RB4 için pH 11’de farklı metal katalizörler ile SÖD uygulamaları deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok).....	74
Şekil 4.41 RR2 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile SÖD uygulamaları deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü).....	75
Şekil 4.42 RR2 için pH 12’de farklı metal katalizörler ile SÖD uygulamaları deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü).....	76
Şekil 4.43 RB4 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile birlikte Ozon / SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok).....	77
Şekil 4.44 RB4 için pH 7’de farklı metal katalizör/Ozon / SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok).....	78
Şekil 4.45 RB4 için pH 11’de farklı metal katalizör/Ozon / SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok).....	78
Şekil 4.46 RR2 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama/SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü).....	79
Şekil 4.47 RR2 için pH 7’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama/SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü).....	80
Şekil 4.48 RR2 için pH 12’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama/SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü).....	81

- Şekil 4.49 RB4 için pH 2’de ses ötesi dalgalar ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolsüz).....82
- Şekil 4.50 RR2 için pH 12’de ses ötesi dalgalar ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü).....82
- Şekil 4.51RB4 Ses ötesi dalga uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 : 50 mg/L,SÖD frekansı 30kHz,SÖD güç yoğunluğu 4.5 kJ/ml, genlik %100, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok).....84
- Şekil 4.52 RR2 Ses ötesi dalga uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 : 50 mg/L, SÖD frekansı 30kHz,SÖD güç yoğunluğu 4.5 kJ/ml, genlik %100, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set sıcaklığı 10 °C).....84
- Şekil 4.53 RB4 Ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 :50 mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok).....85
- Şekil 4.54 RR2 Ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 = 50 mg/L,ozon debisi: 0,4 g/h, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12).....86
- Şekil 4.55 RB4 Ses ötesi dalgalar ile birlikte ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 = 50 mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, 30 kHz SÖD, örnek hacmi: 40ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok).....87
- Şekil 4.56 RR2 Ses ötesi dalgalar ile birlikte ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 = 50 mg/L,ozon debisi: 0,4 g/h, 30 kHz SÖD, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set sıcaklığı 10 °C).....87
- Şekil 4.57 RB4 katalitik ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 = 50 mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, 0,6 mM Zn(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 11, sıcaklık kontrolü yok).....88
- Şekil 4.58 RR2 katalitik ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 = 50 mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, 0,6 mM Co(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set:10 °C).....89
- Şekil 4.59 RB4 katalitik ozonlama ile birlikte SÖD uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 : 50 mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, 0,6 mM Zn(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok).....89
- Şekil 4.60 RR2 katalitik ozonlama ile birlikte SÖD uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 : 50 mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, 0,6 mM Mn(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set: 10°C).....90

- Şekil 4.61 RB4 metal katalizör ile birlikte SÖD uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 : 50 mg/L, 30 kHz SÖD, 0,6 mM Fe(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok).....91
- Şekil 4.62 RR2 metal katalizör ile birlikte SÖD uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 : 50 mg/L, 30 kHz SÖD, 0,6 mM Co(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set: 10 °C).....91
- Şekil 4.63 RB4 SÖD ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 : 50 mg/L, 30 kHz SÖD, 0.4 g/h ozon, 1000 mg/L H_2O_2 0,6 mM Fe(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok).....92
- Şekil 4.64 RR2 SÖD ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C_0 : 50 mg/L, 30 kHz SÖD, 0.4 g/h ozon, 1000 mg/L H_2O_2 0,6 mM Mn(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set : 10 °C).....93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Reactive Red 2 ve Reactive Blue 4 boyar maddelerinin özellikleri	27
Çizelge 4.1 RB4 için sürekli ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrollü)	35
Çizelge 4.2 RB4 için sürekli ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrolsüz)	37
Çizelge 4.3 RR2 için sürekli ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrollü)	39
Çizelge 4.4 RR2 için sürekli ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrolsüz)	40
Çizelge 4.5 RB4 için periyotlu ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrollü)	42
Çizelge 4.6 RB4 için periyotlu ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrolsüz)	44
Çizelge 4.7 RB4 için farklı oksidasyon yöntemleriyle elde edilen renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolsüz)	60
Çizelge 4.8 RR2 için farklı oksidasyon yöntemleriyle elde edilen renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolsüz)	61
Çizelge 4.9 Tekli ve bileşik oksidasyon yöntemleriyle renk giderim tepkimelerinin hız sabitleri ve regresyon katsayıları	93

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinde, yapağı ve ipliklerin yıkanması, ağartma, boyama ve son ürünlerin yıkanması gibi işlemlerin başından sonuna kadar yüksek hacimlerde su kullanılmaktadır. Başlangıçta kullanılan büyük miktarlardaki suyun az bir kısmı üründe yer alırken üründe kullanılmayan kısım geniş hacimli ve bileşimi büyük değişiklikler gösteren atıksu oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde, sürekli iyileştirme amacıyla ürünlerin çeşitli kimyasallara, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olarak üretilmesi, kullanılan kimyasalların ve boyar maddelerin de biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırmaktadır.

Tekstil endüstrisinde, kumaş veya ipliğe gerekli renklerin verilmesi için genellikle sıcak boya çözeltilerinde boyama işlemi yapılır. Boyamayı izleyen süreçlerde daima bazı boyar maddeler, boya eriyiğinde kalarak çıkış suyunda yer almaktadır. Boyama işleminde kullanılan ve ürüne karışmamış boyanın oranı % 40 seviyelerinde olacak kadar yüksek olabilmektedir.

Boyar maddeler genellikle rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup olmak üzere iki ana bileşenden oluşan küçük moleküller olup kimyasal yapısına veya uygulandığı ipliğin cinsine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olma derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin etkisi altında olup ayrıca, tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar, anyonik (direkt, asit ve reaktif boyalar), katyonik (bazik boyalar) ve non-iyonik (dispers boyalar) olarak sınıflandırılabilir. Tekstil endüstrisi atıksularında KOİ/BOİ5 oranı 3–4 arasında değişmekte olup, bunun anlamı biyolojik olarak zor ayrışabilirliktir (Kocaer ve Alkan 2002).

Tekstil boyar maddesi olarak kullanılan azo boyar maddeler, doğaya verildiklerinde kararlı yapılarından dolayı aerobik koşullarda bozunmayıp, ırmak diplerindeki çökeltelerde (anaerobik koşullarda) zamanla mikroorganizmalar tarafından bozunarak

kanserojen aromatik aminlere (benzidin vb) potansiyel oluşturmaktadır (Rehorek vd. 2004).

Bir tekstil endüstrisinden gelen atıksular, yüksek görünürlükte renk (3000- 4500 ADMI Units), KOI (800–1600 mg/l), alkalinite, pH (9–11) ve toplam katılar (6000–7000 mg/l) ile karakterize edilmektedir (Manu ve Chaudhari 2002).

Tekstil boyarmaddeleri, biyolojik olarak parçalanmamaları, sucul ortamda yaşayan canlılar üzerinde potansiyel zehirlilik oluşturmaları, alıcı ortamın çözünmüş oksijenini hızlı bir şekilde tüketmeleri, atıksularının kimyasal oksijen ihtiyacı(KOİ) üzerinde dalgalanmalara neden olmaları ve su kütlelerinde renge bağlı estetik bozulma gibi problemlere neden olmalarından dolayı istenmemektedir.

Tekstil endüstrisi atıksularında renge bağlı sorunları ortadan kaldırmak için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler çok çeşitli olmasına rağmen fiziksel (adsorpsiyon, membran filtrasyon, iyon değişimi vb.), kimyasal (ozonlama, fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit, fenton ayırıcı, elektrokimyasal yöntem, ses ötesi dalgalar (SÖD), ıslak hava ve peroksit oksidasyonu (WAO, WPO) ile kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemleri) ve biyolojik arıtım (aerobik arıtım, anaerobik arıtım, biyosorpsiyon, biyobirikim) olarak 3 ana başlıkta toplanabilir.

Tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde gideriminde tekli yöntemler çoğu kez mineralizasyon ve zehirlilik giderimi açısından yetersiz kalmışlardır. Ayrıca, tekli yöntemler ile çamur oluşumu ve oluşan çamurun uzaklaştırılması gibi problemler aşılamamıştır. Bu nedenler ile bileşik yöntemler tekli yöntemlerin önüne geçmektedir. Bileşik renk giderim yöntemleri, yukarıda bahsedilen fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin kendi içindeki bileşenlerden (iki fiziksel yöntemin bir arada uygulanması gibi) ya da farklı sınıflardaki iki ya da daha fazla yöntemin (bir fiziksel ve bir kimyasal yöntem gibi) bir arada kullanılmasıyla oluşur. Bileşik yöntemlerin, tekli yöntemlere göre üstünlükleri tepkime süresinin kısa oluşu, renk ve organik madde giderim verimlerinin daha yüksek olması, zehirlilikte azalma ve biyolojik parçalanmada kolaylık sağlamalarıdır.

Geleneksel arıtma yöntemlerinin atıksulardaki kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersizliği ve nitelikli su temini, endüstriyel atıksuyun uzaklaştırılmasında maliyetlerin artması, son yıllarda daha etkin su yönetimi konusunda araştırmalara hız kazandırmıştır. Bu araştırmalar atıksuyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Buna ek olarak ileri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahiptir. Diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan yöntemler arasında ön plana çıkmıştır (Gogate ve Pandit 2004a).

Bileşik yöntemler arasından, ileri oksidasyona dayanan boya giderim yöntemleri, biyolojik olarak ayrışmayan toksik ve kalıcı organik maddeler içeren endüstriyel atıksuların arıtımında geleneksel arıtma yöntemlerinin olumsuz etkilerini engellemesi, oldukça etkin renk giderimi, mineralizasyon ve zehirlilik azalımına olanak sağlaması nedeniyle bu tez çalışmasının konusu olmuştur. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) oldukça etkili hidroksil radikallerinin (OH^\cdot , redoks potansiyeli=2,8 V) oluşumuna dayalı yöntemler olup, uygun tepkime koşullarında toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir. Hidroksil radikalleri (OH^\cdot) hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon tepkimesine girerek, uygun tepkime şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) ayrıca, daha az alana ihtiyaç duymakta, daha az kimyasal gerektirmekte ve çamur oluşurmamaktadır.

Bu çalışma kapsamında, çevre açısından oldukça zararlı olan azo boyar maddelerden Reactive Red 2 (RR2) ve Reactive Blue 4 (RB4)'ün ozon, ses ötesi dalgalar(ultrasound), hidrojen peroksit, çeşitli metalik katalizörler ve bu ileri oksidasyon yöntemlerinin çeşitli kombinasyonlar ile beraber kullanımı yoluyla giderimi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Boya Giderim Yöntemleri

2.1.1 Fiziksel arıtım yöntemleri

Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde gideriminde etkin bir yöntemdir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Ancak, adsorplanan madde ve adsorplayıcının oluşturduğu karmaşık yapının çevre açısından zararsız bir şekilde uzaklaştırılması ve adsorplayıcının rejenerasyonu renk gideriminde büyük problemlere neden olmaktadır.

Membran filtrasyonu ile boyanın sürekli olarak arıtılması, değiştirilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters ozmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir süzüntü (permeat) eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters ozmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

İyon değişimi yöntemi, iyon değiştirici reçineden anyonik ve katyonik boya içeren suların geçirilmesi esasına dayanır. Bu yöntem, her boyarmadde üzerinde olumlu sonuçlar vermemekte, bu nedenle de yaygın olarak kullanılmamaktadır.

2.1.2 Kimyasal arıtım yöntemleri

Kimyasal arıtım yöntemleri tekstil endüstrisi atıksularında geniş uygulama alanı bulmuştur.

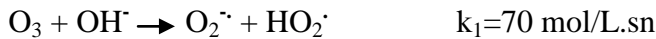
Atıksu içeriğinde kirletici bileşimi veya derişimindeki değişiklikler, kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler, oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemleridir.

Oksidasyon yöntemleri rengi oluşturan kromoforların ve çift bağların oksidatif yollarla parçalanması ve renksizleştirilmesi temeline dayanır. Başlıca oksidasyon yöntemleri, ozonlama, fotokimyasal yöntem, fenton ayırıcı, elektrokimyasal yöntem, sonokimyasal yöntem (SÖD), ıslak hava ve hidrojen peroksit oksidasyonundan (WAO, WPO) oluşmaktadır.

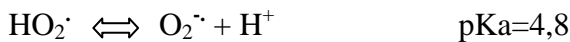
2.1.2.1 Ozonlama

Yukarıda sözü edilen oksidasyon yöntemleri arasında ozonlama, ozonun yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyelinden (EOP: 2,08 V) dolayı en sık kullanılan yöntemdir. Ozonun sudaki oksidasyon tepkimeleri oldukça karmaşıktır. Ozon, sudaki organik maddeyle ya doğrudan ya da çeşitli oksijen türevi radikallerle tepkimeye girer. Organik maddeler ile tepkimesi esnasında oldukça seçici olan ozonun bozunması sonucu oluşan hidroksil radikalleri, organik maddeler ile seçici olmadan oldukça reaktif olarak tepkimeye girer. Hidroksil radikali ozonla karşılaştırıldığında daha yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline (EOP: 2,80 V) sahiptir. Ozonun bozunması bir dizi tepkime ile gerçekleşir (Gottschalk vd. 2000, Beltran, 2004, Kwon vd. 2006, Pillai vd. 2009)

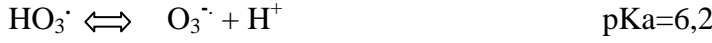
- Öncelikle, hidroksil iyonları ve ozonun tepkimesi superoksit anyon radikali ($O_2^{\cdot-}$) ve bir hidroperoksil radikali (HO_2^{\cdot}) oluşturur.



Hidroperoksil radikali bir asit-baz dengesindedir:



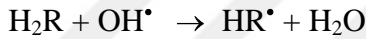
- Ozon ve superoksit anyon radikali arasındaki tepkime sonrası oluşan ozonür anyon radikali ($O_3^{\cdot-}$), hızlı bir şekilde hidroksil radikallerine dönüşür.



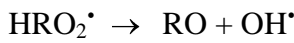
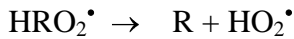
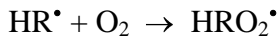
Hidroksil radikallerinin ozonla girebileceği tepkimeye yolu aşağıdaki gibi olup HO_4^{\cdot} radikalının O_2 ve HO_2^{\cdot} bozunmasıyla zincir tepkime yeniden başlatılır.



$O_2^{\cdot-}$ ve HO_2^{\cdot} hidroksil radikalini superoksit radikaline dönüştürerek zincir tepkimeyi devam ettirdikleri için ilerletici-promotör adını alırlar. Organik moleküller depromotör gibi davranmasına rağmen fonksiyonel gruplara sahip bazı organik maddeler hidroksil radikali ile reaksiyona girerek organik radikaller oluşturabilmektedir (R^{\cdot}):



Ortamda oksijen olması durumunda organik peroksi radikalleri (ROO^{\cdot}) oluşabilir; bu durumda tepkimenin ilerleyişi aşağıdaki gibidir:

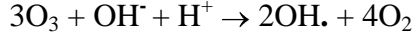


Hidroksil iyonları tarafından başlatılan ozonun bozunması bir zincir reaksiyonuna yol açar ve sonuçta hızlı tepkime veren, seçici olmayan OH^{\cdot} radikalleri üretilir. Üretilen hidroksil radikalleri çok kısa yarı ömre sahiptir (Hoigne,1982).

Bazı organik ve inorganik maddeler radikal tutucu (inhibitör) gibi davranarak hidroksil radikaliyle girdikleri tepkime sonucu $O_2^{\cdot-}$ / HO_2^{\cdot} üretmeyen ikincil radikaller oluşturur ve zincir tepkimeyi durdurur ya da ozon bozunmasını inhibe ederler. Ayrıca, iki radikalın tepkimesi de zincir tepkimeyi durdurabilir. Ozonun suda bozunmasında OH^{\cdot} ,

H_2O_2/HO_2^- ve Fe^{2+} başlatıcı, hümik asit, primer ve sekonder alkoller ile aril-R iletici, HCO_3^-/CO_3^{2-} , hümik asit, aril-R, TBA, PO_3^{3-} radikal tutucu olarak rol oynar.

Başlatma adımı ve radikal zinciri basamaklarındaki k_1-k_5 hız sabitlerine sahip tepkimelerin birleşmesi sonucunda:



net reaksiyonu elde edilir.

Bir ileri oksidasyon yöntemi olarak ozonlama kullanımında, aşağıdaki bilgilerin göz önünde bulundurulması faydalı olacaktır.

-Ozonun suda mevcut organik maddeler ile doğrudan tepkimesi $k = 1-1000$ mol/Lsn arasında değişkenlik gösteren yavaş hız sabitleriyle gerçekleşir. Ozonun fenol gibi elektron veren, asıl bileşimde bulunan atomun yerini alabilen başka bir atom (substituent) taşıyan aromatik bileşiklerle tepkimesi daha hızlıdır. Genellikle iyonize olmuş ya da çözülmüş (dissosiyasyon olmuş) organik bileşikler nötr formlarına göre ozonla daha hızlı tepkimeye girer.

- Doğrudan ozonlama tepkimesi radikal reaksiyonlar inhibe edilmişse önemlidir. Radikal tutucu derişimi arttıkça oksidasyon mekanizması doğrudan tepkime yoluna yönelir. Bu nedenle ozonlama mekanizmasında inorganik karbon ve organik karbon önemli rol oynar.

- Asidik koşullarda doğrudan tepkime baskın iken alkali koşullarda pH'larda dolaylı tepkime (radikal üretimine bağlı olarak gerçekleşen) önem taşır. Nötr pH 'da her iki tepkime yolu önemli olabilmektedir. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir.

- Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanıp ortamdan uzaklaştırılmasında etkilidir.

- İyi bir yükseltgeyici olan ozon, tekstil atıksularında yüzey aktif maddeler ve boyaların giderilmesinde kullanılmaktadır. Özellikle, boya banyosu çıkış sularının ozonlanarak tekrar kullanılabilmesi doğal kaynak kullanımını ve atıksu hacmini azaltmaktadır.

-Ozon gaz formunda uygulanabildiğinden atık çamur oluşumuna neden olmamaktadır.

- Ozonlamanın en büyük dezavantajı yarı ömrünün kısa oluşu(20 dakika)ve buna bağlı olarak ozonlamanın sürekli olmasının gerekliliğidir.

2.1.2.2 Sonokimyasal yöntem

Sonokimyasal tepkimeler, ses ötesi dalgaların (SÖD) kullanıldığı tepkimeler olup ‘ses ötesi dalgalar’ yoluyla kimyasal tepkimenin gerçekleştiği koşulların iyileştirilmesini, tepkime mekanizmasının değiştirilmesini ve tepkimeyi hızlandıracak radikal oluşumunu artırmayı amaçlamaktadır. Bir sıvıya ses ötesi dalgalar verildiğinde, radikal üretimi başlar. Ses ötesi dalgaların kimyasal tepkimelere etkileri; tepkime hızını artırması, serbest radikal oluşumunu sağlayarak başlatıcı veya katalizör olarak görev yapması, mekanik etkileri sayesinde yüzey alanını artırarak kütle aktarımını hızlandırması, yan ürünlerin oluşmasını engellemesi, tepkimenin verimini artırmakla birlikte tepkime süresini kısaltması, tepkime yol izini değiştirmesi, yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşen tepkimenin koşullarını değiştirerek, elverişli koşullarda gerçekleşmesini sağlayabilmesidir (Suslick 1988, Thompson vd. 1999,Adewuyi 2001). Ses ötesi dalgalar, radikal oluşum hızını artırarak bozundurulacak organik maddenin mineralizasyonunu kolaylaştırmaktadır.

2.1.2.3 Kimyasal floklaştırma ve çöktürme

Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemlerinde, kireç alüminyum sülfat, demir sülfat gibi kimyasallar kullanılarak ilk önce floklaşma sonrasında ise çökelme sağlanır. Çamur oluşumu ve bu çamurun susuzlaştırılıp uzaklaştırılması ve sürekli kimyasal tüketimi nedeniyle işletme masrafları oldukça yüksek olabilmektedir.

2.1.3 Biyolojik arıtım yöntemleri

Atıksulardan boya gideriminde kullanılacak bol miktarda mikroorganizmanın var olması biyoteknolojik süreçleri ön plana çıkarmaktadır. Ancak, tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin bazıları bu mikroorganizmalar için zehirli etki yapmaktadır.

Aynı zamanda, atıksu içerisinde bulunabilen boyarmadde haricindeki kimyasallar, farklı pH ve sıcaklık aralıkları da mikroorganizmalar ile arıtım yapmayı kısıtlayabilmektedir.

Aerobik arıtım ile, tekstil endüstrisindeki biyolojik arıtma tesislerinde birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Bunun en önemli nedenleri, aerobik arıtım sürecinin pH değişimlerine duyarlılığının yüksek oluşu ve sentetik boyarmaddelerin kimyasal ya da ışık kaynaklı oksidatif etkilere karşı dirençli sentezlenmiş olmalarıdır. Boyar maddelerin moleküler ağırlıklarının yüksek olması dolayısıyla hücre zarından geçişlerinin zor olması, aerobik olarak bozunmayı zorlaştıran diğer bir faktördür. Suda iyi çözünen ancak indirgenemeyen boyaların (bazik, direkt ve bazı azo boyalar) bir kısmı mikroorganizmalar tarafından adsorbe edilmekte; böylelikle atıksuda renk giderimi sağlanabilmektedir. (Kocaer ve Alkan 2002).

Tekstil atıksularında, anaerobik parçalanma çalışmaları özellikle çift bağlı azot halkasına bağlı, aerobik ortamda parçalanamayan, suda çözünebilir, reaktif azo boyar maddeler üzerinde ve ön arıtım olarak uygulanması yönünde yoğunlaşmıştır. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için gereken ilave karbon, metan ve karbondioksite dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar, azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir. Renkten sorumlu azo bağının kırılmasıyla renk giderimi sağlanabilmektedir. Oksijen tarafından inhibe edilen anaerobik arıtımda, azo köprüsünün parçalanabilmesi için ortam koşulları dikkatle izlenmelidir. (Kocaer ve Alkan 2002). Burada dikkat edilmesi gereken diğer bir konu ise, azo bağlarının kırılmasıyla sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik özellik gösterebilen ve anaerobik arıtım ile giderilemeyen aromatik aminlerin oluşmasıdır. Anaerobik arıtımın, aerobik arıttımdan önce bir ön arıtım olarak önerilmesinin nedeni de budur.

Biyosorpsiyon, kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimidir. Boyarmadde içeren atıksuyun çok zehirli(toksik) olması durumunda avantajlı bir yöntemdir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Boyanın kimyasına ve

mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına bağılı olarak farklı bağlanma hız ve kapasitelerinden söz edilebilmektedir.(Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.4 Bileşik yöntemler

Tekstil endüstrisi atıksularından boyar madde gideriminde tekli yöntemler çoğu kez mineralizasyon ve zehirlilik giderimi açısından yetersiz kalmışlardır. Ayrıca, tekli yöntemler ile çamur oluşumu ve oluşan çamurun uzaklaştırılması gibi problemler aşılamamıştır. Bu nedenler ile bileşik yöntemler tekli yöntemlerin önüne geçmektedir.

Bileşik renk giderim yöntemleri, yukarıda bahsedilen fiziksel, kimyasal ve biyolojik sınıfların kendi içindeki bileşenlerden (iki fiziksel yöntemin bir arada uygulanması gibi) ya da farklı sınıflardaki iki yada daha fazla yöntemin (bir fiziksel ve bir kimyasal yöntem gibi) bir arada kullanılmasıyla oluşur.

Bileşik yöntemler arasında ileri oksidasyona dayanan renk giderim yöntemleri, oldukça etkin renk giderimi, mineralizasyon ve zehirlilik azalmasına olanak sağladığından tez kapsamında ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

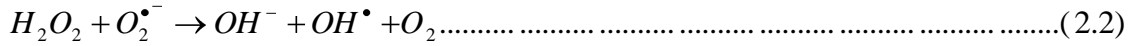
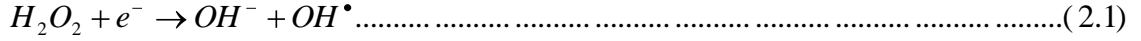
2.2 İleri Oksidasyona Dayanan Bileşik Renk Giderim Yöntemleri

2.2.1 SÖD / H₂O₂ bileşik prosesi

Ses ötesi dalga (SÖD) kullanılarak kirleticilerin bozundurulmasında temel yürütücü mekanizma, sıcak nokta (hot spot) teorisiyle açıklanan bir takım reaksiyonlar sonucu serbest radikallerin üretilmesi ve bu radikallerin hücumudur. Serbest radikal atağı kontrol mekanizması olduğunda, hidrojen peroksit ya da ozon kullanımı serbest radikal üretimini arttıracak dolayısıyla bozunma hız kazanacaktır(Voncina vd. 2003).

Hidrojen peroksit ayrışmasının tersinir tepkimesi serbest radikalleri özgür bırakır. Bu nedenle, SÖD ile birlikte hidrojen peroksit kullanımı serbest radikal üretimini arttırma açısından umut verici bir seçenektir. Hidrojen peroksit derişimi, elde edilen

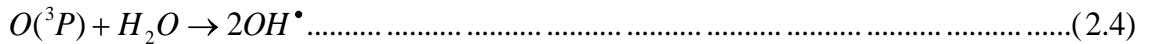
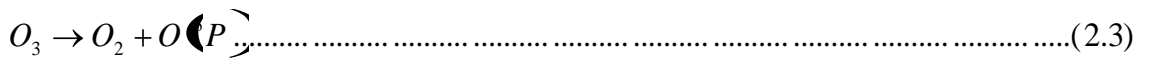
bozundurma hızında kritik rol oynar. Çünkü, hidrojen peroksit bir yanda serbest radikal kaynağı gibi davranırken bir yandan da oluşan serbest radikalleri yok etmektedir(Gogate ve Pandit 2004).



Bileşik sistemin etkinliği, belirtilen zaman aralığında kirletici ve üretilen serbest radikallerin temas etme yüzdesine ve serbest radikallerin kirletici tarafından kullanılmasına bağlıdır. İşletme pH'ı, reaktörde meydana gelen türbülans miktarı, kirleticinin moleküler yada iyonik yapıda olması, kirleticinin hidrofilik yada hidrofobik doğası, kirleticinin derişimi ve giriş akımının bileşimi bu sistemin kritik faktörleridir.

2.2.2 SÖD/Ozon bileşik prosesi

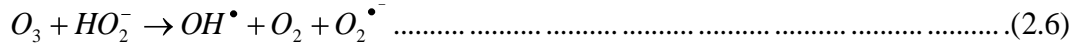
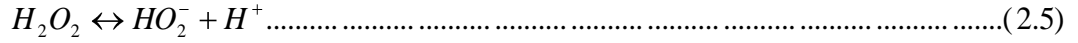
SÖD/ Ozon bileşik prosesiyle serbest radikallerin ortaya salınması, çok yüksek sıcaklıklarda kavitasyon kabarcığında meydana gelen ve aşağıda gösterilen iki basamaklı bir süreçtir.



(İnce ve Tezcanlı 2004, Gogate ve Pandit 2004, He vd. 2007)

Tepkime ürünleri kabarcığın ara yüzeyine taşınır. Ses ötesi dalgaların neden olduğu türbülans kütle aktarım sınırını düşürür. Ses ötesi dalgalar ile kütle aktarım direncinin ortadan kaldırılmasına bağlı olarak çözeltideki ozonun absorplanması ve kullanımı artmaktadır. Harcanan her ozon molekülü başına iki serbest radikal üretimiyle bozunma hızı yükselmektedir.

Bu sistemde eş zamanlı olarak hidrojen peroksit bulunması aşağıdaki mekanizma uyarınca toplam serbest radikal üretimini arttırmaktadır(Gogate ve Pandit 2004).



SÖD/Ozon bozundurmasında aşağıdaki durumların göz önünde bulundurulması faydalı olacaktır:

- SÖD ve ozonun sinerjik etkisi yalnızca serbest radikal atağı kontrol mekanizması olduğunda görülmektedir.
- Düşük frekanslarda yalnızca ultrasonik etkiye bağlı serbest radikal üretimi biraz düşüktür. Yüksek frekanslarda, ozon varlığında en yüksek değerdedir.
- Kirleticinin düşük derişimlerinde, ses ötesi dalga ile yükseltgeme hızı daha fazla olacağından giriş akımının seyreltilmesi bir ön arıtım işlemi olarak düşünülebilir.
- Bikarbonat, klorit, sülfat iyonları gibi radikal tüketicilerin etkisi kirleticinin türüne bağlıdır. Örneğin, kloroform, MTBE gibi uçucu maddeler için tepkimeler kavitasyon kabarcığında gerçekleştiği için etkileri hissedilmemektedir. Fakat, diğer kirleticiler için, tepkimelerini sıvı yığında (bulk) ya da gaz-sıvı ara yüzeyinde gerçekleşir; dolayısıyla bu durumda bozunma hızı önemli miktarda düşmektedir.

2.2.3 UV / H₂O₂ bileşik prosesi

UV ile hidrojen peroksitin sinerjik etkisi yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyan kirleticiler için kazançlıdır. Eğer bu sistem 4 klorofenol gibi bir kirleticiye uygulanırsa, enzimlerin üzerinde etkili olduğu organik madde(substrat) giderim hızındaki artış UV

ışımından daha küçüktür. Ancak, enzimlerin üzerinde etkili olduğu organik madde (substrat) giderim hızı düşük olsa da toplam giderim verimi yüksek olabilir. Kimyasal oksijen ihtiyacı(KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) giderim analizleri bileşik sistemin tek başına uygulanan sisteme karşı etkinliğinin kıyaslanmasında daha iyi fikir verecektir (Gogate ve Pandit 2004, Kılıç ve Kestioğlu 2008).

Bozundurma sürecinin kinetik hız sabiti, başlangıç derişimi ile ters orantılıdır. Bu nedenle giriş akımının seyreltilmesi düşünülebilir. Kirleticinin net giderimi, yürütücü kuvvete bağlı olabilir. Tam bağıllık laboratuvar ölçekli çalışmalar ile saptanmalıdır. Bozundurma sürecinin kinetik modellenmesi, reaktörün etkili tasarımı için anahtar noktadır. Hidrojen peroksitin UV ışını ile etkileşimi sonucunda,



tepkimleri meydana gelir (Sapach ve Viraraghavan 1997, Peternel vd. 2006, Wu 2008)

Hidrojen peroksit derişimi uygun bir şekilde seçilmelidir. Genelde, optimum seviyenin üzerindeki derişimler serbest radikalleri yok ederek bozundurmaya zararlı etki yapmaktadır. Optimum hidrojen peroksit derişimi kirletici türü ve miktarına bağlıdır. Hümik asit, gibi UV ışığını absorplayan bileşiklerin varlığı, hidrojen peroksit dozunu ayarlarken göz önünde bulundurulmalıdır. Optimum hidrojen peroksit derişimini literatürdeki benzer iletim koşullarında yapılmış çalışmalar incelenerek bulunabilir (Gogate ve Pandit 2004).

Bu bileşik sistem için düşük işletme pH'ı (2,5 -3,5 arasında) tercih edilmektedir. Radikal tüketicilerin varlığı sürecin toplam etkinliğine karar vermede kritik rol oynamaktadır (Gogate ve Pandit 2004).

2.2.4 UV/Ozon bileşik prosesi

Yüksek kısmi basınçta sürekli ozon verilmelidir. Ozon debisi, bu bileşik sistemin etkinliğini belirleyen en önemli faktördür. Kirleticinin düşük başlangıç derişiminde olması istenir, bu nedenle giriş akımı seyreltilmelidir. İşletme sıcaklığı da kirleticinin bozunmasında önemli rol oynamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, bozundurma hız sabiti artarken ozon çözünürlüğü azalmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurularak optimum sıcaklık belirlenmelidir. İşletme pH'ı nötr veya alkali olmalıdır (7-8 aralığında). Serbest radikal atağı kontrol mekanizması olduğunda, yüksek derişimdeki radikal yok ediciler (radical scavengers) bozundurma prosesine engel olmaktadır (Martins vd. 2006)



(İnce ve Tezcanlı 2004, Wu vd. 2008, Kılıç ve Kestioğlu 2008, Wu ve Yu 2009),

2.2.5 Ozon/H₂O₂ bileşik prosesi

Ozonun aromatik halkalar ve farklı bağlar (C=C) içeren kirleticileri yükseltgeme yeteneğı hidrojen peroksit varlığında hidroksil radikallerinin üretimine bağlı olarak artmaktadır. Hidrojen peroksitin ayrışması, ozon moleküllerine hücum ederek hidroksil radikalleri oluşturan hidroperoksit iyonlarının meydana gelmesine neden olur. Bu sistem, özellikle moleküler ozon atağına karşı düşük tepkisellik gösteren kirleticiler için kullanışlıdır (Pillai vd. 2009).

İstenen optimum etkinliğe ulaşmak için, optimum hidrojen peroksit ve ozon derişimi, nötr pH, kirletici için düşük başlangıç derişimi, radikal yok edici derişimini düşürmek ve aynı zamanda ozon/serbest radikallere karşı güçlü tepkiselliğe sahip organik eriyikleri nötralize etmek için ön arıtım gereklidir (Kılıç ve Kestioğlu 2008) .

Ozondan faydalanmayı arttıran reaktör dizaynı da ayrı bir kritik faktördür. Sprey kolonların kabarcık kolonlara (bubble columns) ya da karıştırmalı reaktörlere kıyasla daha faydalı olduğu bilinmektedir. Ayrıca, statik karıştırıcı kullanımının mükemmel gaz-sıvı karışımı ve mükemmel ozon absorpsiyon hızı verdiği rapor edilmektedir. Çok aşamalı enjeksiyon sistemi de klasik işletim yöntemlerine kıyasla daha iyi sonuçlar veren yeni bir buluştur. Bunun yanı sıra, seri bağlı reaktör kullanımıyla, hem kalan kirletici derişimi hem de oksidasyon ürünlerine göre ilerleyen basamaklarda ozon ve hidrojen peroksit derişimi ayarlanabilmektedir (Gogate ve Pandit 2004).

2.2.6 Sonofotokatalitik oksidasyon prosesi

Fotokatalitik oksidasyonda en yaygın sorun, foto-katalizörlerin zamanla etkinliğinin azalmasıdır. Bu sorun muhtemelen, kirleticilerin katalizör yüzeyine adsorplanarak UV etkin bölgelerin bloke etmesi nedeniyle oluşmaktadır. Bu nedenle amaç, katalizör yüzeyini sürekli temizleyen bir teknik bulmak olmalıdır. Ses ötesi dalgalar sürekli uygulandığında, katalizör yüzeyi sürekli temiz tutulabilir. Ses ötesi dalgalara maruz bırakma, UV/ güneş ışınmasıyla eş zamanlı uygulanabilen örnek bir tekniktir. Uygulanan bu sistemle daha fazla serbest radikal oluşacak ve dolayısıyla tepkime hızı artacaktır (Gogate ve Pandit 2004).

İdeal sonofotokatalitik reaktör tasarımında dikkat edilecek faktörler şöyle sıralanabilir:

- SÖD/UV'yi eş zamanlı kullanmak ardı ardına kullanmaktan daha iyidir. (SÖD fotokatalizör yüzeyini temizler; ayrıca birlikte kullanımda serbest radikal oluşumu maksimumdur.)
- Şekil, boyut ve molekül yapısı yönünden fotokatalizörün kararlılığı diğer bir kritik noktadır.
- Reaktör tasarımı yapılırken önemli olan nokta, UV ışınmasının modu (direkt yada indirekt) değil, UV tüpünün konumudur.

- Sonokimyasal kısım, geniş alanda güç dağıtımına izin verilecek şekilde olmalıdır. Bu nedenle çoklu dönüştürücüye (transducer) sahip paralel plaka reaktörler (parallel plate reactors) ya da ultrasonik banyo tipi reaktörler (ultrasonic bath-type reactors) önerilir.
- Atık su arıtım uygulamalarında, geniş ölçekli çalışmalar önerilir. Kaviteasyon kabarcıklarının belirli bir hacimde yoğunluğunun artması zararlı etki yapmaktadır. Çünkü, küçük hacimlerde serbest radikallerin birleşme miktarı geniş hacimlere kıyasla daha fazla olmakta, bu nedenle bozundurma sürecinde kullanılabilir serbest radikal sayısı azalmaktadır.
- SÖD varlığında, havalandırma yararlı etki yapmaktadır. Sıvı fazda çözünen hava, UV ışınmasıyla ozon üretmekte ve ozon ilave yükseltgeyici gibi davranmaktadır.
- İşletme pH'ı bozundurma hızını dolayısıyla sistemin tüm etkinliğini etkileyen kritik bir parametredir. İşletme pH'ının etkisi kirletici molekülün iyonik bir tür yada molekül olmasına bağlıdır. Eğer SÖD/UV sistemine hidrojen peroksit ilave edilirse pH etkisi farklılık gösterebilir.
- Çalışmalar, hidrojen peroksit ilavesinin sonofotokatalitik bozundurmaya arttırdığını göstermektedir. Hem SÖD hem de UV hidrojen peroksitin ayrışmasını ve serbest radikal oluşumunu desteklemektedir.

2.2.7 Foto – Fenton prosesi

Fentonun (Fe(II) sistemleri) bozundurucu etkisinden yararlanan kimyasal bir esasa dayalı olmasına karşın süreci daha etkin hale getirmek için fotokimyasal süreç de bu sisteme eklenir. Öncelikle Fe(II) iyonlarının oluşturulması için UV ışınımından faydalanılır. Tepkime kabında Fe(II) iyonları Fe(III) iyonlarına yükseltgenirken hidroksil radikalleri oluşur. Ortamda bulunan Fe(III) iyonları, hidrojen peroksit ile HO₂ radikallerini oluşturur. Fe(II) iyonları hidrojen peroksit varlığında tekrar tepkimeye

girerek zincirleme bir serbest radikal oluşum mekanizmasını gerçekleştirir (Gogate ve Pandit 2004).

Son aşamada boyar maddenin mineralizasyonu sağlanır.

2.2.8 İleri oksidasyon prosesleriyle birlikte farklı katalizör kombinasyonları

UV/güneş ışınmasıyla yarı iletken katalizörlerin fotokimyasal yükseltgemeye kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği rapor edilmektedir. Fe_2SO_4 veya elementel demir gibi bazı katalizörler serbest radikal oluşumunu arttırmaktadır. Ayrıca, buhar basıncı, yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerde değişim sağlayarak oyuk (cavity) oluşumunu kolaylaştırmakta ve daha şiddetli oyuk çökmesine (collapse) neden olmaktadır. İleri oksidasyon prosesleriyle birlikte katalizör kullanımının diğer bir avantajı ise, organik kirleticinin daha iyi dağılmasına neden olmalarıdır (Gogate ve Pandit 2004).

2.2.9 İleri oksidasyonu takiben biyolojik oksidasyon

Çeşitli oksidasyon sistemlerini takiben biyolojik arıtmaya dirençli olmayan boyarmaddelerin giderilmesi esasına dayanır. İleri oksidasyon prosesleriyle, geniş ölçekli çalışmalarda ekonomik olarak arıtımın sağlanamadığı durumlarda kullanılabilir. Böyle sistemlerde, ileri oksidasyon prosesleri bir ön arıtım basamağı olarak kullanılmaktadır. Ozon, hidrojen peroksit gibi oksitleyici maddeler bu ön arıtım basamağında kullanılır ve biyolojik oksidasyon aşamasına gelindiğinde kesinlikle ortamda bulunmamaları istenir. Çünkü bu yükseltgeyiciler mikroorganizmalar için zehirlidir. Ayrıca, ileri oksidasyon prosesleriyle oluşan ara ürünlerin de mikroorganizmalar üzerinde zehirli etkisi kontrol edilmelidir. İstenen koşullar sağlandığında, kirleticilerin karbondioksit ve suya kadar yükseltgenmesi mümkün olmaktadır (Gogate ve Pandit 2004).

SONİWO prosesi: SÖD ile oksidasyonu takiben nemli hava ile oksidasyonun sağlandığı bir yöntemdir. Nemli hava oksidasyonu (Wet Air Oxidation (WAO)) organik maddenin yüksek sıcaklık (100-350 °C) ve yüksek basınçlarda (0,5-20 MPa), oksijen ile yükseltgenmesi esasına dayanır. Yüksek sıcaklık ve basınç gereksinimi nedeniyle

yatırım ve işletme masrafları yüksektir. Tüm bu nedenlerden dolayı, ses ötesi dalgalar ile ön arıtım gerçekleştirilip nemli hava oksidasyonunun daha ılımlı koşullarda yürütülmesi sağlanabilmektedir. Ses ötesi dalgalar ile hidroksil radikalleri oluşturulur. Radikaller ile boyarmaddenin karşılaşması sonucu nemli hava ile okside olan boyarmaddeler mineralize olur (Gogate ve Pandit 2004, Gözmen vd. 2009)

2.3 Kaynak Araştırması

İleri oksidasyona dayanan bileşik renk giderim yöntemlerinin, tekli uygulamalara kıyasla üstünlüklerini daha iyi anlamak açısından araştırmaya tekli oksidasyon uygulamalarını inceleyerek başlanmıştır.

2.3.1 Tekli giderim yöntemleri

Wang vd. 2003 yılında yaptıkları çalışmada, ozonlama ile Remazol Black 5 (RB5) adlı boyarmaddenin giderimi çalışılmıştır. Çalışmada tek başına ozonlamanın, renk giderimi üzerinde oldukça etkili bir yöntem olduğu ancak; boya parçalanabilirliği üzerinde etkisinin düşük seviyelerde olduğu belirtilmiştir. 2 g/L başlangıç derişimdeki RB5 çözeltisi, 20 L/saat ozon debisiyle 6 saat ozonlanarak KOİ'de %40 ve TOK'da %25 azalma gerçekleşmiştir.

İnce ve Tezcanlı (2004)'nın Acid Orange 7 (AO7) ve Reactive orange 16 (RO16) boyarmaddeleriyle yaptıkları çalışmada, 300 kHz frekansta ses ötesi dalga kullanmışlar ve 1 saatlik işlem sonunda AO7 için %90 ve RO16 için %73 renk giderimi elde etmişlerdir.

Rehorek vd. (2004) 850 kHz frekansta ses ötesi dalgalar ile Acid Orange 5, Acid Orange 52, Direct Blue 71, Reactive Black 5, Reactive Orange 16 ve 107 boyalarını bozundurmaya çalışmışlardır. Ses ötesi dalgaların azo boyaları mineralize edebildiği ve zehirsiz son ürünler elde edildiğini bulmuşlardır. Araştırmadaki tüm boyalar, 1-4 saatte bozunmuş ve renkleri giderilmiştir. Zehirlilik ölçümü *Pseudomonas putita* ile yapılmıştır. Her bir boya için 4 saat sonunda %100 renk giderimi elde edilmiştir.

Velegraki vd. (2006) 50 mg/l başlangıç derişimindeki Acid Orange 7 (AO7) boyarmaddesi kullanmış, 25 ve 80 kHz'de ses ötesi dalga ve ayrıca titanyum dioksit katalizörü üzerine UV ışınması yaparak fotokatalitik yükseltgeme çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. TiO₂ üzerinde UVA- indüklenmiş fotokataliz bozundurmasının, katalizör derişiminin artması, pH düşmesi ve çözülmüş oksijen varlığında arttığı bulunmuştur. 21 -1050 mg/l arasında değişik derişimlerde hidrojen peroksit eklenmesi bozundurmayı inhibe etmiştir. Fotokatalitik yükseltgeme çalışmalarında ise 3 saat sonunda %78 renk giderimi ve %58 boya dönüşümüne ulaşılmıştır. Ayrıca, AO7'nin sonokimyasal bozundurması yüksek frekans ve düşük sıcaklıkta arttığı bulunmuştur. 25 kHz ses ötesi dalga (SÖD) uygulaması ile renk giderimi ve boya dönüşümü açısından hiçbir verim elde edilemezken, 80 kHz'de 2 saat sonunda %70 renk giderimi ve %90 boya dönüşümü elde edilmiştir. Benzer arıtım koşullarında, ses ötesi dalgalara maruz bırakmak fotokatalizden daha fazla dönüşüm sağladığı belirtilmiştir. GC-MS analizi, fotokatalitik ve sonokimyasal bozundurma sonucu oluşan ürünlerden faydalanarak tepkimeyi belirlemede kullanılır. GC-MS analizinden önce örnekler, katı faz mikroekstraksiyon ile derişik hale getirilmiştir. Çalışmada fotokatalitik olarak arıtılan çözelti temel olarak aromatik ara maddeler içeriyorken, sonokimyasal etkiye maruz bırakılmış çözelti düşük alifatik ara maddeler içerdiği belirtilmektedir. Sonokimyasal ve fotokatalitik arıtma öncesi ve sonrasında numunelerin akut zehirliliklerini ölçmek için fosforlu (gazışıl) deniz bakterisi *Vibrio fischeri* kullanılmıştır. 15 dakika AO7 örneklerine maruz bırakılan *V. fischeri*'nin inhibisyonu, Microtox 500 analiz cihazı kullanılarak Microtox %82 tarama testine göre yapılmıştır. Akut zehirliliğin her iki yükseltgenme prosesinde de azaldığı bulunmuştur. Ayrıca, derin sonokimyasal arıtım, biyolojik parçalama testleriyle değerlendirilmiş olan aerobik bozundurmayı az miktarda da olsa arttırdığı belirtilmiştir.

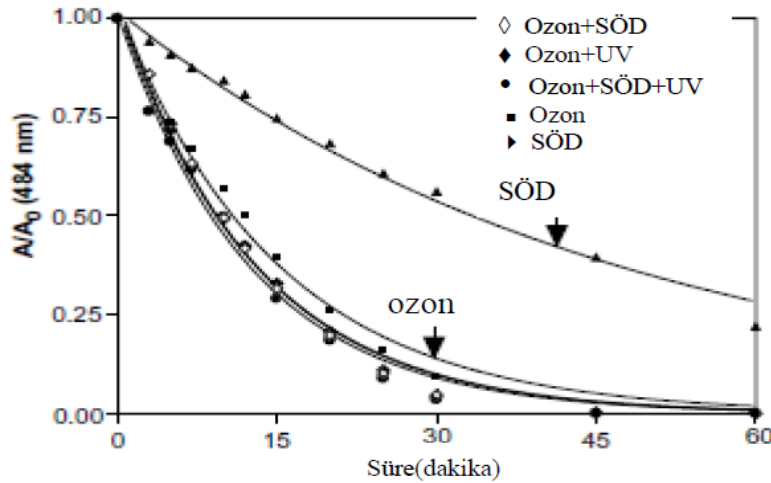
2.3.2 Bileşik giderim yöntemleri

İnce ve Tezcanlı (2001), 520 kHz'de ses ötesi dalga ile birlikte 50 L/saat kapasiteli ozon üretici ile ozonlama yaparak, 20 mg/L başlangıç derişimdeki Reactive Black 5 boyarmaddesinde, %96 renk giderimi(3 dakika) ve %76 TOK (1 saat) giderimi

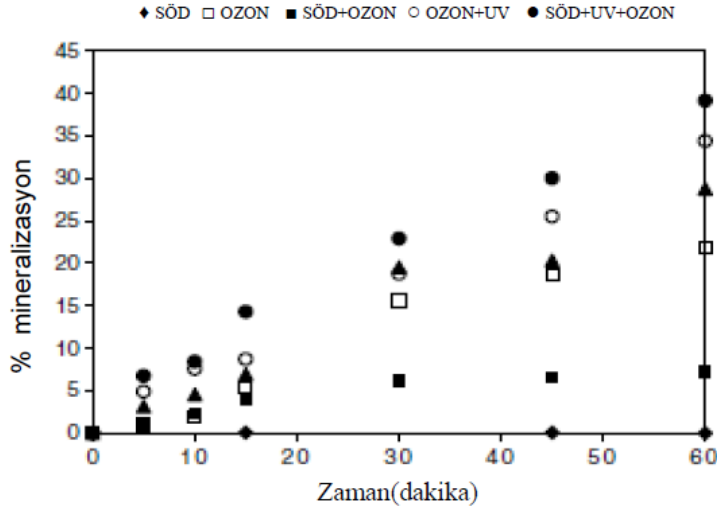
gerçekleştirmişlerdir.. Aynı çalışmada, sadece ozonlama ile %50 ve sadece 520 kHz ses ötesi dalga uygulaması ile %2 TOK giderimi elde etmişlerdir.

Vončina vd. (2003),başlangıç derişimi 10 mg/L olan 6 farklı vinilsulfon boyarmadde kullanarak (Reactive yellow 15, Reactive red 22,Reactive blue 28, Ramazol dark black N, Reactive blue 220, Reactive black 5) 20 kHz frekansta ses ötesi dalga ve hidrojen peroksit kullanmışlar ve 4 saat sonunda %91-98.6 arasında renk giderim verimlerine ulaşmışlardır.

İnce ve Tezcanlı (2004), Acid orange 7 (AO7) boyarmaddesinin ses ötesi dalga, ozonlama ve UV'nin farklı kombinasyonlarını kullanarak renk giderimi ve toplam organik karbon dönüşümünü incelemişlerdir. Bu amaçla, şekil 3.1 ve 3.2'de görüldüğü gibi, 1 saat sonunda UV+OZON+SÖD ile %40, UV+ozon ile %35, SÖD+ozon ile %30, SÖD+UV ile %7, sadece SÖD ile %1 ve sadece ozon ile %25 TOK dönüşümü elde edilmiştir. Renk giderim verimi ise belirtilen zaman aralığında tüm bileşik uygulamalar için %100'dür.



Şekil 2.1 Acid Orange 7 boyarmaddesi için bileşik ve tekli yöntemlerde renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (İnce ve Tezcanlı 2004)



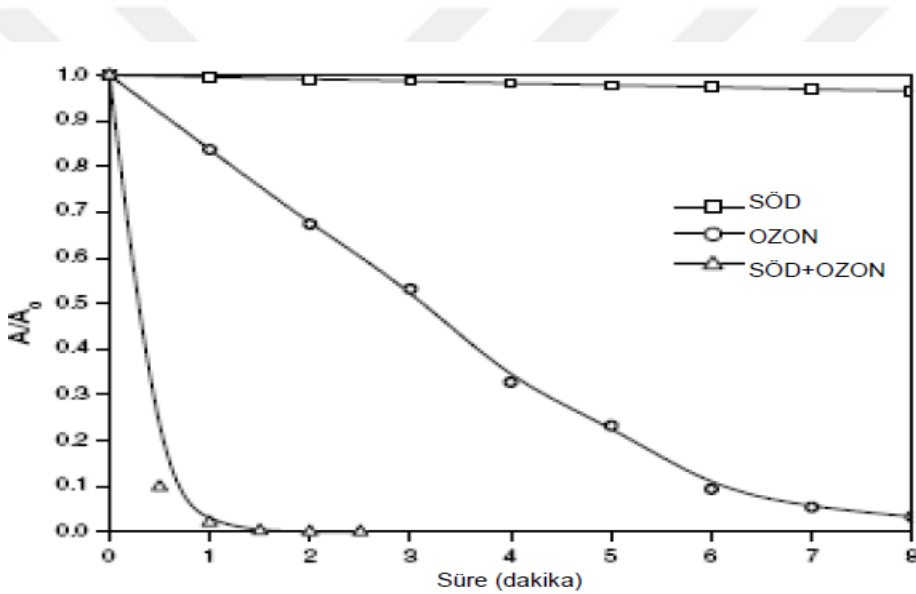
Şekil 2.2 Acid Orange 7 boyarmaddesi için bileşik ve tekli yöntemlerde mineralizasyon verimlerinin karşılaştırılması (İnce ve Tezcanlı 2004)

Kusvuran vd. (2004), 40 mg/L başlangıç derişimli Reactive red 120 boyarmaddesinin, titanyumdioksit katalizörü üzerine UV ışınması, elektrofenton (EF) ile birlikte UV ve nemli hava oksidasyon prosesleriyle giderimini incelemiştir. Renk giderim ve TOK dönüşümü açısından en verimli olan sistemin nemli hava oksidasyonu (20 dakikada %100 renk giderimi ve 3 saatte %90 TOK dönüşümü ile) olduğunu bulmuşlardır.

Song vd. (2007), ses ötesi dalga (20 kHz) ve ozonlama ile Direct Red 23 (Direct red 4BS) boyarmaddesinde renk giderim çalışmaları yürütmüşlerdir. Renk giderimine başlangıç boya derişiminin etkisini belirlemek amacıyla, pH:8, SÖD yoğunluğu 176 W/L, ozon dozu: 3.2 g/saat iken 100-500mg/L derişim aralığında Direct Red 23 boyar maddesiyle çalışmalar gerçekleştirmişler ve başlangıç boya derişimi arttıkça renk giderim hızının azaldığını bulmuşlardır. Renk giderimine pH etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda ise belirli bir seviyeye kadar pH artışının renk giderimini arttırdığı (pH 8'e kadar) sonraki değerlerde azalttığı görülmüştür. Bu durum, hidroksil radikallerinin alkali şartlarda tepkimeye girmesinin asidik şartlara göre daha kolay olması ile açıklanırken pH 8 üzerinde renk giderim hızındaki azalmaya radikal yok edicilerin neden olduğu belirtilmiştir. Ozon debisindeki artışın kütle aktarım hızını arttırdığı, dolayısıyla renk giderimi üzerinde olumlu etkisinin olduğu belirtilmiştir. 0.6 g/saat ozon debisiyle 1 dakikadaki renk giderimi %64 iken 3.2 g/saat ozon debisiyle

aynı süredeki renk giderimi %98'e ulaşmıştır. Çalışmada incelenen diğer bir işletme koşulu olan SÖD yoğunluğunun, renk giderim verimi üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Tüm bu şartlar altında, ses ötesi dalga ve ozonun tek başlarına ve birlikte kullanımının etkisi incelenmiştir. Ses ötesi dalgaların, ozonun kütle aktarımını attırdığı ve serbest radikal ürettiği ve böylece birlikte uygulamaların çok daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur.

SÖD/Ozon bileşik sistemiyle 2 dakikada %100 renk giderimi elde etmişlerdir. GC-MS ve iyon kromatografi ile bulunan başlıca ara ürünler ise; nitrat ve sülfat iyonları, formik, oksalik ve asetik asittir.



Şekil 2.3 Renk giderimine SÖD, ozon ve SÖD+ozon sistemlerinin etkisi: 4 BS 100 mg/L, SÖD yoğunluğu 176 W/L, ozon dozu 3.2 g/saat, pH:8 (Song vd. 2007)

Söğüt ve Akgün (2007), süperkritik su ve hidrojen peroksit bileşik sistemiyle Dispers orange 25 boyarmaddesinde 1 dakikadan az sürede %98.1 kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi ve %100 renk giderimi elde etmişlerdir. GC-MS ile bulunan gaz faz ürünleri ise; CO, CO₂, NO, NH₃, CH₄, C₂H₆'dir.

He vd. (2007), ses ötesi dalga (20 kHz) ile birlikte ozonlama yaparak Reactive Black 5 boyarmaddesi ile çalışmışlardır. Boyar madde giderimine pH etkisi incelenmiş ve 5.7-11 aralığında artan pH'la birlikte renk gideriminin arttığını bulmuşlardır. 5-65 °C

arasında sıcaklık etkisi incelenmiş ve artan sıcaklığın da renk giderimini arttırdığı bulunmuştur. Mineralizasyonun bir ölçüsü olarak toplam organik karbon (TOK) analiz edilmiştir. TOK giderim hızının renk giderim hızından daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 10 dakikada %100 renk giderimi ve 1 saatte %57 TOK giderimi elde etmişlerdir. Toplam organik karbonun tamamen karbondioksit'e dönüşmesi için daha fazla zaman gerekmektedir. Duvarı kaplı açık tübüler kolonlar (Wall-Coated Open Tubuler Columns= WCOT) ile gerçekleştirilen GC-MS analizinde tüm benzen halkalarının 150 dakika sonra koptuğunu görmüşlerdir. Ara ürünler ise 2.5 saat sonunda doymamış karboksilik asitler olarak bulunmuştur.

He vd. (2008), Reactive Blue 19 boyarmaddesine SÖD (20 kHz) ve ozonlama uygulayarak 2saat sonunda %65 TOK dönüşümü elde etmişlerdir. Ayrıca, sözkonusu boyarmaddenin küçük molekül ağırlıklı organik asitlere ayrıldığını tespit etmişlerdir.

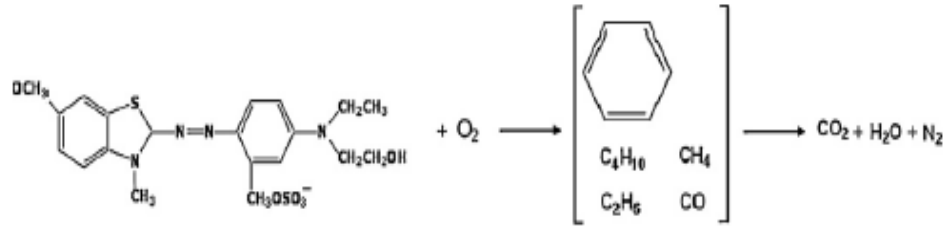
Yavuz vd. (2009), Basic red 29 boyarmaddesine 40 kHz frekansta ses ötesi dalga, 0.03 mol/L hidrojen peroksit ve kobalt(II) asetat uygulayarak 30 dakikada %100 renk giderimi elde etmişlerdir.

Gözmen vd. (2009), Reactive blue 4 boyarmaddesine fotokatalitik yükseltgeme ($UV/TiO_2/IO_4^-$), nemli hava ve nemli hidrojen peroksit yükseltgemesi, elektro fenton proseslerini uygulayarak bu yöntemleri renk ve TOK giderimi açısından birbirleriyle kıyaslamayı amaçlamışlardır. 1 saat işlem sonunda, tüm proseslerde renk giderimi %100 iken, toplam organik karbon (TOK) giderimi, nemli peroksit prosesinde (WPO = Wet Peroxide Oxidation) %87 (200 °C), nemli hava oksidasyon prosesinde (WAO = Wet air Oxidation) %81(250 °C), elektro fentonda (EF) %78 ve fotokatalitik yükseltgemedede ($UV/TiO_2/IO_4^-$) %98'dir.

Söğüt ve Akgün (2009), süperkritik su ile birlikte hidrojen peroksit kullanarak Basic Blue 41 (BB41) boyarmaddesinin giderilmesini çalışmışlardır. BB41 içeren model atıksu ve hidrojen peroksit çözeltisi ayrı besleme tanklarında tutulmuştur. Her iki besleme akımı farklı iki yüksek basınç pompası kullanılarak ayrı ayrı ön ısıtma bölgesine gönderilmiş istenen sıcaklıklara ulaşıldıktan sonra t borusuyla karıştırılıp

reaktöre beslenmiştir. Sistem basıncı geri basınç regülatörüyle 25 ± 0.1 MPa'da tutulmuştur. Çıkış akımı sıvı ve gaz olmak üzere iki faza ayrılmış ve sıvı ürün dereceli silindirde biriktirilmiştir. Giriş model atıksu ve reaktör çıkış akımının sıvı fazında toplam organik karbon analizi yapılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) standart metotlar 5520 D'ye göre yapılmıştır. Gaz ürünlerin GC-MS analizi yapılmıştır.

Yapılan çalışmada, Basic Blue 41'in süper kritik su yükseltgenmesi tepkime yolu şekil 2.4'deki gibi bulunmuştur.



Şekil 2.4 BB41'in süperkritik su yükseltgenmesi tepkime yolu (Söğüt ve Akgün 2009)

Bu sistemde, sıcaklık, kalma süresi, yükseltgeyici derişimi ve artık oksijen miktarı arttıkça sıvı fazın toplam organik karbon içeriği azalmaktadır. O₂ derişimi arttıkça TOK dönüşümü artmaktadır. Organik maddeler, ara yüzey taşınım limitleri olmadığından oldukça kısa sürede yükseltgenir. Tepkime süresinin etkisini görebilmek için 500 °C, 25 MPa, 6.69 mmol/L oksijen derişimi ve 5,57 mmol/L TOK derişimiyle bir seri çalışma gerçekleştirilmiş ve reaksiyon süresi arttıkça TOK dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. 12 saniyede %95 TOK dönüşümü elde edilmiştir. BB41 bozunması sıcaklık arttıkça arttığından süperkritik su yükseltgenmesinde sıcaklık kritik rol oynamaktadır. Çalışmanın genel olarak sonuçları şöyledir: 18 saniyede %99.87 TOK ve %100 renk giderimi elde edilmiştir. BB41'in SCWO yöntemiyle arıtımında sıcaklık en önemli parametredir. Sıcaklık 500 °C'ye eşit veya daha fazla olması durumunda sıvı faz ürünleri renksiz ve saydam iken sıcaklık 400-450 °C aralığında olduğunda sıvı faz ürünleri sarımsı ve saydamdır. Gaz faz ürünleri ise; CO, CO₂, N₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₁₀ olarak belirtilmiştir.

Chen vd. (2009), atıksularda Reactive Blue 19 (RB19) ve Reactive Orange 13 (RO13) boyarmaddelerinin neden olduğu renk gideriminde ozonlamanın etkisini

araştırmışlardır. Ortam pH'ı, ozon dozu ve reaksiyon süresinin renk giderimi üzerine etkisini incelemiş ve ozon dozunun ve ortam pH'nın renk giderimi üzerinde baskın rol oynadığını gözlemlemişlerdir. 2.66 g/saat ozon debisiyle, RB 19 için pH 3, RO13 için pH 10'da, 30 dakikalık tepkime süresi sonunda %90 renk giderimi elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada, her iki reactive boya için pH 3.7 ve 10'de deneyleri tekrarlamış RB19 için düşük, RO13 için yüksek pH'ların radikal üretimi artırarak renk giderimi üzerinde olumlu etki yaptığını ortaya koymuşlardır.

Cuiping vd. (2011), rhodamine B boyarmaddesinin, tek başına ozon, UV/Ozon ve SÖD/Ozon yöntemleriyle giderimini incelemişlerdir. Başlangıç boyar madde derişimi, ortam pH'ı ve ozon debisinin boya giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öncelikle, 100 ml örnek hacminde, pH 3 iken, 1.8 L/saat ozon debisiyle, sadece ozonlama yapılarak, 50, 100, 150, 200 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminin renk giderim verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, başlangıç derişimi 50 mg/L'den 200 mg/L'ye çıktığında, renk giderim veriminin %97.67'den %72.8'e düştüğünü gözlemişlerdir. Başlangıç boyarmadde derişimi 100 mg/L ve pH 3 iken, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, L/saat ozon debileriyle yapılan çalışmada ise, ozon debisi 0.6 L/saat'ten 1.8 L/saat'e çıktığında renk gideriminin %72.6'dan %92.15'e çıktığı gözlemişlerdir. 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi ve 1.8 L/saat ozon debisiyle pH 2, 3, 4, 5, 7 ve 10'da gerçekleştirilen çalışmada, ortam pH'ı 2'den 10'a çıktığında renk giderim veriminin %85.64'den %77.73'e düştüğünü belirtmişlerdir. Ozonlama ile birlikte ses ötesi dalgaların kullanıldığı çalışmada ise, 100 mg/L başlangıç derişimli rhodamine B, ortam pH'ı 3 iken 10 dakika süre ile 1.8 L/saat debili ozon yanında 20, 45 ve 80 kHz frekanslarda ses ötesi dalga verilmiş ve renk giderim verimleri sırasıyla %89.02, %94.05 ve %95.24 bulunmuştur. Aynı koşullarda, ortama ses ötesi dalga vermek yerine reaktörün üzerine 8, 16 ve 32 W güçlerinde portatif UV lambalar yerleştirildiğinde, renk giderim verimleri sırasıyla, %97.45, %97.76 ve %97.76 olmuştur. UV lambasının gücünün, renk giderim verimi üzerinde bir etkisinin bulunmadığının gözlemlenmesinin ardından ortam pH'ının UV/ozon sistemine etkisi incelenmiş ve pH arttıkça renk giderim veriminin azalttığı bulunmuştur. Buna göre, pH 3'te renk giderim verimi %97.76 iken pH 10'da 88.35'e düşmüştür. Çalışmada ayrıca, her bir yöntem için (ozon, SÖD/Ozon ve UV/Ozon) optimum şartlarda renk giderim verimleri ile KOİ giderimleri

arasındaki fark incelenmiştir. Renk giderim verimleri %86.86 (ozon), %94.05 (SÖD/ozon), ve %97.76 (UV/ozon) iken, bu yöntemler için KOİ giderimleri sırasıyla, %21.43, %32.14 ve %39.72'dir.

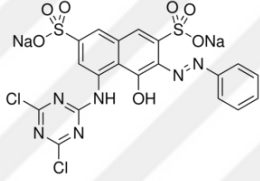
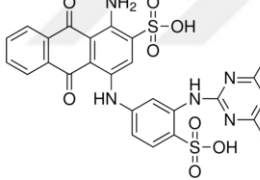
Parsa vd. (2012), Acid Blue 92 (AB92) boyarmaddesinin ozon, ozon/H₂O₂ ve ozon/aktif karbon yöntemleriyle giderimini incelemiştir. 120 g/saat kapasiteli ozon üreticisiyle, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L başlangıç derişimli AB92 boyarmaddesi içeren çözeltiler için 20 dakika sonunda sırasıyla, 100%, 98%, 95%, 88% ve 85% renk giderimi elde edilmiştir (pH 5). 40 mg/L başlangıç derişimli AB92 boyarmaddesi içeren çözeltiye, ozonlama ile beraber 12 mg/L H₂O₂ ilave edildiğinde, KOİ giderimi %30'dan %70'e çıkmaktadır. 12, 25, 50, 100, 200, 250 ve 500 mg/L H₂O₂ ilave edilerek yapılan deney sonuçlarına göre, 12 mg/L'den yüksek derişimlerde hidrojen peroksit, radikal yok edici (radical scavenger) gibi davranarak hem renk giderim hem de KOİ giderim verimini düşürmüştür. Parsa vd., ozonlama ile birlikte ortama 1-4 g/L arasında aktif karbon ekleyerek renk ve KOİ giderimi üzerine etkisinin incelemiştir. Aktif karbonun özellikle tepkime süresini kısaltarak ozonlama sürecinin etkisini arttırdığını ortaya koymuşlardır. Çalışmaya göre, aktif karbonun katalitik özelliği sayesinde, 1 g/L aktif karbon varlığında, 1 dakikalık tepkime süresince renk gideriminin % 28'den % 73'e çıkmaktadır. Aynı koşullarda, aktif karbon miktarı 2 g/L'ye çıktığında renk giderimi %95'e yükselirken 4 g/L'ye çıktığında renk giderim veriminde önemli bir değişiklik olmamaktadır. 40 mg/L başlangıç derişimli AB92 çözeltisi için sadece ozonlama ile 1 saatte %31 oranında gerçekleştirilen KOİ gideriminin, ozonlama sürecine 2 g/L aktif karbon ilave edilerek 1 dakikada %88'e çıkarıldığı ifade edilmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

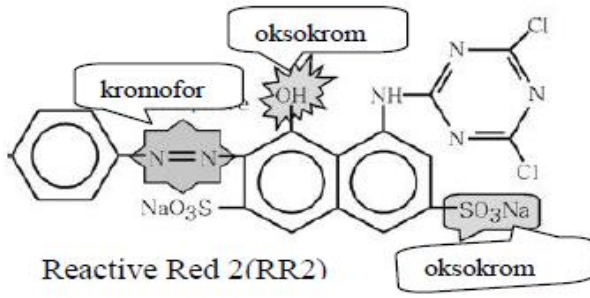
3.1 Materyal

Bu çalışmada C.I. Reactive Red 2 (RR2) ve C.I. Reactive Blue 4 (RB4) olmak üzere 2 adet azo boyar madde kullanılmıştır. Sigma-Aldrich 'ten temin edilen RR2 (Procion Red MX-5B) ve RB4(Procion Blue MX-R)'ün özellikleri verilmiştir (Çizelge 3.1)

Çizelge 3.1 Reactive Red 2 ve Reactive Blue 4 boyar maddelerinin özellikleri (Anonim 2012)

Boya	Açık Formül	Kapalı Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{max} (nm)
Reactive Red 2 (RR2) Procion Red MX-5B		$C_{19}H_{10}Cl_2N_6Na_2O_7S_2$	615.33	538
Reactive Blue 4 (RB4) Procion Blue MX-R		$C_{23}H_{14}Cl_2N_6O_8S_2$	637.43	595

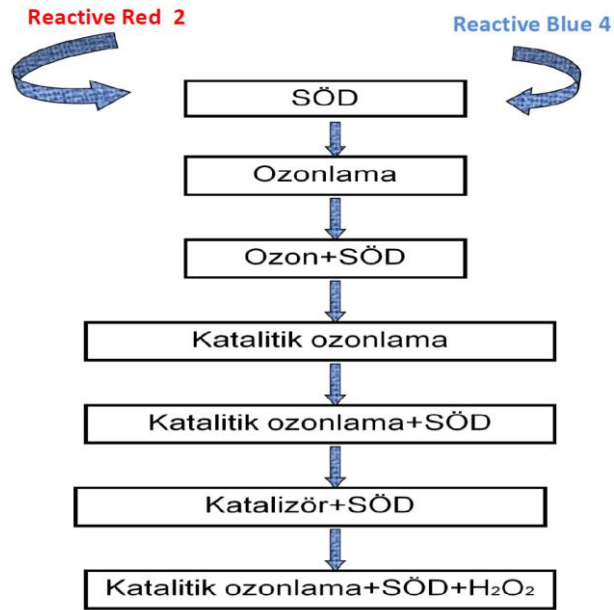
Boyarmaddelerde renkliliği yaratan gruplar kromofor, oksokrom ve polarize olabilen gruplardır. Kromofor gruplar genel olarak elektron alan (nükleofil), oksokrom gruplar ise yapısında ortaklaşmamış elektron çiftleri bulunduğundan elektron veren gruplardır. Boyarmaddede renklilikten asıl sorumlu yapılar kromofor gruplardır. Oksokrom gruplar ise renk oluşumunda kromoforların tamamlayıcıları olup aynı zamanda sudaki çözünürlükten ve boyarmaddenin reaktivitesinden de sorumludur. Oksokrom grupların renk üzerine etkisi bunların cinsine, sayısına ve moleküldeki yerine bağlıdır. Şekil 3.1'de Reactive Red 2(RR2) boyar maddesini üzerinde kromofor, oksokrom ve polarize olabilen gövde grubu görülmektedir (Santos vd. 2007).



Şekil 3.1 Reactive Red 2 boyarmaddesi üzerinde kromofor, oksokrom ve polarize olabilen gövde grubu

3.2 Yöntem

Bu çalışmada, Reactive Red 2 (RR2) ve Reactive Blue 4 (RB4) adlı tekstil boyarmaddelerinin giderimi ileri oksidasyon prosesleri (ses ötesi dalgalar (SÖD) yani ultrasound, ozon, katalitik ozonlama, metal katalizörler varlığında ses ötesi dalga uygulaması ve hidrojen peroksit) ve bu proseslerin farklı kombinasyonlar ile birlikte uygulanmasıyla sağlanmıştır. Boyarmaddeleri içeren sentetik atıksuya yukarıda sözü edilen oksidasyon yöntemleri ayrı ayrı ve birlikte uygulanarak, bileşik yöntemlerin boya giderim veriminde artış, tepkime süresinde azalma vb. olumlu etkinlerinin olup olmadığının belirlenmesi amaçlanmaktadır.



Şekil 3.2 Tekli ve bileşik yöntemlerin uygulanması

Tüm deneyler, 100 ml'lik ceketli cam reaktör içinde, 40 ml'lik örnek hacmiyle, RR2 ve RB4'ün 50 mg/L'lik başlangıç derişimindeki sulu çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrollü tüm çalışmalar için soğutmalı sirkülatör kullanılmıştır. Aşağıda her bir yöntem ayrı ayrı belirtilmiştir:

Renk giderim verimi hesabı, absorbans üzerinden yapılmış olup kullanılan formül aşağıdaki gibidir:

$$\text{Renk giderim verimi} : \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

Burada,

A_0 : Başlangıç boyarmadde absorbansı

A: t anındaki boyarmadde absorbansı'dır.

Örnek hesaplamalar EK1'de verilmiştir.

3.2.1 Ses ötesi dalga uygulamaları

Deneysel çalışmalara, ses ötesi dalga (SÖD) uygulamaları ile başlanmıştır. İki reaktif boyarmadde (Reactive Red 2 ve Reactive Blue 4) ile sürekli ve % 50 periyotlu ses ötesi dalga uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar her iki boyar madde için SÖD uygulama türü, sıcaklık, ultrasonik homojenizatör genliği değiştirilerek yapılmıştır. SÖD uygulama türü ve ultrasonik homojenizer genliğindeki değişimler uygulanan ultrasonik güç yoğunluğunu değiştirmiştir. Değişen güç yoğunluğunun boya bozunması üzerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

30 kHz frekansta 100 W gücünde çubuklu (prob tipi) ultrasonik homojenizer kullanılan deneysel çalışmalarda, sıcaklık kontrollü deneyler soğutmalı sirkülatör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrollü ya da kontrolsüz tüm deneylerde reaktör içi sıcaklık sürekli olarak izlenmiş ve sıcaklık ile boya bozunması arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Ses ötesi dalga uygulamalarıyla boya bozundurma deneyleri, ceketli silindirik cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda; 500 ml ve 100 ml hacimli reaktörlerden 500 ml hacimli olan reaktör seçilerek deneylere başlanmıştır. Bu tepkime kabıyla yürütülen deneylerde, 6 saat boyunca saatte bir örnek alınarak,

örneklerin spektrofotometrik absorbans ve pH ölçümleri yapılmıştır. Deney koşulları ve elde edilen sonuçlar her iki boyarmadde için ayrı ayrı verilecektir.

Ses ötesi dalga güç yoğunluğu, ses ötesi dalga üreticinin gücü ve genlik ile doğru orantılı, işlem gören örnek hacmiyle ters orantılıdır. Eğer, ses ötesi dalga üreticinin genliği düşürülmüşse, örneğin genlik %40 ise elde edilen sonuç 0.4 ile çarpılır. Bu hesap yapılırken ses ötesi dalgaların sürekli ya da periyotlu verilmesi hesaba katılmalıdır.

Hesaplamalar aşağıdaki gibi yapılmıştır.

Ses Ötesi Dalga Güç Yoğunluğu:

$$1. P = \frac{W}{V} \times A$$

Burada;

P= Ses ötesi dalga güç yoğunluğu (W/L)

W: ses ötesi dalga üreticinin gücü (Watt)

V: işlem gören hacim (litre)

A: genlik (% olarak)

Eğer, ses ötesi dalgalar sisteme periyotlu veriliyorsa (% 50 periyotlu gibi) ses ötesi dalga üreticinin çalışma süresi dolayısıyla işlem boyunca kullandığı toplam güç değişecektir.

$$2. P = \frac{Wxt}{V} \times A$$

Burada;

P= Ses ötesi dalga güç yoğunluğu (joule/m³)

W: ses ötesi dalga üreticinin gücü (Watt)

V: işlem gören hacim (m³)

t: toplam tepkime süresi (saniye)

A: genlik (% olarak)

Tepkime süresi işlemin sürekli ya da periyotlu olmasına göre değişir.

$$\frac{\text{watt} * \text{saniye}}{m^3} = \frac{\text{joule}}{m^3}$$

3.2.2 Ozon uygulamaları

Ozonlama deneylerinde, 50 mg/L RR2 yada RB4 içeren sentetik atıksuya, 0.4 g/saat kapasiteli ozon üretici yardımıyla cam (frit) gaz dağıtıcı kullanılarak ozon verilmiştir. Ozonlama deneyleri 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiş olup 5 dakika arayla 2 ml'lik örnek alınarak analiz edilmiştir. Söz konusu atıksuların başlangıç pH'ı değiştirilmiş ve ozonlama ile boya giderimi esnasında işletme pH'ının renk giderimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Boya çözeltisinin pH'ını ayarlamak için 0.5 M NaOH ve 0.5 M H₂SO₄ kullanılmıştır.

3.2.3 Ses ötesi dalgalar ile birlikte ozon uygulamaları (SÖD+Ozon)

Ses Ötesi Dalga varlığında ozonlama deneyleri, 50 mg/L başlangıç derişiminde RR2 ve RB4 içeren atıksulara, 30 kHz frekansta ses ötesi dalga ve 0.4 g/saat ozon eş zamanlı olarak verilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrollü çalışmalar için soğutmalı sirkülatör kullanılmıştır. Deneyler, 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiş olup 5 dakika arayla 2 ml'lik örnek alınarak analiz edilmiştir. Söz konusu atıksuların başlangıç pH'ı değiştirilerek boya giderimi sırasında işletme pH'ının renk giderimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Boya çözeltisinin pH'ını ayarlamak için 0.5M NaOH ve 0.5M H₂SO₄ kullanılmıştır. Bu deneyler ile, ses ötesi dalga üretimi sırasında meydana gelen kavitasyon olayının ve radikal üretiminin ozonlama ile birlikte sinerjik etki gösterip göstermediğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, ortam pH'ının ve sıcaklığının renk giderimi üzerinde etkileri belirlenmiştir.

3.2.4 Katalitik ozonlama uygulamaları (Ozon+metal katalizörler)

Homojen katalitik ozonlama deneyleri, 100 ml'lik ceketli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Farklı pH'larda ortama MnSO₄.H₂O, FeSO₄.7H₂O, ZnSO₄.7H₂O, CoSO₄.7H₂O bileşikleri ilave edilerek Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonlarının ozonlama ile

boya giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Söz konusu metal iyonları, literatür taramalarından elde edilen optimum derişimde (0.6 mM) tepkime ortamına ilave edilmiştir(Wu vd.,2008). Ozon, tepkime ortamına 0.4 g/saat kapasiteli ozon üretici ile cam (frit) gaz dağıtıcı ile verilmiştir. Ozonlama deneyleri 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiş olup 5 dakika arayla 2 ml'lik örnek alınarak analiz edilmiştir. Spektrofotometrik analizleri yapılmadan önce örnekler 0.45µm gözenekli filtrelerden geçirilerek sulu çözeltide kalabilecek metal iyonları uzaklaştırılmıştır. Söz konusu atıksuların başlangıç pH'ı değiştirilmiş ve homojen katalitik ozonlama ile boya giderimi esnasında işletme pH'ının boya giderimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Bu amaçla asidik, nötr ve alkali ortamları temsilen deneyler pH 2, pH 7 ve pH 11(RB4 için), pH 12 (RR2 için)'de yapılmıştır.

3.2.5 Ses ötesi dalgalar ile birlikte katalitik ozonlama uygulamalar (SÖD+Ozon+Metal Katalizörler)

Homojen katalitik ozonlama ile birlikte ses ötesi dalgaların uygulandığı deneylerin amacı, farklı pH'larda ortama $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ bileşikleri ilave edilerek Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonlarının, ozon ve ses ötesi dalgaların birlikte uygulanmasının boya giderimi açısından sinerjik bir etki yapıp yapmayacağını incelemektir. Ozon, tepkime ortamına 0.4 g/saat kapasiteli ozon üretici ile cam(frit) gaz dağıtıcı yardımıyla verilmiştir. Çalışmalar sırasında, 30 kHz frekansta 100 W gücünde çubuklu (prob tipi) ultrasonik homojenizer kullanılmıştır. Deney süresi 30 dakika olup 5 dakika arayla 2 ml'lik örnek alınarak analiz edilmiştir. Sulu çözeltide kalabilecek metal iyonlarını uzaklaştırmak için Spektrofotometrik analizlerden önce örnekler 0.45µm gözenekli filtrelerden geçirilmiştir. Sentetik atıksuların başlangıç pH'ı değiştirilerek bu yöntem için işletme pH'ının renk giderim verimine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla asidik, nötr ve alkali ortamları temsilen deneyler pH 2, pH 7 ve pH 11(RB4 için), pH 12 (RR2 için)'de yapılmıştır.

3.2.6 Metal Katalizörler Varlığında Ses Ötesi Dalga Uygulamaları (SÖD+Metal Katalizörler)

50 mg/L RR2 veya RB4 başlangıç derişimine sahip 40 ml hacimli sentetik atıksulara, farklı pH'larda $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ bileşikleri ile 0,6 mM derişimde Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonları ilave edilmiştir. 30 dakika boyunca çubuklu (probe tipi) ultrasonik homojenizer ile 30 kHz frekansta Ses ötesi dalga verilerek boya giderim verimi incelenmiştir. 30 dakikalık işlem süresince 5 dakika arayla 2 ml'lik örnek alınıp 0.45µm gözenekli filtrelerden geçirilerek analiz edilmiştir.

3.2.7 Ses Ötesi Dalgalar ve Hidrojen Peroksit ile Birlikte Katalitik Ozonlama Uygulamaları (SÖD+Hidrojen Peroksit+Ozon+Metal Katalizörler)

50 mg/L RR2 veya RB4 başlangıç derişimine sahip 40 ml hacimli sentetik atıksulara, farklı pH'larda $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ bileşikleri ile 0,6 mM derişimde Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonları ilave edilmiştir. Son olarak, kütlece %30 hidrojen peroksit içeren perhydrol çözeltisi kullanılarak 1000 mg/L hidrojen peroksit ilave edilen çözelti tepkime kabına alınmış, 30 dakika süre ile cam(frit) gaz dağıtıcı yardımıyla 0,4 g/saat ozon ve 30 kHz frekansta SÖD verilmiştir.

Sisteme ilave edilen hidrojen peroksit miktarı, literatür verileri dikkate alınarak tüm deneyler için 1000 mg/L olarak belirlenmiştir (Wu 2008) . 30 dakikalık tepkime süresi boyunca, 5 dakikalık periyotlarla 2 ml'lik örnek alınarak Spektrofotometrik analizleri yapılmıştır. Örnekler analiz edilmeden önce, 0.45µm gözenekli filtrelerden geçirilerek sulu çözeltide kalabilecek metal iyonları uzaklaştırılmıştır.

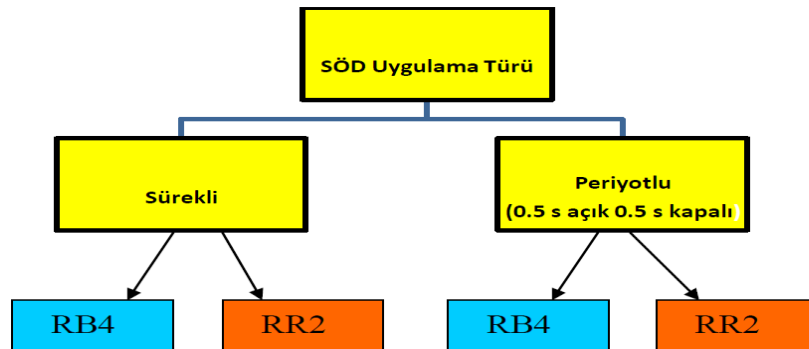
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Ses Ötesi Dalga Uygulamaları

Ses ötesi dalga uygulamaları iki reaktif boyarmadde (RR2 ve RB4) ile sürekli ve % 50 periyotlu olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar her iki boyar madde için ses ötesi dalga uygulama türü ve sıcaklık değiştirilerek yapılmıştır. SÖD uygulama türü ve ultrasonik homojenizer genliğindeki değişimler uygulanan ultrasonik güç yoğunluğunu değiştirmiştir. Farklı güç yoğunluğunun boya bozunması üzerine etkisi de incelenmiştir.

Deneylere başlamadan önce her iki boyar maddenin spektrumu alınarak en yüksek absorbans değerini veren dalga boyları (λ) belirlenmiş (RR2, $\lambda_{max}= 536$ nm; RB4 $\lambda_{max}= 603$ nm) ve kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.

Çalışmalar sırasında, 30 kHz frekansta 100 W gücünde ultrasonik homojenizer kullanılmıştır. Sıcaklık kontrollü deneyler soğutmalı sirkülatör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrollü ya da kontrolsüz tüm deneylerde reaktör içi sıcaklık sürekli olarak izlenmiş ve sıcaklık ile boya bozunması arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Ses ötesi dalga uygulamalarıyla boya bozundurma deneyleri, ceketli silindirik cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Söz konusu reaktörün hacmi 500 ml olup örnek hacmi 400 ml'dir. 6 saat boyunca gerçekleştirilmiş olan çalışmalarda saatte bir örnek alınarak, örneklerin absorbans ve pH ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.1 Ses ötesi dalga uygulama türü

4.1.1 Sürekli ses ötesi dalga uygulamaları

4.1.1.1 Reactive Blue 4 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

50 mg/l başlangıç derişimindeki RB4 boyarmaddesine 30 kHz frekansta sürekli olarak ses ötesi dalga verilerek yapılan çalışmalar sıcaklık kontrollü (banyo set sıcaklığı 10 °C) ve sıcaklık kontrolsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 RB4 için sürekli ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrollü)

SÖD frekansı	30 kHz (100 W)
Genlik	%100
SÖD güç yoğunluğu*	250 W/L(5400x10 ⁶ J/m ³)
Banyo set sıcaklığı	10 °C
Başlangıç derişimi	50 mg/L
Örnek hacmi	400 ml
Başlangıç reaktör içi sıcaklık	19 °C

*Ses ötesi dalga güç yoğunluğu hesabı:

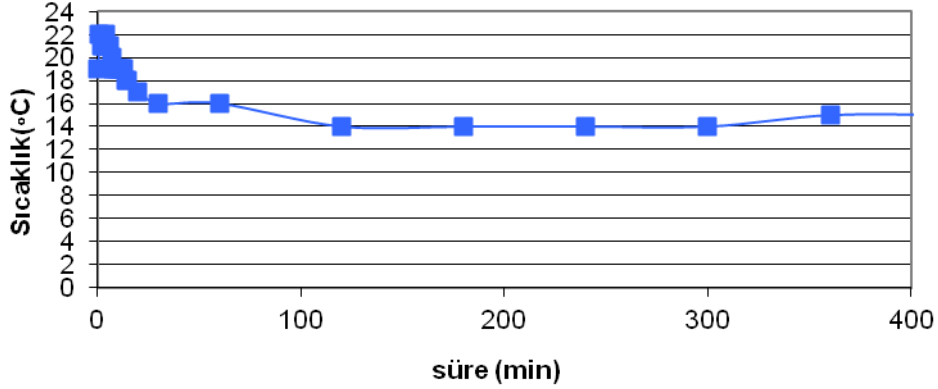
$$P = \frac{W}{V} \times A$$

$$P = \frac{100W}{0,4} \times 1 = 250W / L$$

$$P = \frac{W \times t}{V} \times A$$

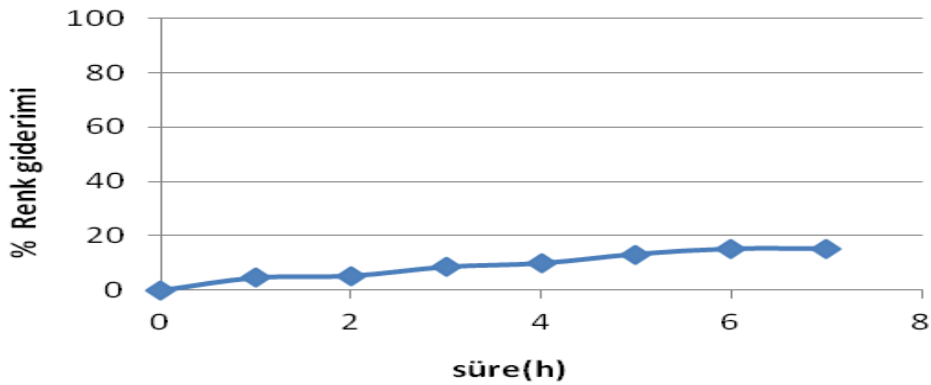
$$P = \frac{100W}{0.0004m^3} \times 6saat \times \frac{3600saniye}{1saat} = 5400 \times 10^6 \text{ j} / m^3 \text{ (400 ml=0,4 L=0,0004 m}^3\text{)}$$

Çalışma esnasında soğutmalı sirkülörün sıcaklığı 10 °C'a ayarlanarak reaktör içi sıcaklık değişimi incelenmiş ve grafiğe geçirilmiştir Buna göre; başlangıçta 19 °C olan reaktör içi sıcaklık ilk 5 dakikada artarak 22 °C'a ulaşmıştır. Tepkimenin 8. dakikasında tekrar başlangıç sıcaklığına geri dönen reaktör içi sıcaklık 7 saat işlem sonrasında 15 °C'a indirilebilmiştir. Bu deneyde reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 RB4'ün sıcaklık kontrollü (banyo set: 10 °C) olarak sürekli SÖD uygulanmasında sıcaklık değişimi

RB4'ün sıcaklık kontrollü olarak, sürekli SÖD ile bozundurulması durumunda, 6 saat sonunda elde edilen renk dönüşümü yaklaşık olarak %15'dir. Deney bu şartlarda bir saat daha deney sürdürülerek 7 saat sonundaki renk giderimine bakılmış ve hiçbir fark olmadığı görülmüştür. Yani, bu bozunma tepkimesi için denge süresi 6 saat olarak belirlenmiştir. Zamanla renk giderimindeki değişim, şekil 4.3'de verilmiştir.



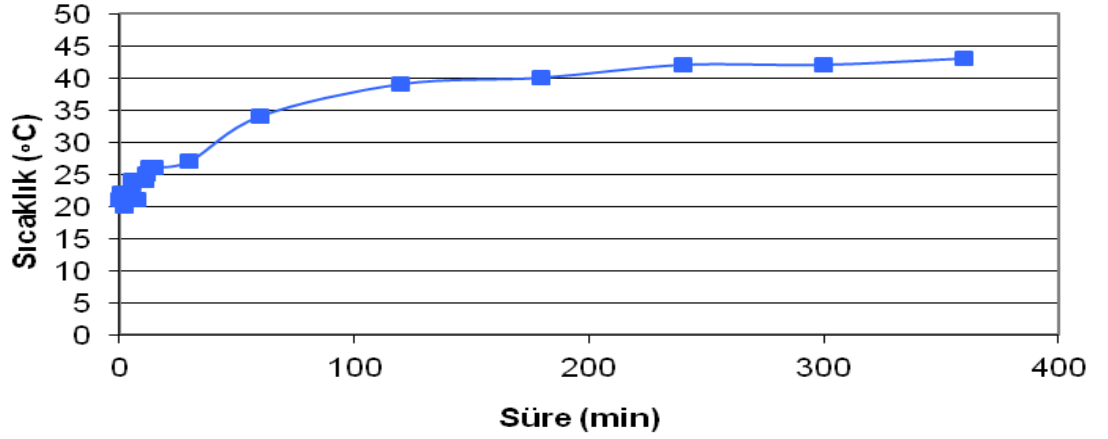
Şekil 4.3 RB4 için sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD ile renk giderimi

Sıcaklık kontrolü yapılmadan gerçekleştirilen çalışmalar için deney koşulları aşağıdaki gibidir:

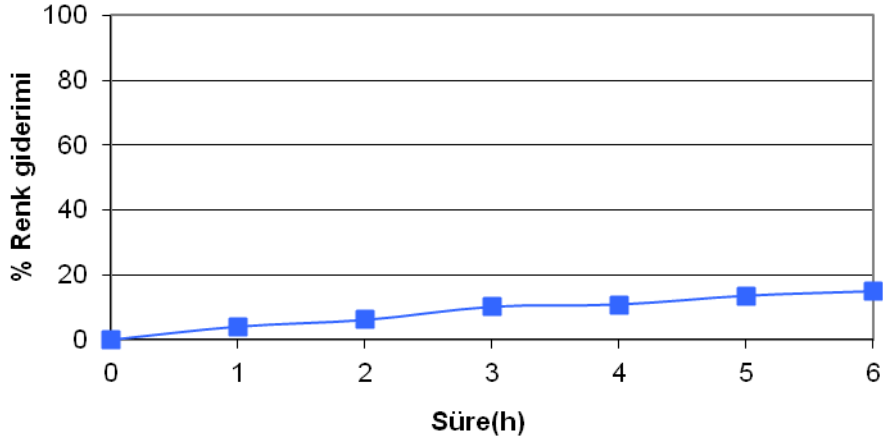
Çizelge 4.2 RB4 için sürekli ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrolsüz)

SÖD frekansı	30 kHz (100 W)
Genlik	% 100
Ultrasonik güç yoğunluğu	250 W/L(5400×10^6 J/m ³)
Başlangıç derişimi	50 mg/L
Örnek hacmi	400 ml
Başlangıç reaktör içi sıcaklık	19 °C

Başlangıçta 19 °C olan reaktör içi sıcaklık 1 saat tepkime sonrası sonunda 34°C'a ulaşmış ve sonraki 5 saatte yaklaşık 10°C artış göstermiştir (Şekil 4.4- 4.5).



Şekil 4.4 RB4'ün sıcaklık kontrolsüz olarak sürekli SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi



Şekil 4.5 RB4 için sıcaklık kontrolsüz olarak sürekli ses ötesi dalgalar ile renk giderim grafiği

RB4 ile sıcaklık kontrolsüz olarak yapılan bu deneyde, 6 saat sonunda renk giderimi sıcaklık kontrollü olarak yapılan deney sonucundan çok farklı değildir (renk giderimi % 14.77). Bu nedenle, RB4 ile yapılan çalışmalarda sıcaklık kontrolü yaparak fazladan enerji harcamanın gerekli olmadığı söylemek mümkündür.

Reactive Blue 4 boyarmaddesine sürekli ses ötesi dalga verilerek gerçekleştirilen bu çalışmalarda başlangıçta 4.30 olan çözelti pH'ı 3.16'a düşmüştür. Bunun nedeni SÖD uygulamalarında hidroksil radikali (HO•), hidrojen radikali (H•), hidroperoksil (HO₂) ve H₂O₂ gibi oksitleyici yapıların oluşması ve bunların ortam pH'ının düşmesine neden olmasından kaynaklanmaktadır (İnce ve Tezcanlı 2004).

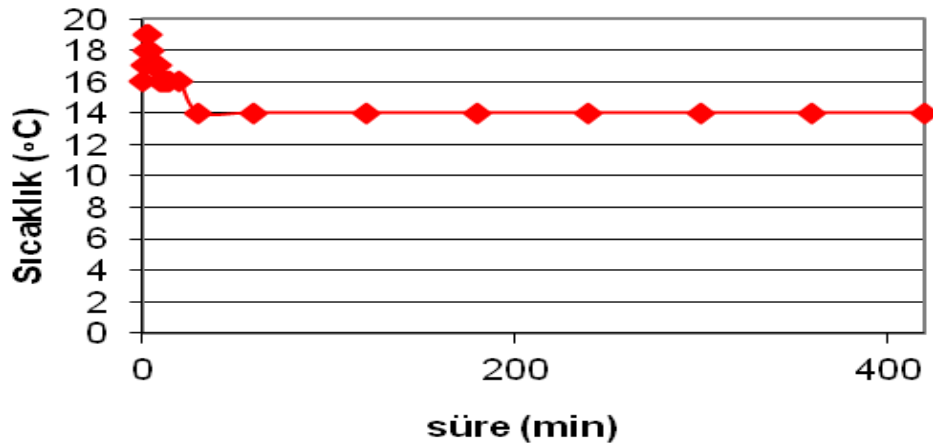
4.1.1.2 Reactive Red 2 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

50 mg/l başlangıç derişimindeki RR2 boyarmaddesine 30 kHz frekansta sürekli olarak ses ötesi dalga verilerek yapılan çalışmalar sıcaklık kontrollü (banyo set sıcaklığı 10 °C) ve sıcaklık kontrolsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları çizelge 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 RR2 için sürekli ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrollü)

SÖD frekansı	30 kHz (100 W)
Genlik	%100
Ultrasonik güç yoğunluğu	250 W/L($5400 \times 10^6 \text{ J/m}^3$)
Banyo set sıcaklığı	10 °C
Başlangıç derişimi	50 mg/L
Örnek hacmi	400 ml
Başlangıç reaktör içi sıcaklık	17 °C

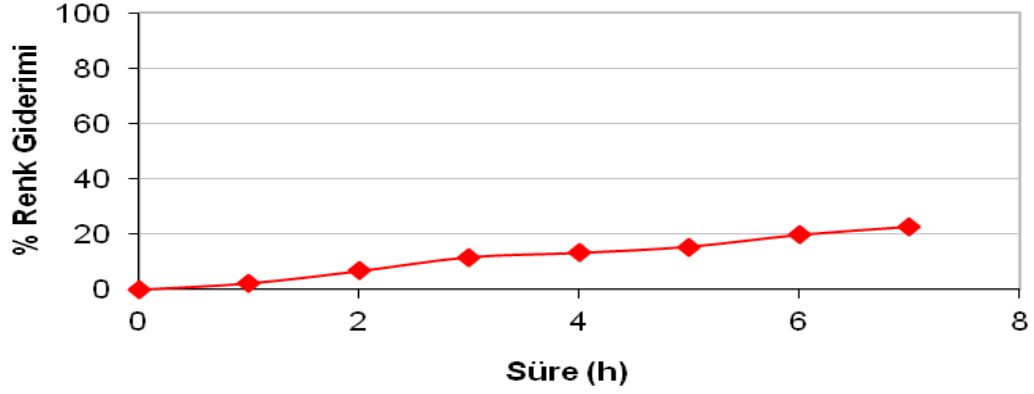
Çalışma esnasında soğutmalı sirkülatorün sıcaklığı 10 °C'a ayarlanarak reaktör içi sıcaklık değişimi incelenmiş ve grafiğe geçirilmiştir Buna göre; başlangıçta 17 °C olan reaktör içi sıcaklık ilk 10 dakika sonrasında 16 °C'a düşmüştür. Tepkimenin 1. saatinde 14 °C'a düşen reaktör içi sıcaklık sonraki 6 saat işlem boyunca sabit kalmıştır. RR2'nin sıcaklık kontrollü (banyo set sıcaklığı 10 °C) olarak sürekli SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 RR2'in sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi

RR2'nin sıcaklık kontrollü olarak bozundurulması durumunda 6 saat sonundaki renk giderim verimi yaklaşık olarak % 20'dir. Deney bu koşullar altında 1 saat daha sürdürüldüğünde renk giderim verimi yaklaşık olarak %22'e ulaşmıştır. Bu nedenle,

RR2'nin SÖD ile bozundurulmasında tepkime süresi de 6 saat olarak belirlenmiştir. RR2 için renk giderim veriminin zamanla değişimi şekil 4.7'de verilmiştir.

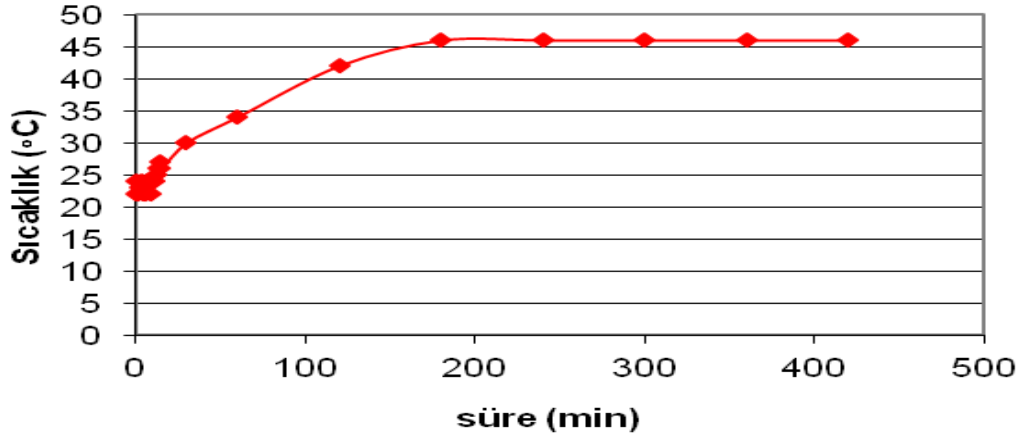


Şekil 4.7 RR2 için sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD ile renk giderimi

Sıcaklık kontrolü yapılmadan gerçekleştirilen çalışmalar için deney koşulları çizelge 4.4'deki gibidir.

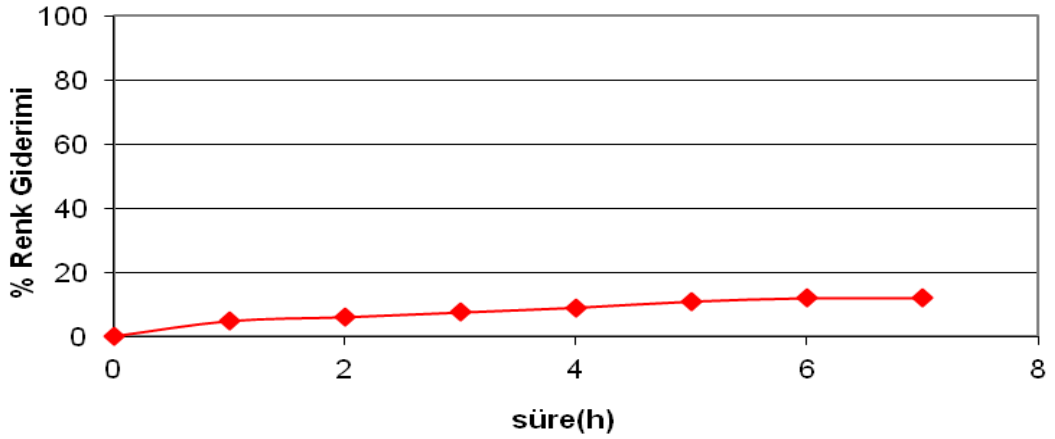
Çizelge 4.4 RR2 için sürekli ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrolsüz)

SÖD frekansı	30 kHz (100 W)
Genlik	% 100
Ultrasonik güç yoğunluğu	250 W/L(5400 x10 ⁶ J/m ³)
Başlangıç derişimi	50 mg/L
Örnek hacmi	400 ml
Başlangıç reaktör içi sıcaklık	22 °C



Şekil 4.8 RR2'nin sıcaklık kontrolsüz olarak sürekli SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi

Başlangıçta 22 °C olan reaktör içi sıcaklık 1 saat tepkime sonrası sonunda 34°C' a ulaşmış ve sonraki 6 saatte yaklaşık 12°C daha artış göstermiştir. SÖD uygulamalarının neden olduğu radikal üretimi 5.20 olan başlangıç sentetik atıksu pH'ının 4.85'e düşmesine neden olmuştur. RR2 için elde edilen bulgular şekil 4.8'te verilmiştir.



Şekil 4.9 RR2 için sıcaklık kontrolsüz olarak sürekli SÖD ile renk giderimi

RR2'nin sıcaklık kontrolsüz olarak bozundurulması deneyinde 7 saat sonundaki renk giderim verimi yaklaşık olarak % 12'dir. Sıcaklık kontrollü deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında sıcaklık artışının bu boya için renk giderimini olumsuz yönde etkilediği söylenebilir.

4.1.2 Periyotlu ses ötesi dalga uygulamaları

4.1.2.1 Reactive Blue 4 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

50 mg/l başlangıç derişimindeki RB4 boyarmaddesine 30 kHz frekansta %50 periyotlu (0.5 s açık, 0.5 s kapalı) SÖD verilerek yapılan çalışmalar sıcaklık kontrollü (banyo set sıcaklığı 10 °C) ve sıcaklık kontrolsüz olarak gerçekleştirilmiştir.

*Periyotlu uygulamalarda SÖD güç yoğunluğu hesabı:

$$P = \frac{W}{V} \times A$$

$$P = \frac{100W}{0,4} \times 1 = 250W / L$$

$$P = \frac{W \times t}{V} \times A$$

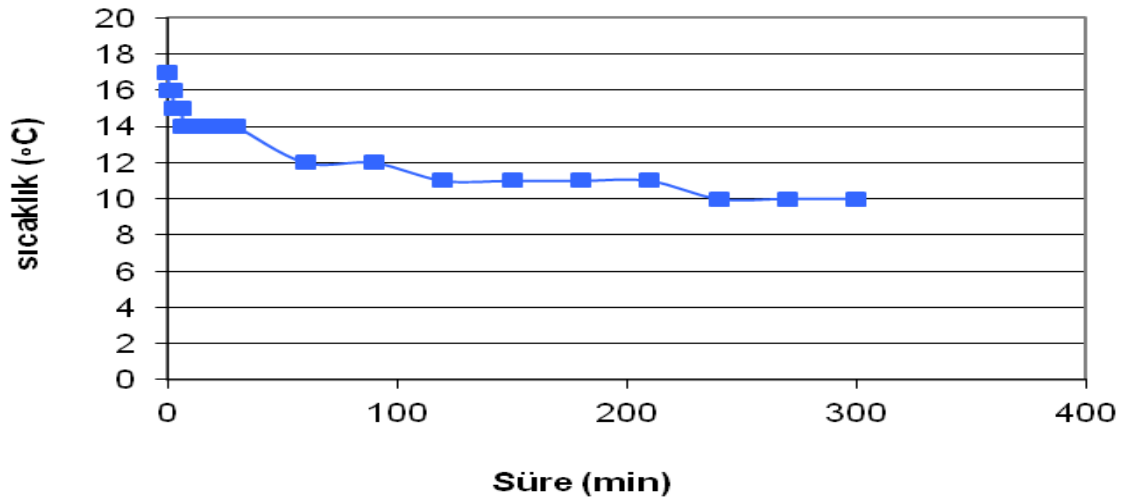
$$P = \frac{100W}{0.0004m^3} \times 6saat \times \frac{3600saniye}{1saat} \times \frac{0.5saniye}{1saniye} = 2700 \times 10^6 j / m^3$$

(400 ml=0,4 L=0,0004 m³), (1 Joule = 1 Watt · 1 Saniye = 1 W · 1 s)

Çalışmalara banyo set sıcaklığının 10 °C'ye ayarlandığı sıcaklık kontrollü deneylerle ile başlanmış olup deney koşulları çizelge 4.5, şekil 4.10'daki gibidir.

Çizelge 4.5 RB4 için periyotlu ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrollü)

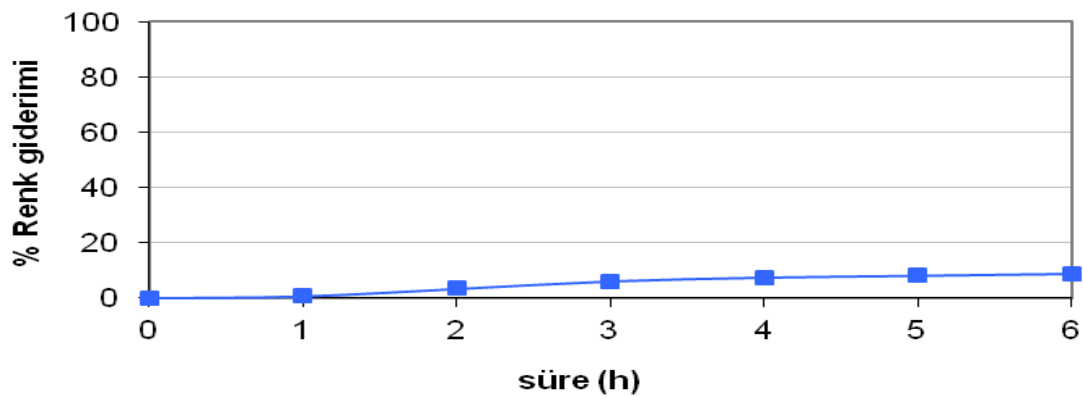
SÖD frekansı	30 kHz (100 W)
Genlik	%100
SÖD güç yoğunluğu*	250 W/L(2700x10 ⁶ J/m ³)
Banyo set sıcaklığı	10 °C
Başlangıç derişimi	50 mg/L
Örnek hacmi	400 ml
Başlangıç reaktör içi sıcaklık	17 °C



Şekil 4.10 RB4'ün sıcaklık kontrollü olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi

Başlangıç reaktör içi sıcaklığın 17 °C ve soğutmalı sirkülatörün sıcaklığı 10 °C olduğu deneyde, reaktör içi sıcaklık 1. saat sonunda 12 °C'a düşmüş olup 4. Saat sonunda 10 °C'a düşerek sabit kalmıştır.

RB4'ün sıcaklık kontrollü olarak 6 saat % 50 periyotlu ses ötesi dalgalara maruz bırakılmasıyla % 8,84 renk giderimi elde edilmiştir. Deney sonuçları şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11 RB4'ün sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi

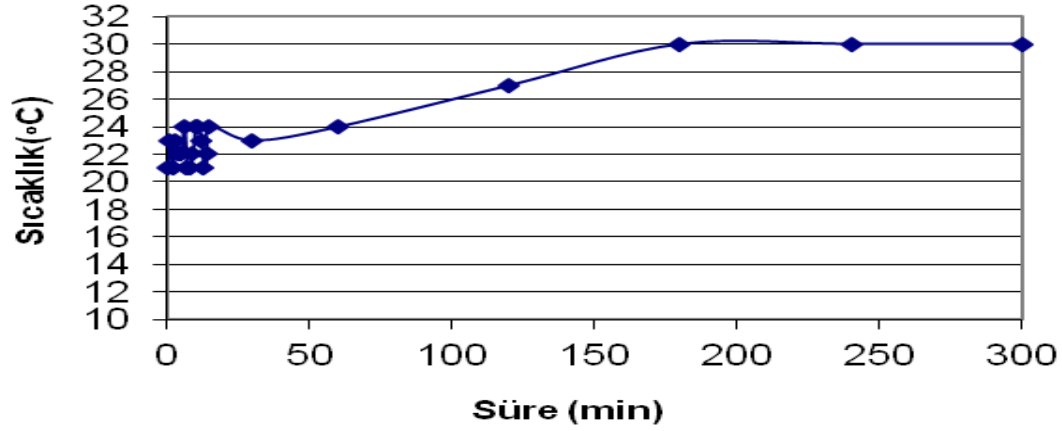
Renk giderim verimi, aynı deney koşullarında sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD uygulamalarıyla %15 iken periyotlu uygulamada yaklaşık % 9'a düşmüştür. Renk

giderim verimindeki bu azalmanın SÖD güç yoğunluğundaki azalmaya bağlı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.6 RB4 için periyotlu ses ötesi dalga uygulamalarıyla renk giderimi (sıcaklık kontrolsüz)

SÖD frekansı	30 kHz (100 W)
Genlik	% 100
SÖD güç yoğunluğu*	250 W/L(2700×10^6 J/m ³)
Başlangıç derişimi	50 mg/L
Örnek hacmi	400 ml
Başlangıç reaktör içi sıcaklık	21°C

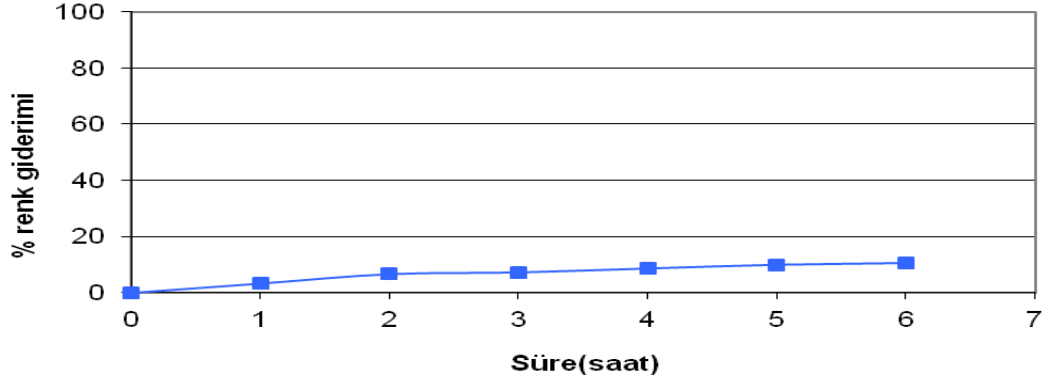
Yukarıda belirtilen koşullarda, sıcaklık kontrolü yapılmadan gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları şekil 4.12 ve 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.12 RB4 için sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD ile renk giderimi

Şekil 4.12'de görüldüğü üzere, başlangıçta 21 °C olan reaktör içi sıcaklık 6 saat sonunda 30 °C'a yükselmiştir.

RB4 % 50 periyotlu



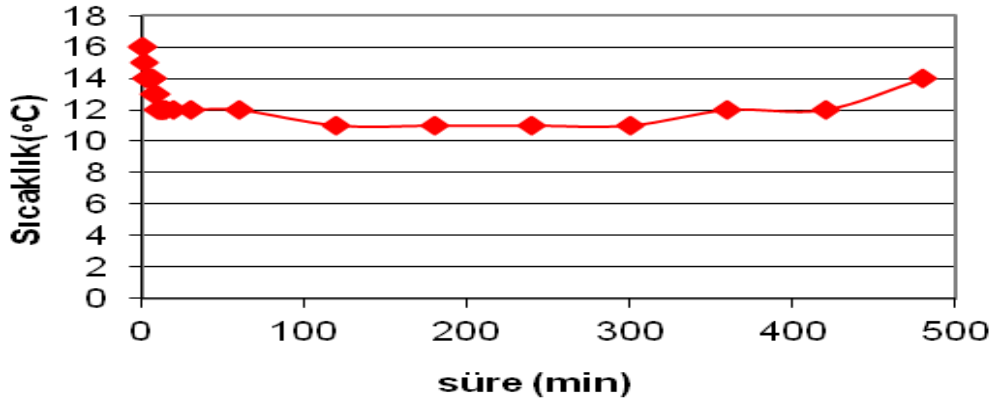
Şekil 4.13 RB4 için sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD ile renk giderimi

Renk giderim verimi, aynı deney koşullarında sıcaklık kontrolsüz olarak sürekli SÖD uygulamalarıyla %14.77 iken periyotlu (0.5 s açık, 0.5 s kapalı) uygulamada yaklaşık % 10'a düşmüştür. Benzer durum sıcaklık kontrollü deney sonuçlarında da gözlemlenmiştir. Sürekli SÖD uygulamalarda $5400 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ olan SÖD güç yoğunluğunun, periyodik olarak SÖD uygulandığında yarısına ($2700 \times 10^6 \text{ J/m}^3$) düşmüş olmasının renk giderim verimini düşürdüğünü söylemek mümkündür.

4.1.2.2 Reactive Red 2 boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

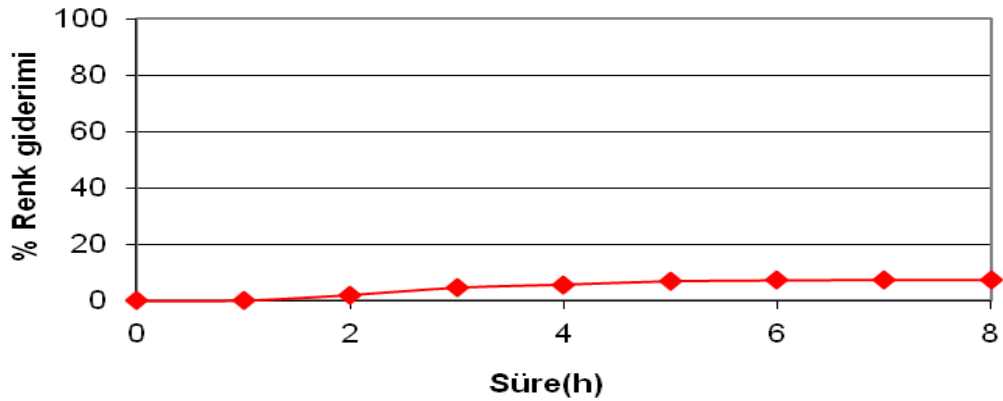
50 mg/l başlangıç derişimindeki RR2 boyarmaddesine 30 kHz frekansta %50 periyotlu (0.5 s açık, 0.5 s kapalı) SÖD verilerek yapılan çalışmalar sıcaklık kontrollü (banyo set sıcaklığı 10 °C) ve sıcaklık kontrolsüz olarak gerçekleştirilmiştir.

Banyo set sıcaklığının 10 °C'ye ayarlandığı sıcaklık kontrollü çalışmanın sonuçları Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.14 RR2 için sıcaklık kontrollü olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD uygulanmasında reaktör içi sıcaklık değişimi

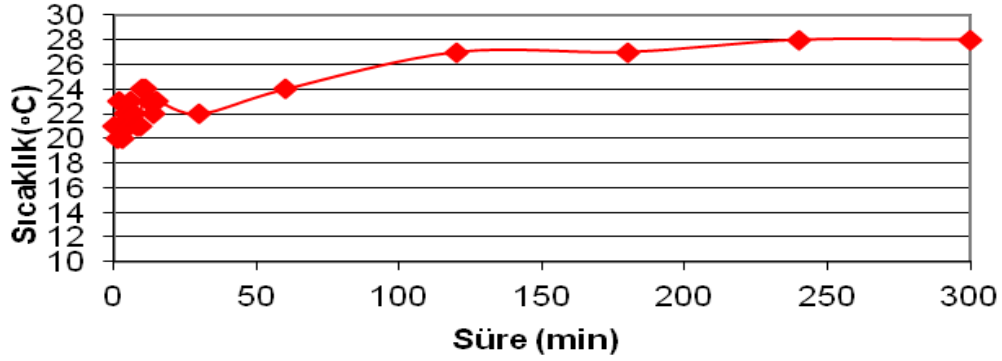
Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, başlangıçta 16°C olan reaktör içi sıcaklık 1. saatin sonunda 12°C'a düşürülebilmiş ancak deney 7. saatte 14 °C'a çıkmıştır.



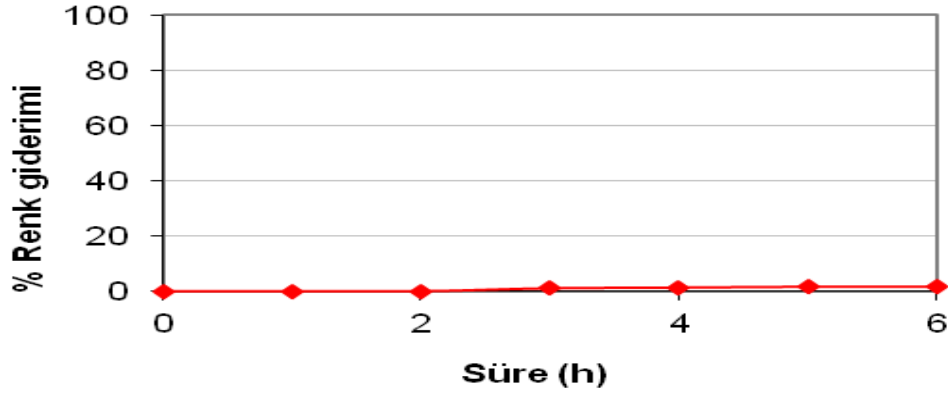
Şekil 4.15 RR2 için sıcaklık kontrollü olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD ile renk giderimi

Şekil 4.15'de görüldüğü üzere 6 saat sonunda renk giderim verimi % 7.23 'dir. Aynı koşullar altında, sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD uygulamalarında elde edilen renk giderim verimi ise %20'idi. Periyotlu SÖD uygulamasının 7. ve 8. saatleri sonunda renk giderim verimleri aynı (% 7.38) olup tepkime sürenin uzatılmasının renk giderim verimi üzerinde olumlu bir etki yapmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, periyotlu SÖD uygulamasının RB4 boyasında da görüldüğü gibi renk gideriminde oldukça yetersiz kaldığı görülmektedir.

50 mg/L başlangıç derişimindeki RR2 çözeltilisine, sıcaklık kontrolsüz ortamda periyotlu SÖD uygulamasının sonuçları Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.



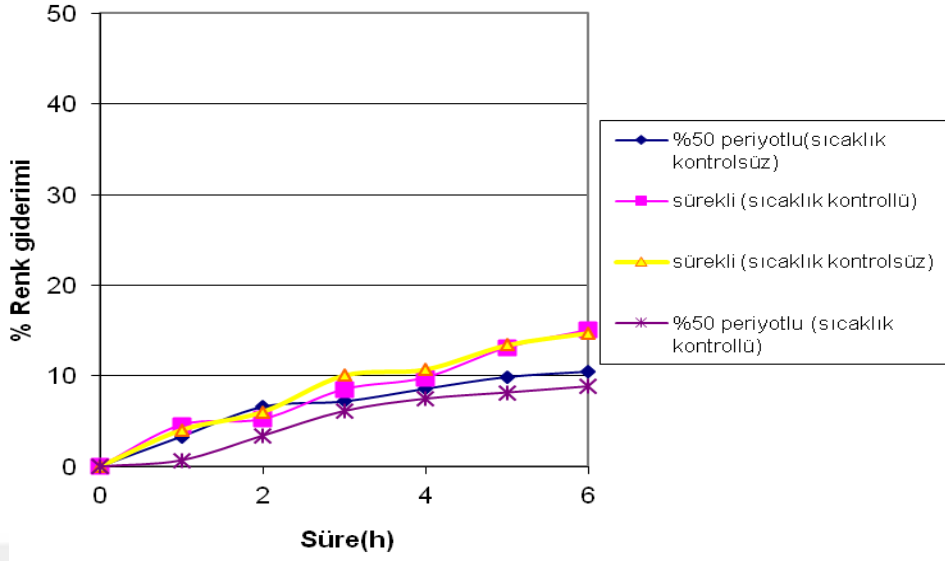
Şekil 4.16 RR2 için sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD uygulamasında reaktör içi sıcaklık değişimi



Şekil 4.17 RR2 için sıcaklık kontrolsüz olarak periyotlu (0,5 s açık 0.5 s kapalı) SÖD ile renk giderimi

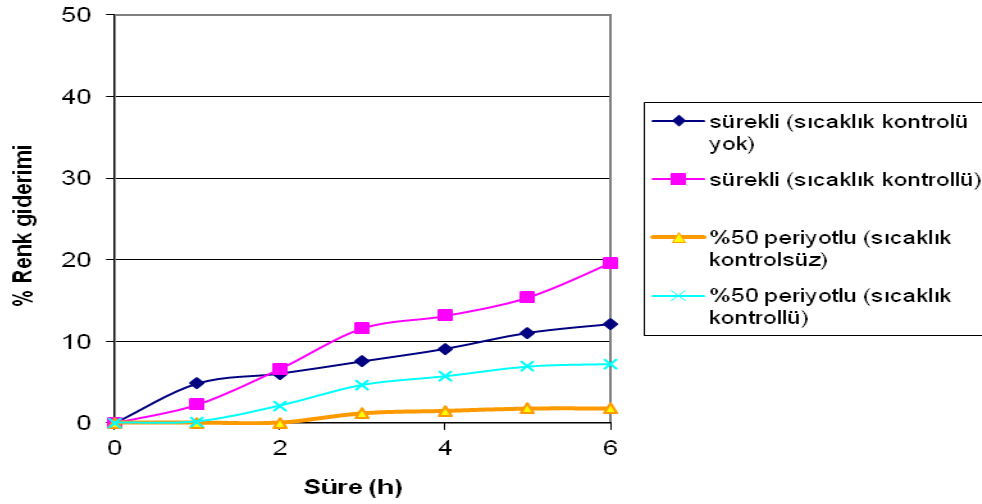
Şekil 4.17’den de görülebileceği gibi RR2’ye sıcaklık kontrolsüz ortamda periyotlu SÖD uygulaması ile elde edilen renk giderim verimi oldukça düşüktür (%1.78). Aynı koşullarda sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD uygulamasında elde edilen renk giderim verimi %12’idi.

Yukarıda belirtilen tüm SÖD uygulamalarının toplu gösterimi Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.18 RB4 için ses ötesi dalgalar ile % renk giderim grafiği

RB4 boyarmaddesi için en iyi renk giderim verimine (% 15) sürekli SÖD uygulamalarıyla ulaşılmış olup, sıcaklık kontrolü yapmanın olumlu bir etkisi gözlenmemiştir. RB4'e 6 saat % 50 periyotlu SÖD uygulanmasıyla %8 (sıcaklık kontrollü) ve % 10 (sıcaklık kontrolsüz) renk giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.19 RR2 için ses ötesi dalgalar ile % renk giderim grafiği

RR2 boyarmaddesi için en iyi renk giderim verimine (% 20) sürekli SÖD uygulamalarıyla ulaşılmış olup, sıcaklık kontrolü yapılmadığında renk giderim verimi %12'ye düşmüştür.

Her iki boyarmadde ile yapılan çalışmalara bakıldığında, SÖD güç yoğunluğundaki azalmaya bağlı olarak, periyotlu SÖD uygulamalarıyla (sıcaklık kontrollü olsun ya da olmasın), sürekli SÖD uygulamalarına göre daha düşük renk giderim verimlerine ulaşılmıştır. Ayrıca, RB4 boyarmaddesi için renk giderim verimi açısından sıcaklık kontrolünün gerekli olmadığı hatta periyotlu uygulamaların yapıldığı sıcaklık kontrolsüz deneylerde (renk giderim verimi % 10), sıcaklık kontrollü uygulamalardan (renk giderim verimi %8) daha iyi sonuç alındığı görülmektedir. Buna karşın, RR2 için sıcaklık kontrolü uygulamaları için tam tersi bir durum geçerlidir. Nitekim, şekil 4.19'da görüldüğü üzere, RR2 boyarmaddesine sıcaklık kontrollü olarak sürekli SÖD uygulamalarında % 20 renk giderimi elde edilirken sıcaklık kontrolü yapılmadığında renk giderim verimi %12'ye düşmüştür. Benzer durum RR2 için periyodik SÖD uygulamalarında da görülmüş olup, sıcaklık kontrolü yapıldığında % 7 renk giderim verimine ulaşılırken sıcak kontrolü yapılmadığında % 2 renk giderim verimi elde edilebilmiştir. Yani, RR2 boyarmaddesi için sıcaklık kontrolü yapılması renk giderim verimini arttırmaktadır.

Buraya kadar yapılan deneyler sonucunda, elde edilen renk giderim verimlerinin oldukça az olduğu görülmüştür. İşlem gören örnek hacmini azaltarak SÖD güç yoğunluğunu arttırabilmek için reaktör değişikliğine gidilmiş ve 100 ml hacimli reaktör ile çalışmalara devam edilmiştir. Aynı ultrasonik homojenizer ile 40 ml örnek hacmiyle yapılacak olan çalışmalar için, homojenizerin gücünde ve genlikte herhangi bir değişiklik olmadan örnek hacminin 10 kat azaltılması güç yoğunluğunu 10 kat arttırmaktadır ($P = W.A/V$). Ancak, tepkime süresi dikkate alınarak yapılan ve aşağıda belirtilmiş SÖD güç yoğunluğu hesabı dikkatle incelendiğinde tepkime süresinin 6 saatten 0.5 saate düşmesi sürekli SÖD uygulamalarında $5400 \times 10^6 \text{ j/m}^3$ olan SÖD güç yoğunluğunun $4500 \times 10^6 \text{ j/m}^3$ e düşmesine neden olmuştur. Bu değer, periyotlu SÖD uygulamalarında $2700 \times 10^6 \text{ j/m}^3$ olan SÖD güç yoğunluğu değerinin çok üzerindedir. Ayrıca, yapılan literatür taramalarında, bileşik veya tekil ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) karşılaştırılmalı olarak incelendiği araştırmalarda tepkime süresinin genelde 30 dakika olarak belirlendiği görülmüştür (Kusvuran vd. 2005, Martins vd. 2006, Cuiping vd. 2011). Bu nedenlerle, tepkime süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Burada bir diğer amaç ise, işlem gören sentetik atıksu hacmini azaltarak daha kısa tepkime

süresinde diğer tekil ileri oksidasyon yöntemlerinin renk giderimi üzerine etkilerini incelemek ve bileşik uygulamalara geçmektir.

SÖD güç yoğunluğu hesabı:

$$P = \frac{W}{V} \times A$$

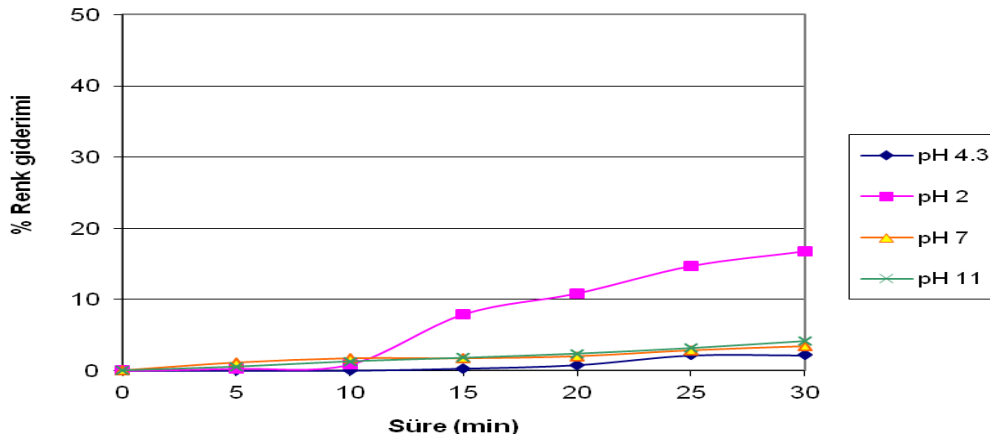
$$P = \frac{100W}{0,04} \times 1 = 2500W / L$$

$$P = \frac{W \times t}{V} \times A$$

$$P = \frac{100W}{0.00004m^3} \times 0.5saat \times \frac{3600saniye}{1saat} = 4500 \times 10^6 \text{ j/m}^3$$

(40 ml=0,04 L=0,00004 m³), (1 Joule = 1 Watt · 1 Saniye = 1 W · 1 s)

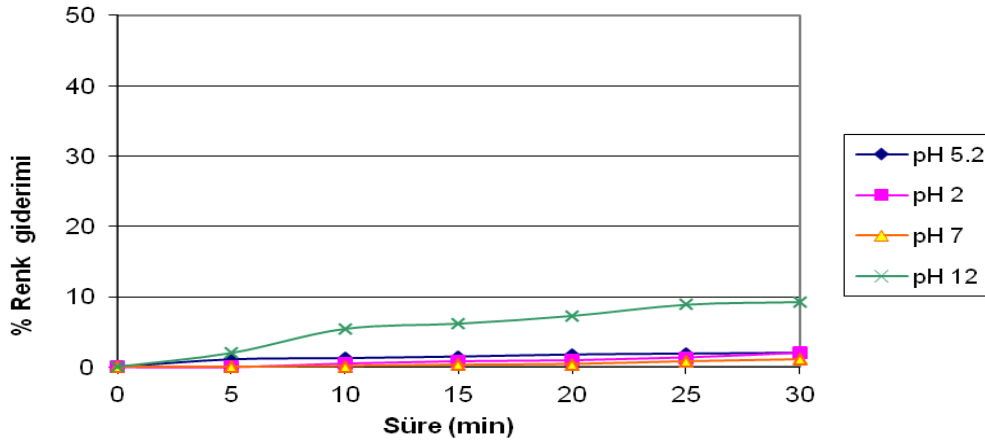
Bu nedenle, 30 kHz frekanslı ultrasonik homojenizatör ve 100 ml hacimli tepkime kabı kullanılarak 50 mg/L derişimli 40 ml hacimli RB4 çözeltisi 30 dakika süreyle ses ötesi dalgalara tabi tutulmuştur. Ayrıca, SÖD uygulamalarına pH'ın etkisini de gözlemleyebilmek için sentetik atıksuyun orijinal pH'ında, pH 2'de, pH7'de ve pH 11 de deneyler gerçekleştirilmiş bulgular şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20 RB4 için ses ötesi dalgalar ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RB4, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrolü yok)

Önceki çalışmalarda (50 mg/L RB4, tepkime süresi 6 saat, örnek hacmi 400 ml, sıcaklık kontrolü yok), RB4 için SÖD uygulamasında elde edilen renk giderimi %15 iken, her saat başı alınan örnekler için renk giderim verimlerine bakılmış ve aynı koşullarda 1 saat sonunda elde edilen renk giderim veriminin %4 olduğu görülmüştür. 50 mg/L başlangıç derişimindeki 40 ml hacminde RB4 çözeltisine 30 dakika SÖD uygulamasıyla elde edilen renk giderim verimi ise % 3'tür. Tepkime süresi ve örnek hacminin azaltıldığı koşullarda renk giderim verimi üzerine pH etkisi incelenmiş ve RB4 için en iyi verimin pH 2'de %17 olduğu görülmüştür. SÖD uygulamalarında asidik koşullarda renk giderim veriminin daha iyi olduğuna literatür taramalarında da görülmektedir (İnce ve Tezcanlı 2004). Bu deney setinde yalnızca sentetik atıksu çözeltisinin pH'ında değişiklik yapılarak elde edilen diğer renk giderim verimleri ise; pH 7'de %4 ve pH 11'de % 5'dir.

Aynı çalışmalar RR2 boyarmaddesi için de yapılmış olup sonuçlar şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21 RR2 için ses ötesi dalgalar ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RR2 ,tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, banyo set 10 °C)

50 mg/L başlangıç derişimindeki 400 ml hacminde RR2 çözeltisine sıcaklık kontrollü olarak ses ötesi dalgalar verildiğinde, 6 saat sonunda elde edilen renk giderimi % 20 iken, her saat başı alınan örnekler için renk giderim verimlerine bakılmış ve aynı koşullarda 1 saat sonunda elde edilen renk giderim veriminin % 2.27 olduğu görülmüştür. 50 mg/L başlangıç derişimindeki 40 ml hacminde RR2 çözeltisine 30

dakika SÖD uygulamasıyla elde edilen renk giderim verimi ise % 3'tür. 50 mg/L RR2 için 40 ml örnek hacminde gerçekleştirilen deneylerde yalnızca sentetik atıksu pH'ında değişiklik yapılarak ses ötesi dalgalar ile renk giderimine pH etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre; 30 dakikalık tepkime süresi sonunda orijinal pH değerinde (pH 5.2) % 3, pH 2'de %2, pH 7'de % 1, pH 12'de % 10 renk giderimi elde edilmiştir. Yani, RR2 boyar maddesi için alkali şartlarda (pH12) en iyi renk giderim verimine ulaşılmıştır. Benzer koşullarda RB4 boyarmaddesi için ise en iyi renk giderim verimine ise asidik koşullarda (pH 2) ulaşılmıştır.

Renk giderim verimleri açısından, her iki boyarmaddenin farklı ortam koşullarında (asidik-bazik) iyi sonuçlar vermesi boya moleküllerinin büyüklüğü ve azo bağlarındaki ornatıkların (substituents) tipi ile konumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (İnce ve Tezcanlı 2004). İnce ve Tezcanlı (2004) tarafından gerçekleştirilen, azo boyaların SÖD ile bozunmasında pH ve molekül yapısının etkisini inceledikleri çalışmada ayrıca, boyaların benzer koşullarda renk giderimleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmaya göre, basit yapıdaki, düşük molekül ağırlıklı ve azo bağlarında bir orto- substituent (hidroksil) bulunan boyaların daha karmaşık yapıdaki, daha yüksek molekül ağırlıklı ve azo bağlarında OH grubu haricinde ilave o-substituent (ornatık) bulunan boyalardan daha hızlı bozunduğunun gözlemlendiği sonucu verilmiştir.

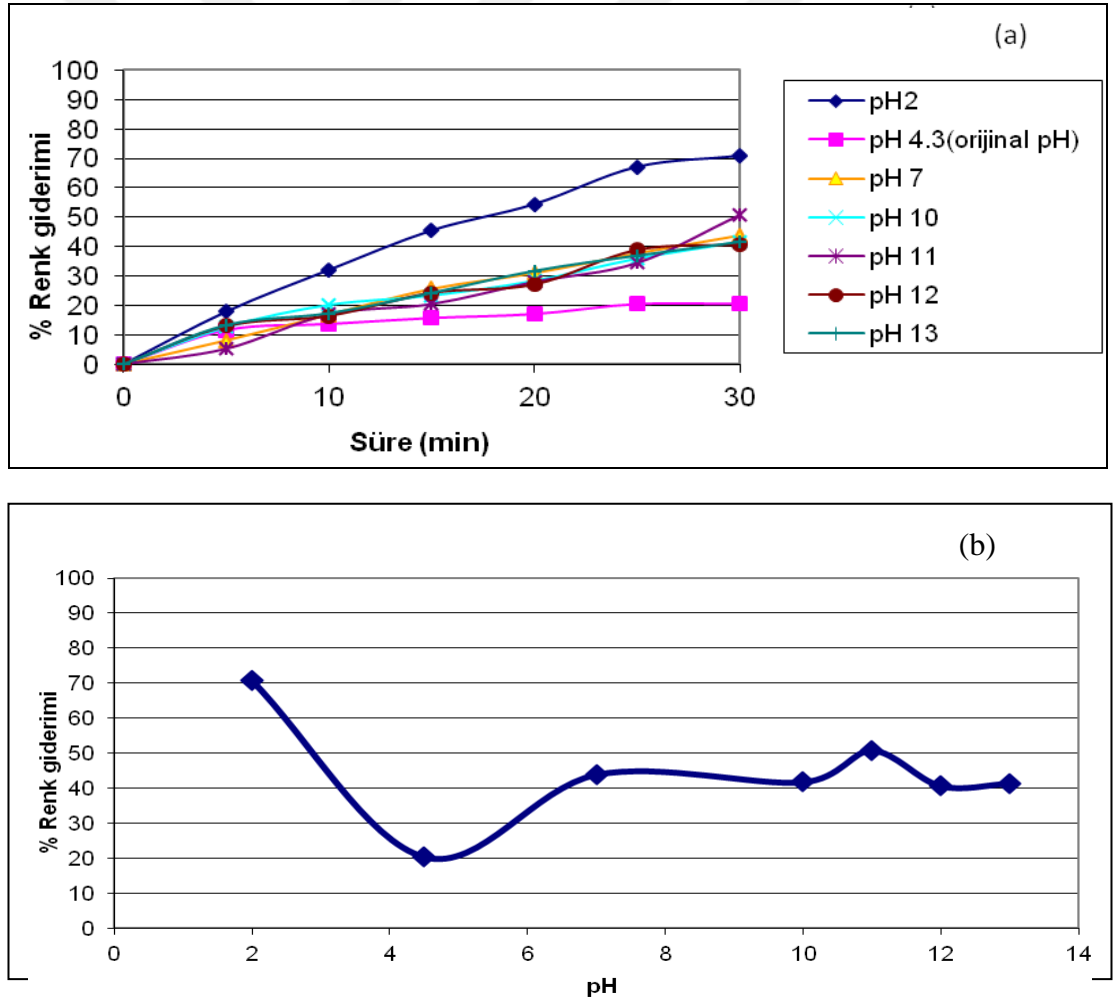
4.2 Ozonlama Uygulamaları

Ozonlama deneyleri, 100 ml'lik ceketli cam silindirik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ozon, tepkime ortamına 0.4 g/h kapasiteli ozon üretici ve cam(frit) gaz dağıtıcı ile verilmiştir. Sıcaklık kontrollü çalışmalar için soğutmalı sirkülator kullanılmıştır. C.I. Reactive Red 2(RR2) ve C.I. Reactive Blue 4(RB4) adlı boyarmaddeler ile 50 mg/L başlangıç derişimine sahip sentetik atıksular hazırlanmıştır. Tepkime kabında işlem gören örnek hacmi 40 mL'dir. Ozonlama deneyleri 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiş olup 5 dakika arayla 2 mL'lik örnek alınarak analiz edilmiştir. Söz konusu atıksuların başlangıç pH'ı değiştirilmiş ve ozonlama ile boya giderimi esnasında işletme pH'ının renk giderimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Boya çözeltilisinin pH'ını ayarlamak için 0.5 M NaOH ve 0.5 M H₂SO₄ kullanılmıştır.

4.2.1 Reactive Blue 4 (RB4) boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

Başlangıç RB4 derişimi 50 mg/L olan sentetik atıksu çözeltisiyle gerçekleştirilen ozonlama deneyleri önceki bölümde elde edilen bulgular ışığında sıcaklık kontrolsüz olarak yapılmıştır. Deneylere öncelikle, orijinal pH değerinde (pH 4.3) başlanmış ve 30 dakika sonrasında % 20 renk giderimi elde edilebilmiştir. Ozonlama ile renk gideriminde pH'ın etkisini belirlemek için, çözeltinin başlangıç pH'ı 2, 7, 10, 11, 12 ve 13'e ayarlanmış ve elde edilen veriler orijinal pH değerinde elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır.

Deney sonuçları şekil 4.22.a, b'de verilmiştir.



Şekil 4.22. a RB4 boyarmaddesinin farklı pH değerlerinde ozonlama ile renk gideriminin zamanla değişimi b. RB4 için ozonlama ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RB4, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrolü yok)

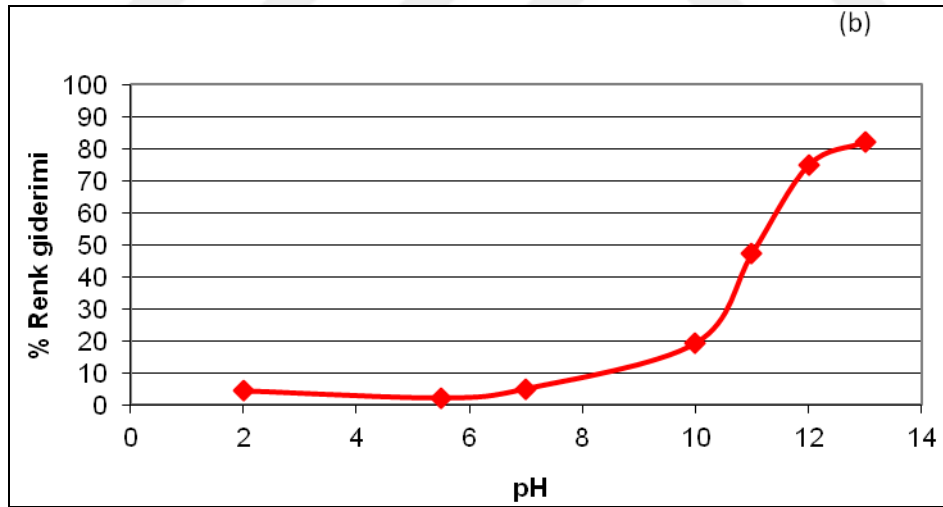
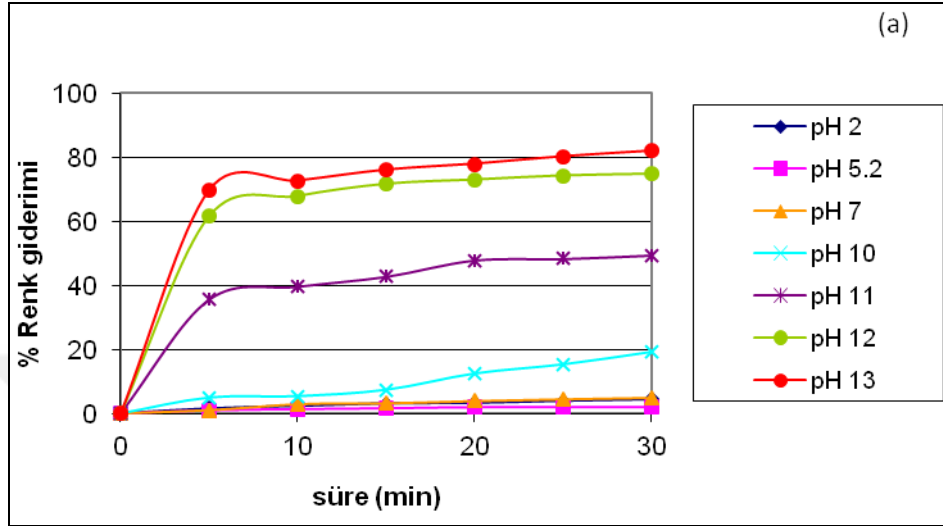
Şekil 4.13. a, b'ye göre, pH 2'de %71, orijinal pH değeri olan pH 4.3'de % 20, pH 7'de %44, pH 10'da %42, pH 11'de %51, pH 12'de %41 ve pH 13'de % 41 renk giderimi elde edilmiştir.

Ozonlama ile renk gideriminde, pH 2 ve altında direkt ozon etkisi (moleküler ozon) görülür. Düşük pH'larda ozon belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerle elektrofilik, nükleofilik ya da dipolar katılma gibi seçici reaksiyonlar verir. Bu durumda, renk giderimi açısından iyi sonuçlar alınması ozon miktarına bağlıdır. Alkali şartlarda ise (pH >7) dolaylı ozon etkisi görülür; buna yüksek pH'larda ozonun daha hızlı bozunması ve baskın olarak hidroksil radikalleri oluşturması neden olur. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan dolaylı reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır (Cuibing vd., 2011). Ancak, RB4 için renk gideriminde ozon debisi düşük olmasına rağmen (0.4 g/h), asidik şartlarda renk giderim veriminin yüksek oluşunun boya yapısıyla alakalı olduğu düşünülmektedir. Şöyle ki, alkali şartlarda bu boyanın bozunması esnasında ortaya çıkan CO_3^{2-} , HCO_3^- gibi serbest radikal tüketiciler (radical scavengers), ozonlama ile renk gideriminde önemli role sahip $\text{HO}\cdot$ radikal derişimini azaltmaktadır. Benzer bir durum, Cuibing ve arkadaşları (2011) tarafından gerçekleştirilen rhodamine B adlı boyarmaddenin ozonlama ile renk gideriminin incelendiği çalışmada da görülmüştür. Söz konusu çalışmada, pH değeri 2'den 10'a çıktığında renk giderim verimi %85.64'ten % 77.73'e düşmüştür.

4.2.2 Reactive Red 2 (RR2) boyarmaddesi ile yapılan çalışmalar

50 mg/L başlangıç RR2 derişiminde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri bölüm 4.1'de elde edilen bulgular ışığında sıcaklık kontrollü olarak yapılmıştır. pH 11- pH 13 arasında ozonlama uygulamalarında %50 – %82 arasında, pH 2- pH 10 aralığında ki uygulamalarda ise % 2-18 arasında renk giderimi elde edilmiştir. RR2 boyarmaddesi için sadece ozonlama ile en iyi renk giderim verimine (%81), pH 13 (= pH 12)'te ulaşılmıştır. Orijinal pH değerinde nerdeyse hiç giderim olmamıştır. Düşük pH değerlerinde renk gideriminin çok az olması ve pH artıkça renk gideriminin artmasından yola çıkarak direkt ozon etkisinin çok az olduğu ve radikal üretimine bağlı olarak boya

gideriminin gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Elde edilen deney sonuçları, şekil 4.23. a, b’de verilmiştir.



4.14 (b)

Şekil 4.23. a.RR2 boyarmaddesinin farklı pH değerlerinde ozonlama ile renk gideriminin zamanla değişimi b. RR2 için ozonlama ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RR2, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrollü)

Şekil 4.23. a, b’ye göre, pH 2’de % 4.28, orijinal pH değeri olan pH 5.20’de % 2, pH 7’de % 5, pH 10’da % 19, pH 11’de % 49, pH 12’de % 75 ve pH 13’de % 81 renk giderimi elde edilmiştir.

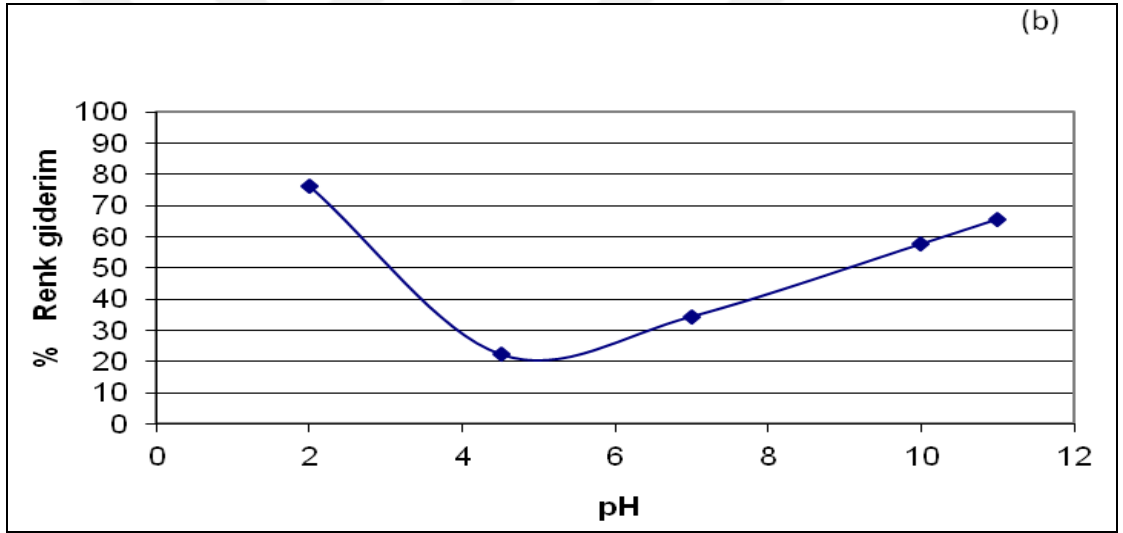
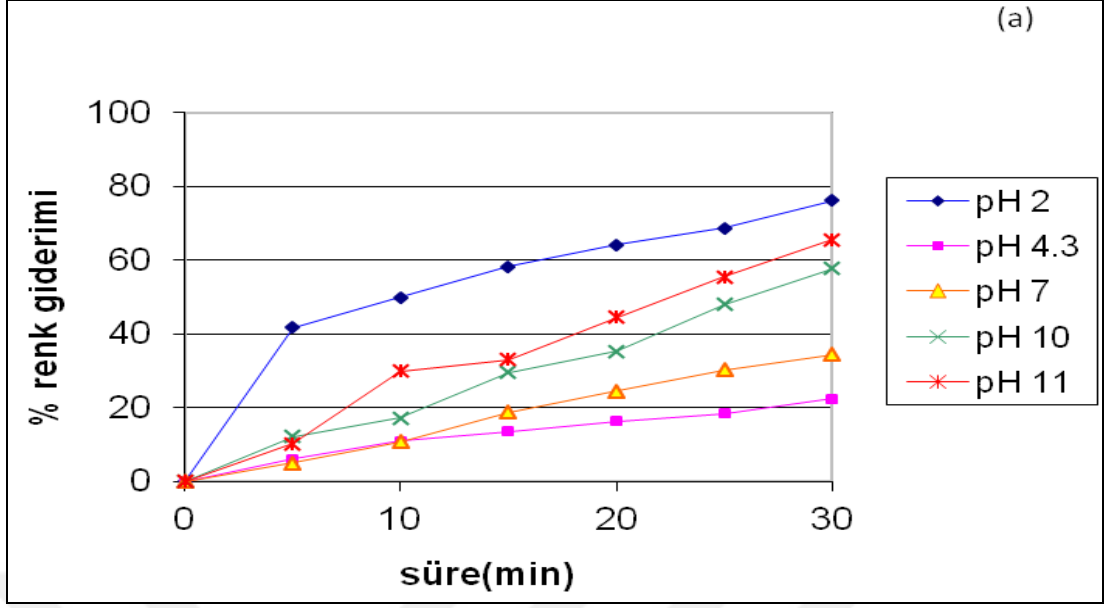
Sadece ozonlama yapılan çalışmalarda, her iki boyarmadde de en düşük renk giderim verimi, orijinal pH'larında (pH 4.3 ve pH 5.2) elde edilmiştir. RR2 için en iyi renk giderim verimi (%81) pH 13'de elde edilmişken RB4 için en iyi renk giderim verimi (%70) pH 2'de elde edilmiştir. Renk giderim veriminin yüksek pH'larda gerçekleşmesi ozonun dolaylı olarak etki ettiğini (radikal oluşumu) göstermektedir. Direk ozon ile yükseltgenme için daha yüksek ozon derişimleri gerekmektedir. Ancak, RB4 için pH 2'de gerçekleşen yüksek orandaki renk gideriminin nedeninin, bu boyanın yapısına bağlı olarak, bozunması esnasında CO_3^{-2} , HCO_3^- gibi radikal tüketicilerin ortaya çıkması nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir (Cuibing vd. 2011)

4.3 Ozonlama ile Birlikte Ses Ötesi Dalga (SÖD) Uygulamaları

Başlangıç boyar madde derişimi 50 mg/L olan sentetik atıksulara, 0.4 g/h ozon ile birlikte, eş zamanlı olarak, 100 W gücünde çubuklu (prop tipi) ultrasonik homojenizer yardımıyla 30 kHz SÖD uygulanmıştır. Bu deneyler ile amaçlanan, SÖD uygulamaları sırasında meydana gelen kavitasyon olayının ve radikal üretiminin, renk giderimi açısından, ozonlama ile birlikte sinerjik etki gösterip göstermediğini incelemektir.

4.3.1 RB4 ile yapılan çalışmalar

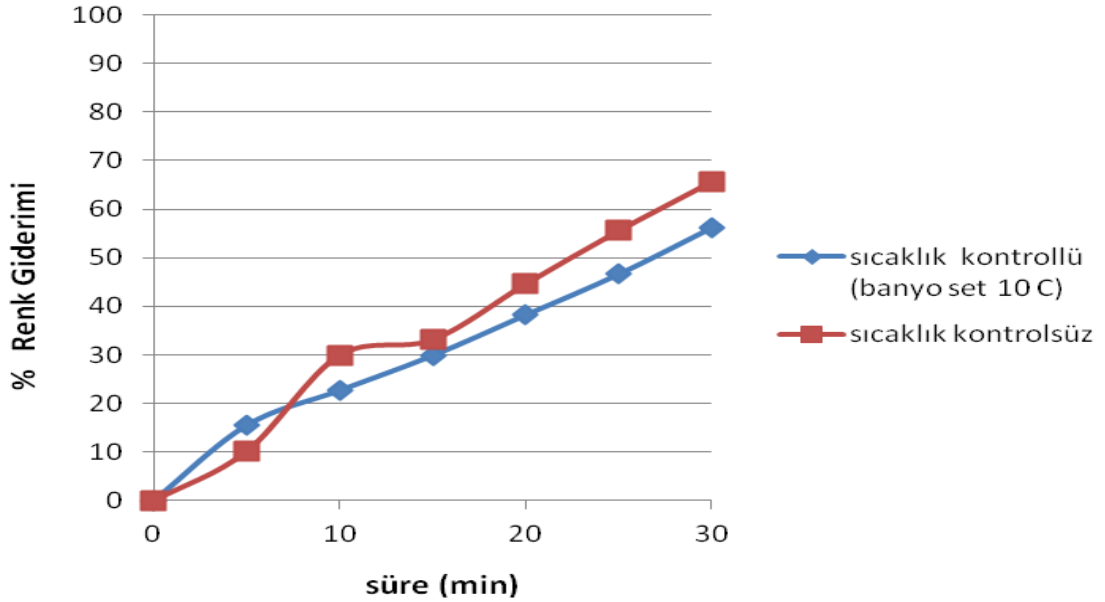
Ozonlama ile birlikte SÖD uygulanan deneylerde, 30 dakikalık işlem sonunda, Reactive Blue 4 (RB4) için en iyi renk giderim verimine (%77) pH 2'de ulaşılmıştır. Bunu, % 66 renk giderim oranı ile pH 11 izlemektedir. En düşük renk giderim verimi (%23), boyanın orijinal pH değerinde (pH 4.3) elde edilmiştir. Farklı pH'larda RB4'ün renk giderim verimlerinin zamanla değişimi şekil 4.24.a, b'de verilmektedir.



Şekil 4.24. a. RB4 boyarmaddesinin farklı pH değerlerinde ozonlama ve SÖD ile renk gideriminin zamanla değişimi b. RB4 için ozonlama ve SÖD ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RR2, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrolsüz)

RB4 boyarmaddesi için sıcaklık kontrolü çalışmaların renk giderim verimine olumlu etkisinin olmadığı, tek başına SÖD uygulamalarında görülmüştür (bkz bölüm 4.1). Bu nedenle, RB4 için ozonlama ve Ozon+SÖD uygulamalarında sıcaklık kontrolü yapılmamış; ancak, reaktör içi sıcaklık sürekli izlenmiştir. Bu boyar madde için, sürekli SÖD uygulamalarının eşlik ettiği ozonlama çalışmalarında, 50°C'a çıkan tepkime sıcaklığı ve literatür taramalarından alkali şartlarda daha iyi renk giderim verimleri elde

edilmesi durumu sıcaklık kontrolü yapmanın gerekliliği konusunda bir kontrol deneyi yapmaya yöneltmiştir. Bu nedenle, en iyi ikinci renk giderim veriminin (%66) elde edildiği pH11’de yapılan deney banyo set sıcaklığı 10 °C’a ayarlanarak tekrar edilmiş ve şekil 4.25’deki sonuçlara ulaşılmıştır.



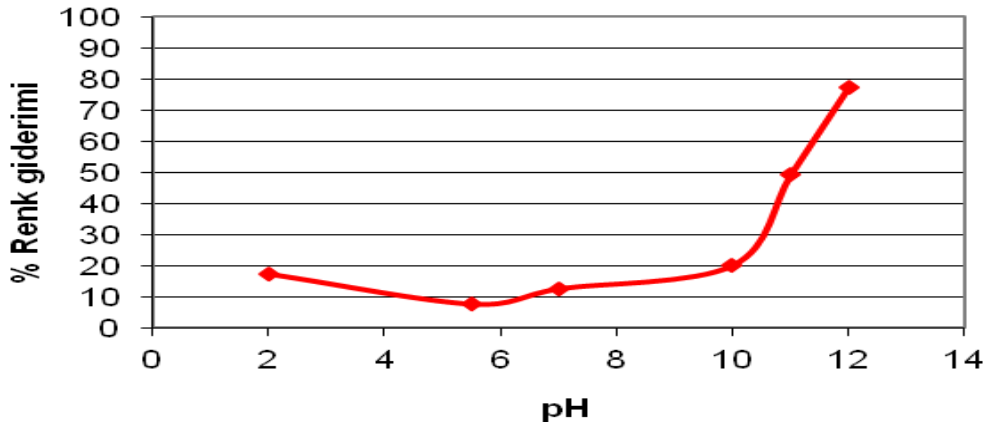
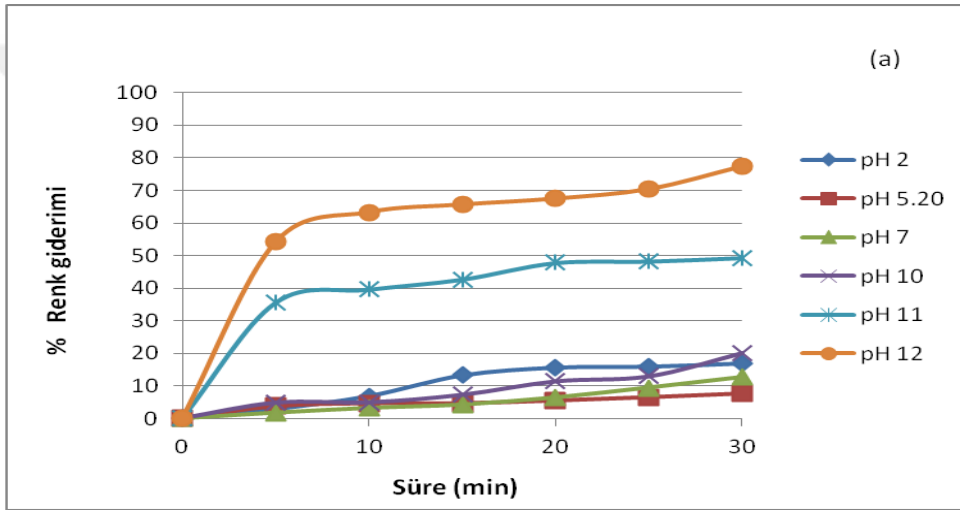
Şekil 4.25 SÖD ile birlikte ozonlama uygulamalarıyla renk gideriminde sıcaklık kontrolünün etkisi

Şekil 4.25’ten de görüldüğü gibi, RB4 için pH 11’de banyo set sıcaklığı 10 °C’a ayarlanarak gerçekleştirilen sıcaklık kontrollü deneylerde 30 dakika sonunda renk giderim verimi %56’ya düşmüştür. Bu durum, RB4 boyar maddesi için sıcaklık kontrolü yapmanın renk giderim verimi açısından olumsuz sonuçlar doğurduğunu göstermektedir.

RB4 boyarmaddesi için, en iyi renk giderim verimleri olan %77 ve %66 sırasıyla pH 2 ve pH 11’de alınmıştır. Asidik koşullarda, beklenenin aksine, iyi renk giderim verimleri alınmasının sebebinin bu boyarmaddenin bozunması sırasında ortaya çıkan radikal yok ediciler olduğu düşünülmektedir (Cuibing vd. 2011).

4.3.2 RR2 ile yapılan çalışmalar

Ozonlama ile birlikte SÖD uygulanan deneylerde, Reactive Red 2 (RR2) için en iyi renk giderim verimine (%78) pH 12’de ulaşılmıştır. Bunu, % 50 renk giderim oranı ile pH 11 izlemektedir. En düşük renk giderim verimi (%8), boyanın orijinal pH değerinde (pH 5.2) elde edilmiştir. Bu bileşik ileri oksidasyon yönteminde, RR2 için ayrıca, pH 2 %17, pH 7’de %13 ve pH 10’da % 20 renk giderimi elde edilmiştir. Deney sonuçlarının ayrıntıları şekil 4.26.a, b’de görülmektedir.



Şekil 4.26. a. RR2 boyarmaddesinin farklı pH değerlerinde ozonlama ve SÖD ile renk gideriminin zamanla değişimi, b. RR2 için ozonlama ve SÖD ile renk gideriminde pH etkisi (50 mg/L RR2, tepkime süresi 30 dakika, örnek hacmi 40 ml, sıcaklık kontrollü (banyo set 10°C))

SÖD ile birlikte ozonlama uygulamalarında, her iki boyarmadde için de en düşük renk giderim verimi, orijinal pH'larında (asidik koşullar pH 4.3 ve 5.20) elde edilmiştir. Her iki boyarmadde de alkali şartlarda orijinal pH'larından daha iyi renk giderim verimi elde edilmiştir. Renk giderim veriminin yüksek pH'larda gerçekleşmesi ozonun dolaylı olarak etki ettiğini (radikal oluşumu) göstermektedir. Direk ozon ile yükseltgenme için daha yüksek ozon derişimleri gerekmektedir.

SÖD ile birlikte gerçekleştirilen ozonlama çalışmalarında, tekli yöntemlere (sadece SÖD ve sadece ozon) göre daha iyi renk giderim verimleri elde edilmiştir. Örneğin, tüm deney koşulları aynı olmak kaydıyla, RB4 boyar maddesi için orijinal pH değerinde sadece SÖD ile %3, sadece ozonlama ile yaklaşık % 4 renk giderimi elde edilirken, ozon ve SÖD birlikte uygulandığında %23 renk giderimi elde edilmiştir. İki boya için tüm bulgular çizelge 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 RB4 için farklı oksidasyon yöntemleriyle elde edilen renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (C₀: 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolsüz)

RB4 RENK GİDERİM VERİMLERİ				
OKSİDASYON YÖNTEMİ	Orjinal pH pH 4.3	pH 2	pH 7	pH 11
SÖD	%3	%17	% 4	% 5
Ozon	%4.3	%71	% 44	%51
SÖD+Ozon	% 23	%76	% 35	% 66

Çizelge 4.8 RR2 için farklı oksidasyon yöntemleriyle elde edilen renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

RR2 RENK GİDERİM VERİMLERİ				
OKSİDASYON YÖNTEMİ	Orjinal pH pH 5.20	pH 2	pH 7	pH 12
SÖD	% 3	% 2	% 1	% 10
Ozon	% 2	% 4	% 5	% 75
SÖD+Ozon	% 8	% 17	% 13	% 78

Çizelge 4.6 ve 4.7'de görüldüğü gibi, en düşük renk giderim verimleri (%1-17), tüm pH'larda her iki boya için de SÖD ile elde edilmiştir. Ozonlama ile daha yüksek (%2-75) renk giderim verimlerine ulaşılmıştır. Bu durum, ozonun kendisinin (EOP=2.08 V) ve bozunmasıyla ortaya çıkan hidroksil radikallerinin (EOP=2.80 V) yüksek elektrokimyasal potansiyelinden kaynaklanmaktadır (bkz. bölüm 2.1).

Ayrıca, tüm pH'larda her iki boya için de, bileşik yöntemlerin tekli yöntemlere göre daha yüksek (% 8-78) renk giderim verimi sağladığı açıktır. Burada bileşik yöntem kullanılmasının amacı, serbest radikal oluşumunu artırarak bozundurma tepkimelerini hızlandırmaktır. Ayrıca, bileşik uygulamalarda ses ötesi dalgalar, kütle aktarım direncini ortadan kaldırarak ozonun absorplanması ve kullanımını arttırmaktadır (Gogate ve Pandit 2004).

Tekli veya bileşik yöntemler ile renk gideriminde ozonun rolü büyüktür. Çünkü, harcanan her iki ozon molekülü başına iki serbest radikal üretimi bozunma hızını yükseltmektedir (bkz bölüm 2.2).

4.4 Homojen Katalitik Ozonlama Uygulamaları

Katalitik ozonlama deneyleri, farklı pH'larda ortama $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ bileşikleri ilave edilerek Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonlarının ozonlama ile boya giderimi üzerine etkisi incelemek amacıyla

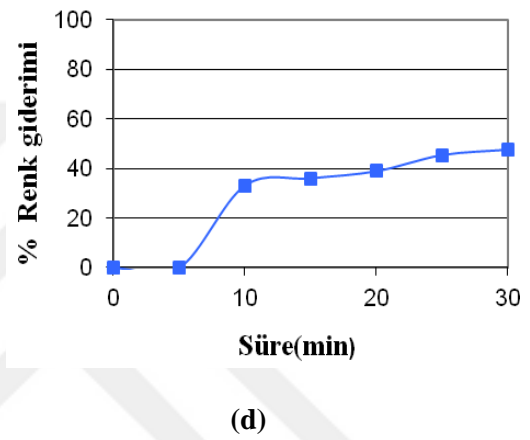
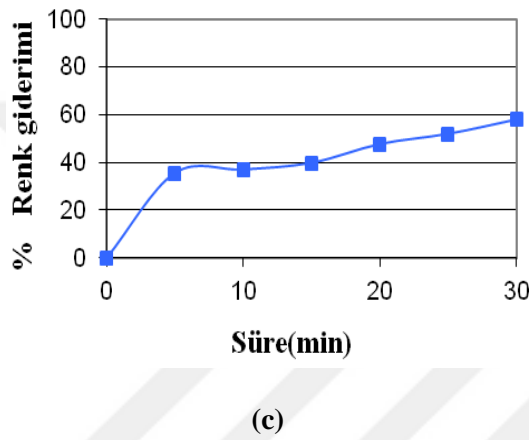
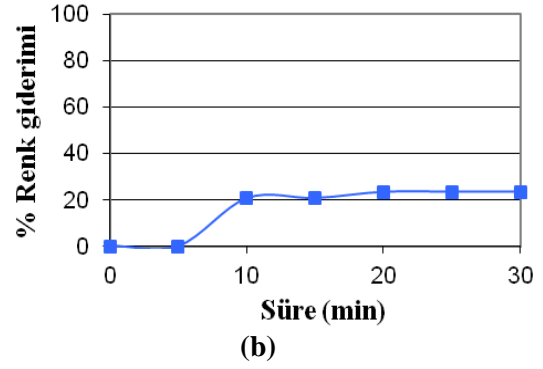
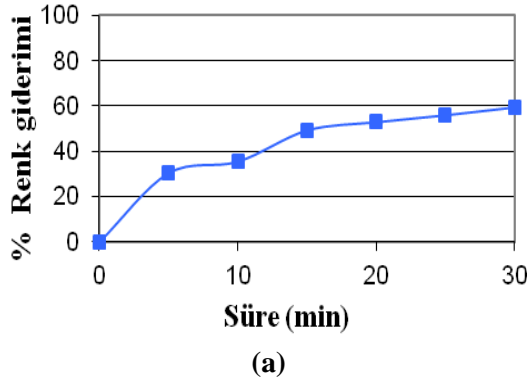
gerçekleştirilmiştir. Söz konusu metal iyonları, literatür taramalarından elde edilen optimum derişimde (0.6 mM) tepkime ortamına ilave edilmiştir (Wu vd. 2008). Ozon, tepkime ortamına 0.4 g/h kapasiteli ozon üretici ile cam(frit) gaz dağıtıcı yardımıyla verilirken 5 dakikalık periyotlarla analiz için alınan örnekler, spektrofotometrik analizleri yapılmadan önce 0.45µm gözenekli filtrelerden geçirilerek sulu çözeltilerde kalabilecek metal iyonları uzaklaştırılmıştır. Söz konusu atıksuların başlangıç pH'ı değiştirilmiş ve homojen katalitik ozonlama ile boya giderimi esnasında işletme pH'ının boya giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla asidik, nötr ve alkali ortamları temsilen deneyler pH 2, pH 7 ve pH 11(RB4 için), pH 12(RR2 için)'de yapılmıştır. Boya çözeltilisinin pH'ını ayarlamak için 0.5 M NaOH ve 0.5 M H₂SO₄ kullanılmıştır.

4.4.1 RB4 ile yapılan çalışmalar

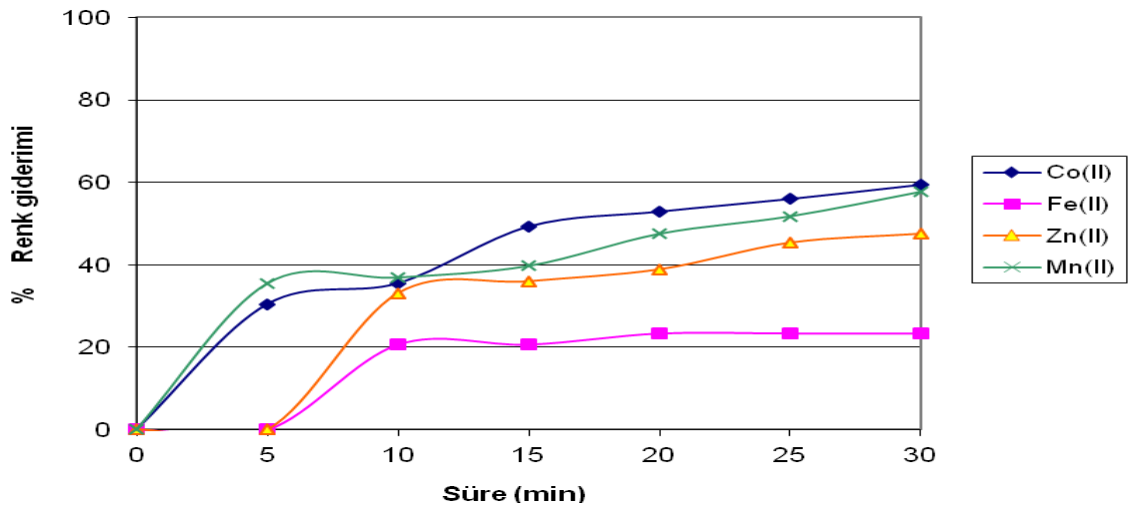
Homojen katalitik ozonlama deneylerinde (ozonlama ile birlikte metalik katalizörler kullanılan deneylerde), Reactive Blue 4(RB4) için pH 2'de, pH 7'de ve pH 11'de ayrı ayrı Mn (II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonlarının ozonlama ile boya giderimine etkisi olup olmadığı incelenmiştir.

4.4.1.1 pH 2'de gerçekleştirilen deneyler

Asidik ortamda RB4 adlı boya ile yapılan çalışmalarda, farklı metal katalizörlerin homojen katalitik ozonlama ile renk giderim verimlerine etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Asidik koşulları temsilen pH 2'de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deneylerinde, 30 dakika sonunda en iyi renk giderim verimine (%60) Co(II) metal iyonuyla ulaşılmıştır. Aynı sürede, en düşük renk giderim verimi (yaklaşık %22) ise Fe(II) ile elde edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada Mn(II)/Ozon bileşik yöntemiyle %58 ve Zn(II)/ozon bileşik yöntemiyle %48 renk giderimi elde edilmiştir. pH 2'de elde edilen, renk giderim verimlerinin zamanla değişimi, şekil 4.27'de ayrı ayrı ve şekil 4.28'de topluca verilmiştir.



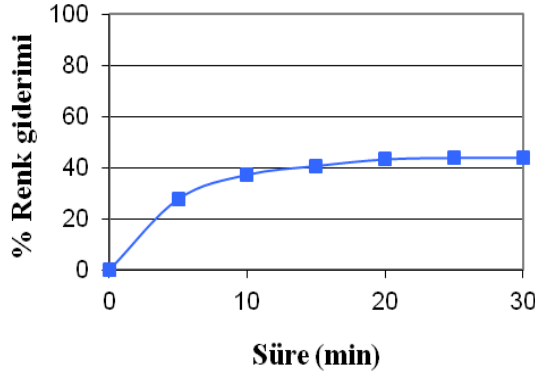
Şekil 4.27 RB4 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok a. Co(II), b. Fe(II), c. Mn (II), d. Zn(II)



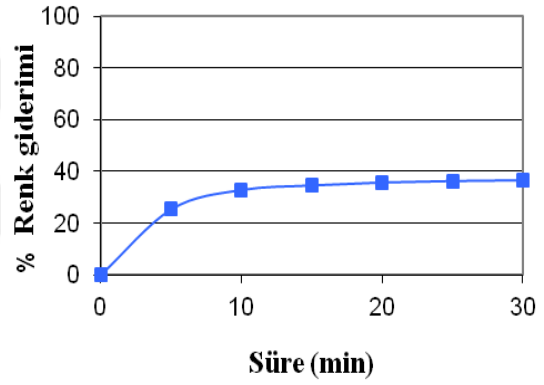
Şekil 4.28 RB4 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok

4.4.1.2 pH 7’de gerçekleştirilen deneyler

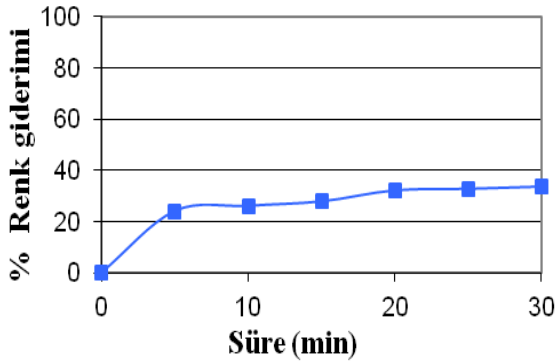
Nötr ortamda RB4 ile yapılan çalışmalarda, farklı metal katalizörlerin homojen katalitik ozonlama ile renk giderim verimlerine etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. pH 7’de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deneylerinde, 30 dakika sonunda en iyi renk giderim verimine (%60) Zn (II) metal iyonuyla ulaşılmıştır. En düşük renk giderim verimi (yaklaşık % 34) ise Mn(II) ile elde edilmiştir. Ayrıca, Co (II) kullanılan katalitik ozonlama deneyinde %44 renk giderimi elde edilirken Fe (II) metal iyonu kullanıldığında % 37 renk giderimi elde edilmiştir. Deney sonuçları, şekil 4.29’da ayrı ayrı ve 4.30’da topluca verilmiştir.



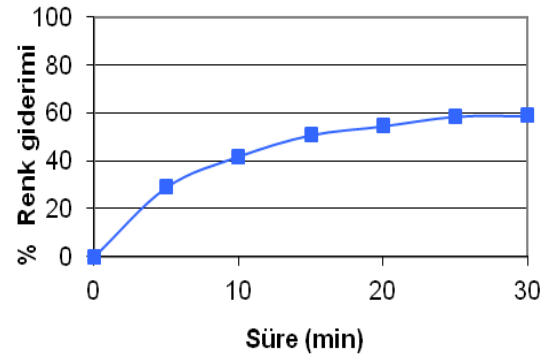
(a)



(b)

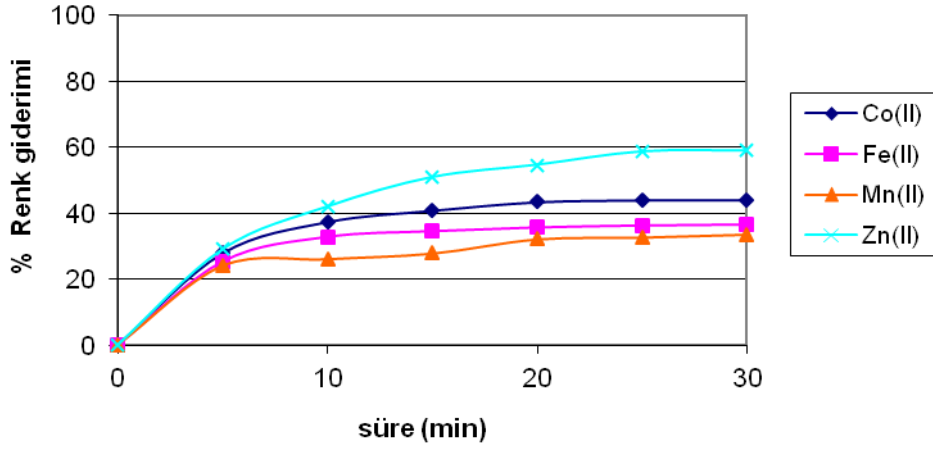


(c)



(d)

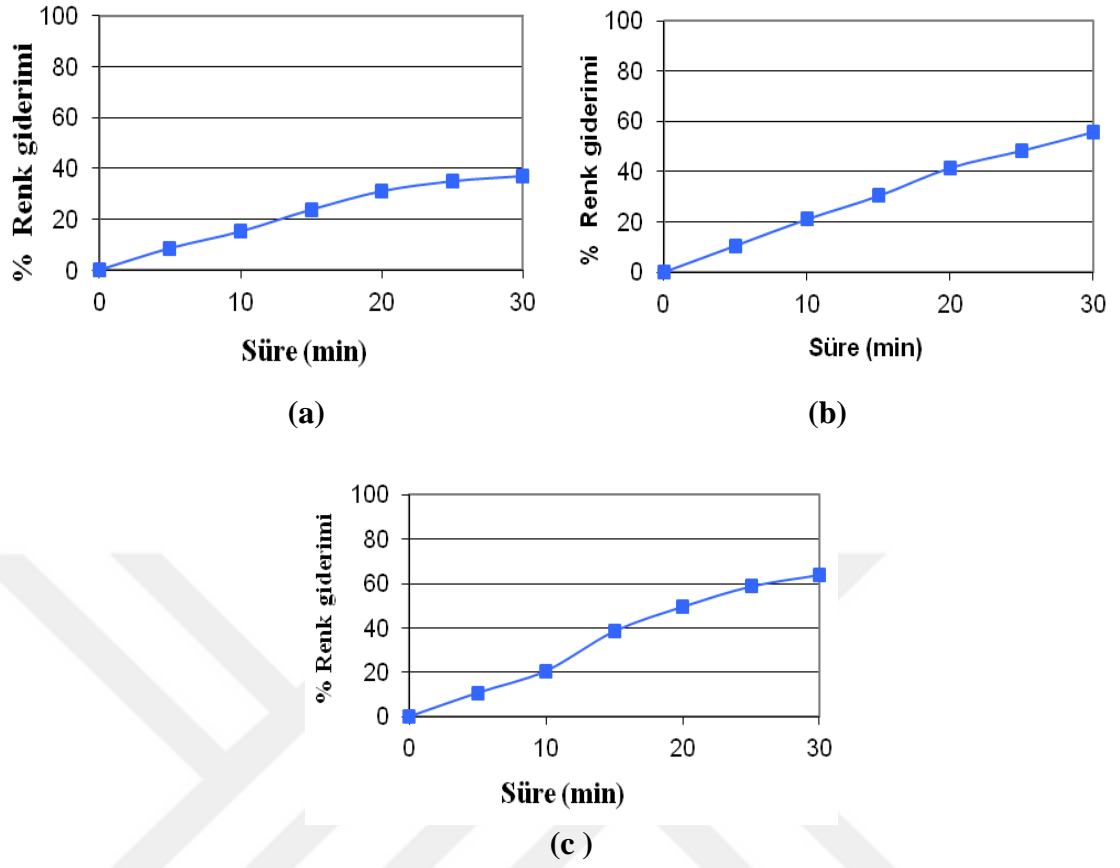
Şekil 4.29 RB4 için pH 7’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok) a. Co(II), b. Fe(II), c. Mn (II), d. Zn(II)



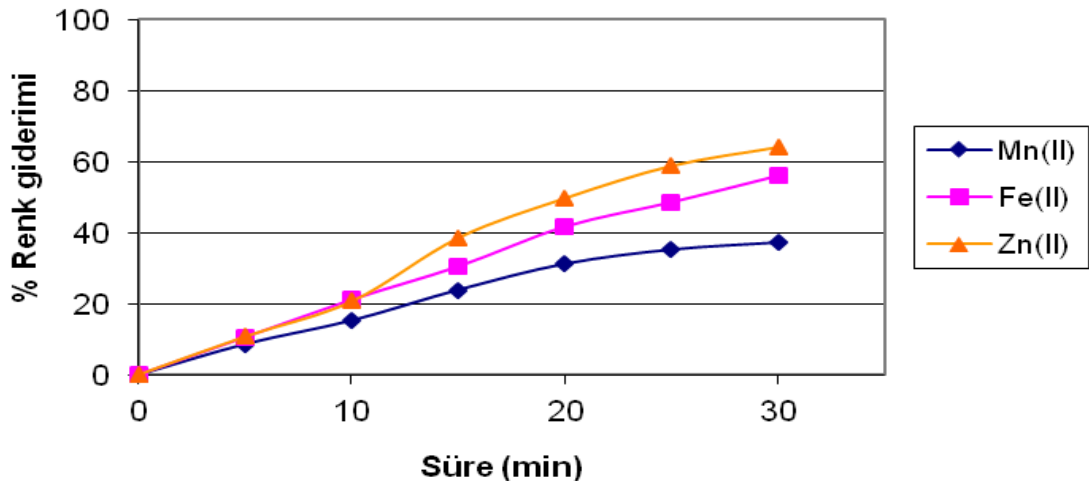
Şekil 4.30 RB4 için pH 7’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok)

4.4.1.3 pH 11’de gerçekleştirilen deneyler

RB4 adlı boya ile yapılan homojen katalitik ozonlama deneylerinde, Co(II) metal iyonu, pH 11’de boya ile birlikte çözelti dibinde çökelti oluşturmaktadır ve filtreden geçirildiğinde tamamen sudan uzaklaşmaktadır. Alkali ortam koşullarını temsilen pH 11’de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deneylerinde, 30 dakika sonunda en iyi boya giderim verimine (%65), Zn(II) metal iyonuyla ulaşılmış olup en düşük boya giderim verimi (yaklaşık %38) ise Mn(II) ile elde edilmiştir. Fe(II) metal iyonu ile elde edilen renk giderim verimi ise %56’dır. Bulgular şekil 4.31’de ayrı ayrı ve Şekil 4.32’de topluca verilmiştir.



Şekil 4.31 RB4 için pH 11’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok)
a. Mn (II), b. Fe(II), c. Zn(II)



Şekil 4.32 RB4 için pH 11’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok)

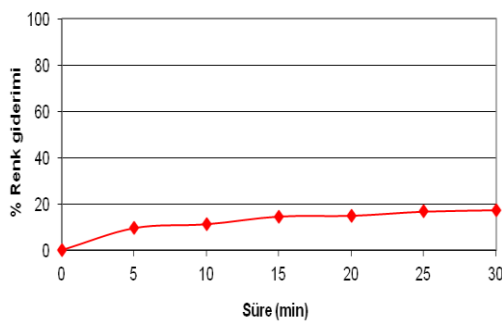
RB4 için homojen katalitik ozonlama deney sonuçları incelendiğinde, en yüksek renk giderim verimine (%65), Zn(II) metal katalizörü ile pH 11'de ulaşıldığı görülmektedir. En düşük renk giderim verimi (% 22) ise, pH 2'de Fe(II) iyonlarıyla yapılan katalitik ozonlama deneyinde elde edilmiştir.

4.2.2 RR2 ile yapılan çalışmalar

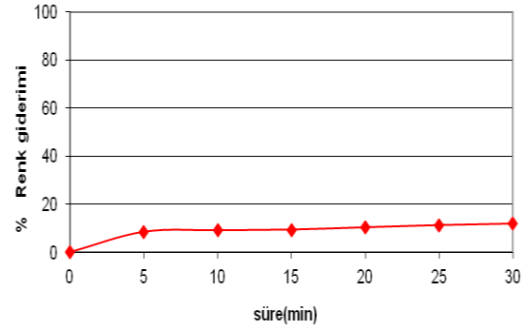
RR2 boyarmaddesi için, homojen katalitik ozonlama deneylerinde ayrı ayrı Mn (II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonlarının pH 2'de, pH 7'de ve pH 12'de ozonlama ile boya giderimine etkisi incelenmiştir.

4.2.2.1 pH 2'de yapılan çalışmalar

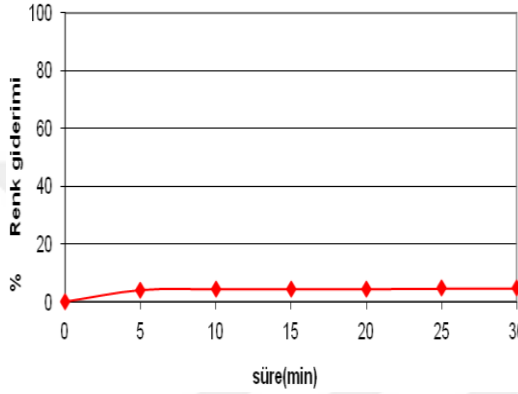
Asidik ortamda RR2 adlı boya ile yapılan çalışmalarda, farklı metal katalizörlerin homojen katalitik ozonlama ile renk giderim verimlerine etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Asidik koşulları temsilen pH 2'de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deneylerinde, 30 dakika sonunda renk giderim verimleri Co(II) için % 18, Zn(II) için %20, Fe(II) için %11 ve Mn(II) için %4'tür. Deney sonuçları şekil 4.33'de ayrı ayrı ve şekil 4.34'de topluca verilmiştir.



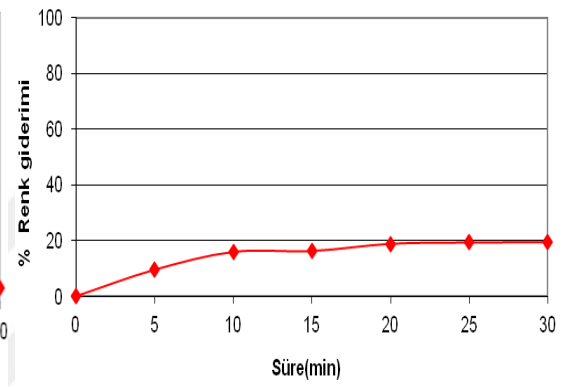
(a)



(b)

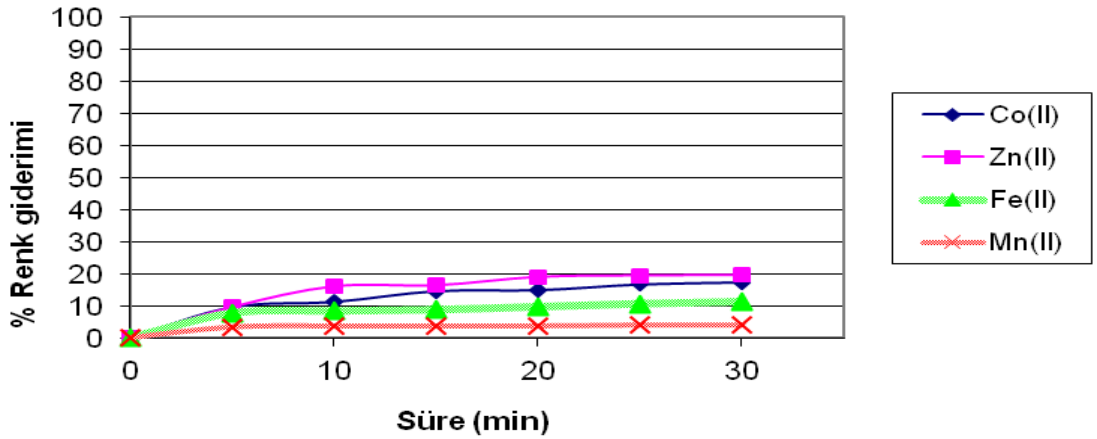


(c)



(d)

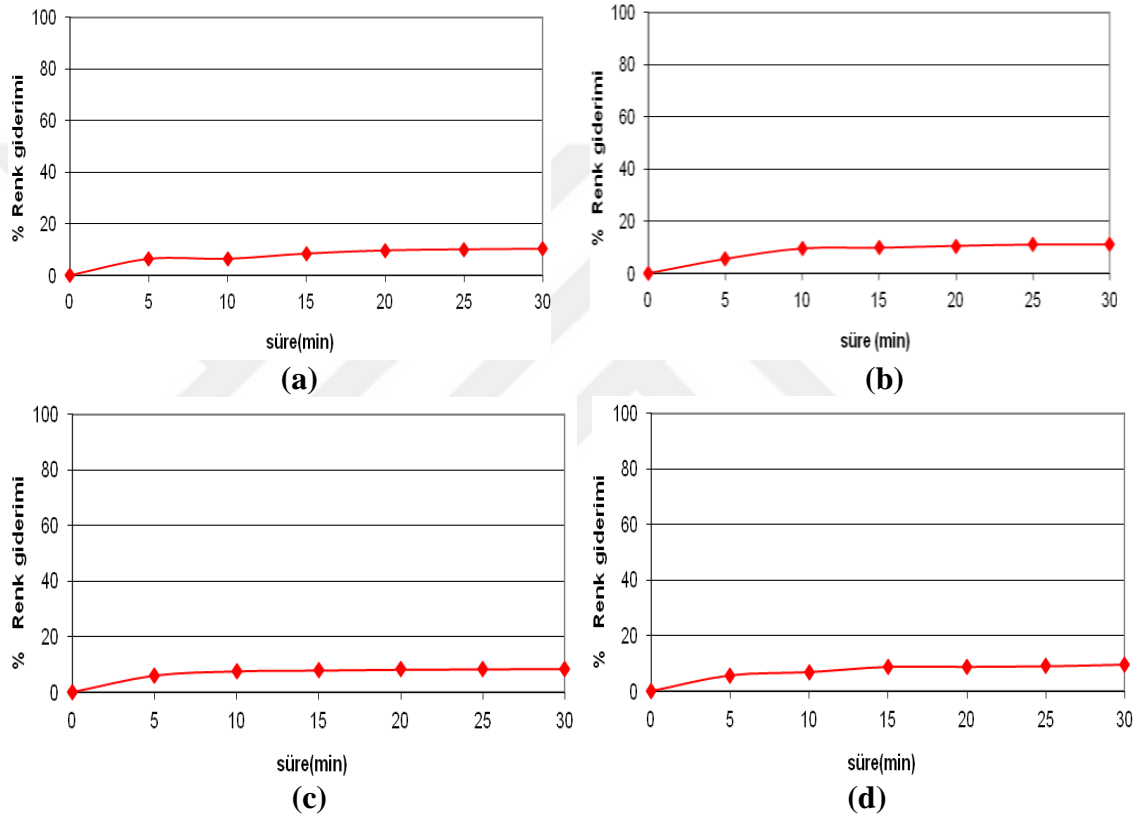
Şekil 4.33 RR2 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)
a. Co(II), b. Fe(II), c. Mn(II), d. Zn(II)



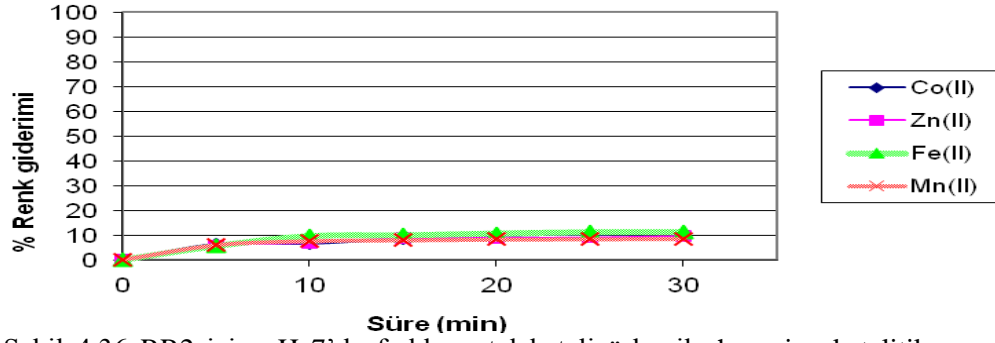
Şekil 4.34 RR2 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

4.2.2.2 pH 7’de yapılan çalışmalar

RR2 için, pH 7’de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deneylerinde elde edilen renk giderim verimleri Co(II) ve Fe(II) ile %11, Zn(II) ile %10, Mn(II) ile %9’dur. Farklı metal katalizörler ile pH 7’de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deney sonuçları Şekil 4.35’de ayrı ayrı ve Şekil 4.36’de topluca görülmektedir.



Şekil 4.35 RR2 için pH 7’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü) a. Co(II), b. Fe(II), c. Mn(II), d. Zn(II)

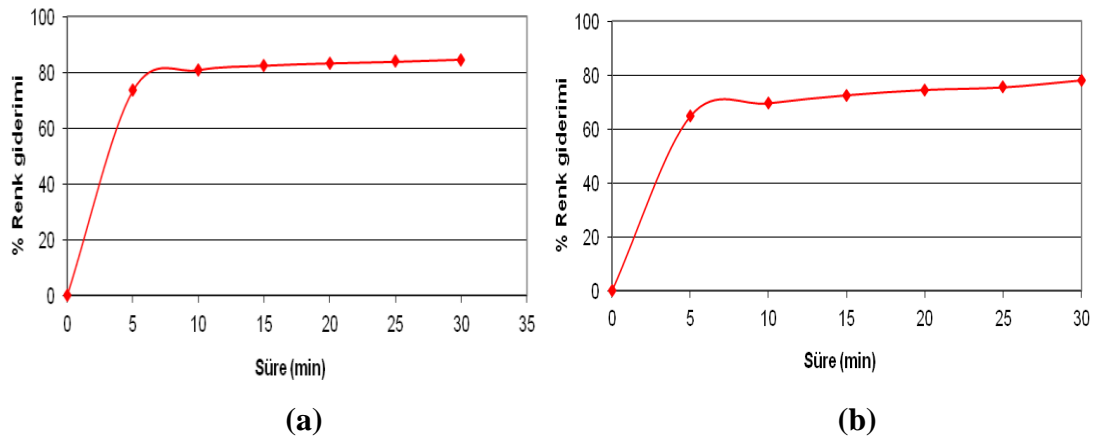


Şekil 4.36 RR2 için pH 7’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

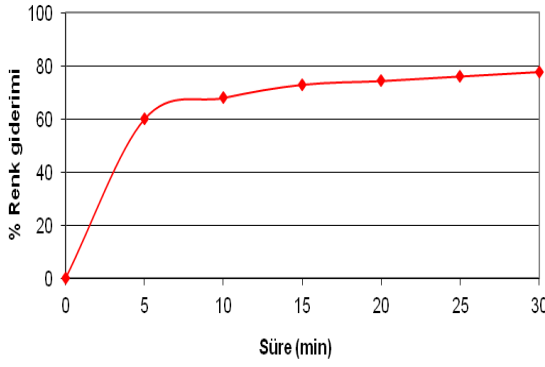
RR2 için aynı koşullarda ve pH 7’de, sadece ozonlama yapılan deneylerde elde edilen renk giderim verimi %5 iken metal katalizör varlığında bu oran 2 kat artmıştır.

4.2.2.3 pH 12’de yapılan çalışmalar

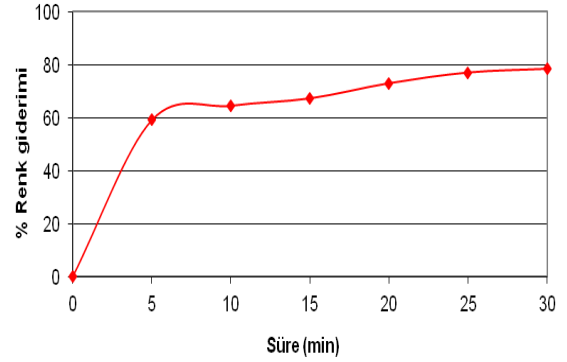
Reactive Red 2 ile yapılan çalışmalarda, pH 12’de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deneylerinde en iyi renk giderim verimine (%85), Co(II) metal iyonlarıyla ulaşılmıştır. Mn(II), Fe(II) ve Zn(II) metal iyonları ile elde edilen renk giderim verimleri ise birbirlerine çok yakın olup hepsi için yaklaşık %78’dir. Farklı metal katalizörler ile pH 12’de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deney sonuçları şekil 4.37’de ayrı ayrı ve Şekil 4.38’de topluca görülmektedir.



Şekil 4.37 RR2 için pH 12’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü) a. Co(II), b. Fe(II), c. Mn(II), d. Zn(II)

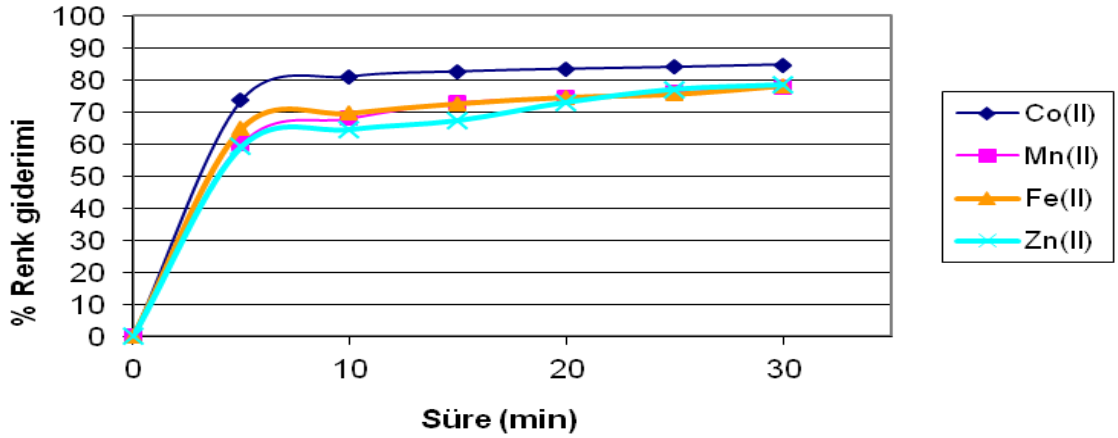


(c)



(d)

Şekil 4.37 RR2 için pH 12’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü) a. Co(II), b. Fe(II), c.Mn(II), d. Zn(II) (devam)



Şekil 4.38 RR2 için pH 12’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

RR2 için aynı koşullarda ve pH 12’de, sadece ozonlama yapılan deneylerde elde edilen renk giderim verimi % 75 iken, metal katalizör varlığında bu oranın %78- % 85’e çıkmış olması nedeniyle metal katalizörlerin renk giderim verimine olumlu etki yaptığını söylemek mümkündür. Ayrıca, yukarıdaki şekiller incelendiğinde, elde edilen renk giderim verimlerinin büyük bir kısmının ilk 10 dakika içinde tamamlandığı görülmektedir.

RR2 boyarmadesi için katalitik ozonlama sonuçlarına baktığımızda, sadece ozonlama ile elde edilen en yüksek renk giderim verimi olan %75 ‘in metal katalizörler varlığında

%78-85'e yükseldiği görülmektedir. Bu durumda, metal katalizörlerin ozonlamanın etkisini arttırdığını söylemek mümkündür ki bu durum literatür taramalarında da görülmüştür (Wu vd. 2008).

RB4 için ise, ozonlama ile en yüksek renk giderim verimi pH 2'de %71 olarak elde edilmiş olmasına rağmen aynı pH'da katalitik ozonlama ile en iyi renk giderim verimi %60'a düşmüştür. Bu durum, metal iyonlarının bu pH değerinde inhibe edici etkisi olabileceğini düşündürmektedir. Katalitik ozonlama ile alkali şartlarda daha iyi sonuçlar alındığı bilinmektedir (Wu vd. 2008, Li vd. 2010).

4.5 Metal Katalizörler ile Birlikte SÖD Uygulamaları

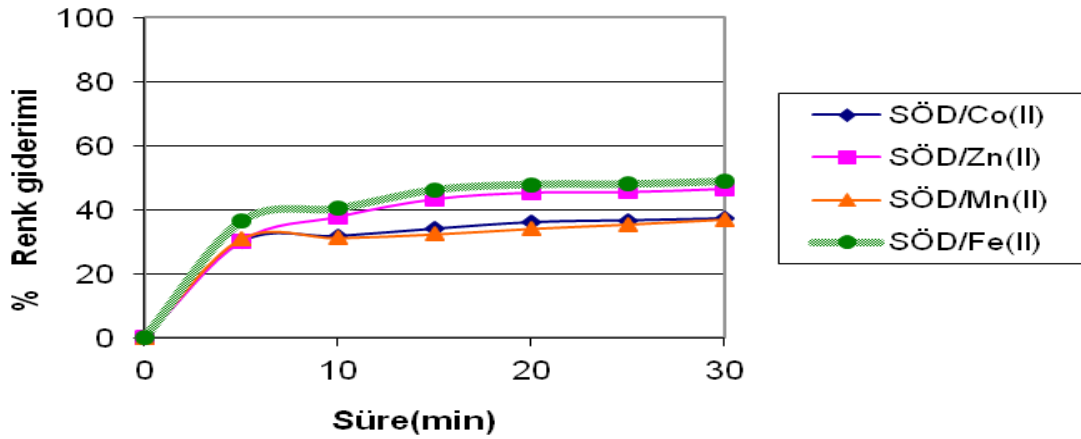
Metal katalizörler varlığında ses ötesi dalgaların uygulandığı deneyler, farklı pH'larda ortama $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ bileşikleri ilave edilerek Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonlarının SÖD ile boya giderimi üzerine etkisi incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Söz konusu metal iyonları, literatür taramalarından elde edilen optimum derişimde (0.6 mM) tepkime ortamına ilave edilmiştir (Wu vd.,2008). SÖD, tepkime ortamına 30 kHz frekansta çubuklu ultrasonik homojenizer yardımıyla verilirken 5 dakikalık periyotlarla analiz için alınan örnekler, spektrofotometrik analizleri yapılmadan önce 0.45µm gözenekli filtrelerden geçirilerek sulu çözeltilerde kalabilecek metal iyonları uzaklaştırılmıştır. Söz konusu atıksuların başlangıç pH'ı değiştirilmiş ve metal katalizörler varlığında SÖD ile boya giderimi esnasında işletme pH'ının boya giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla asidik, ve alkali ortamları temsilen deneyler pH 2, pH 11 (RB4 için), pH 12 (RR2 için)'de yapılmıştır. Boya çözeltilisinin pH'ını ayarlamak için 0.5 M NaOH ve 0.5 M H_2SO_4 kullanılmıştır. Özellikle, sadece SÖD uygulamalarında ve diğer tekil/ bileşik ileri oksidasyon proseslerinde pH'7'de oldukça düşük verimler elde edildiğinden nötr ortamda çalışma yapılmamıştır.

4.5.1 RB4 ile yapılan çalışmalar

Metal katalizörler varlığında SÖD deneylerinde, RB4 için pH 2’de, pH 7’de ve pH 11’de ayrı ayrı Mn (II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonlarının ozonlama ile boya giderimine etkisi olup olmadığı incelenmiştir.

4.5.1.1 pH 2’de yapılan çalışmalar

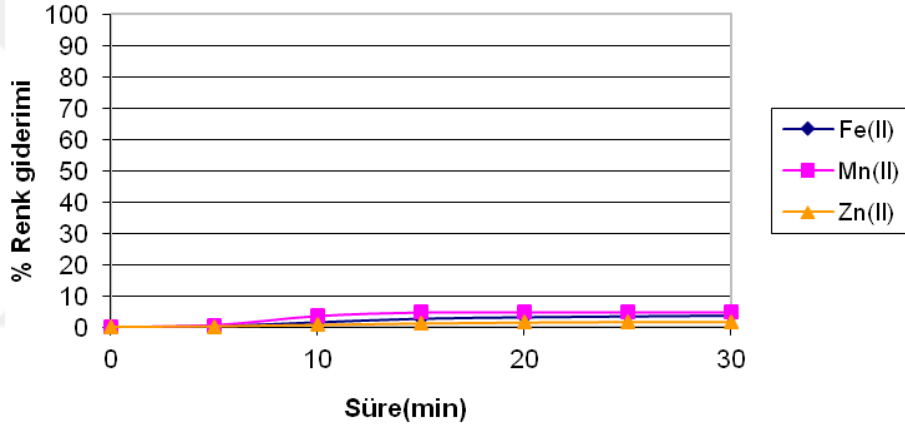
Asidik ortamda RB4 adlı boya ile yapılan çalışmalarda, farklı metal katalizörlerin homojen SÖD ile renk giderim verimlerine etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Asidik koşulları temsilen pH 2’de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deneylerinde, 30 dakika sonunda en iyi renk giderim verimine (% 49) Fe (II) metal iyonuyla ulaşılmıştır. Aynı sürede, en düşük renk giderim verimi (yaklaşık %37) ise Mn (II) ile elde edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada Co(II)/SÖD bileşik yöntemiyle %38 ve Zn(II)/SÖD bileşik yöntemiyle % 47 renk giderimi elde edilmiştir. pH 2’de elde edilen, renk giderim verimlerinin zamanla değişimi, şekil 4.39’da topluca verilmiştir.



Şekil 4.39 RB4 için pH 2’de farklı metal katalizörler ile SÖD uygulamaları deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok

4.5.1.2 pH 11’de yapılan çalışmalar

RB4 adlı boya ile yapılan homojen katalitik ozonlama deneylerinde, Co(II) metal iyonu, pH 11’de boya ile birlikte çözelti dibinde çökelti oluşturmakta ve filtreden geçirildiğinde tamamen sudan uzaklaşmaktadır. Alkali ortam koşullarını temsilen pH 11’de gerçekleştirilen homojen katalitik SÖD deneylerinde, 30 dakika sonunda en iyi boya giderim verimine (%5), Mn(II) metal iyonuyla ulaşılmış olup en düşük boya giderim verimi (yaklaşık % 2) ise Mn(II) ile elde edilmiştir. Fe(II) metal iyonu ile elde edilen renk giderim verimi ise % 4’tür. Bulgular şekil 4.40’da topluca verilmiştir.



Şekil 4.40 RB4 için pH 11’de farklı metal katalizörler ile SÖD uygulamaları deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok

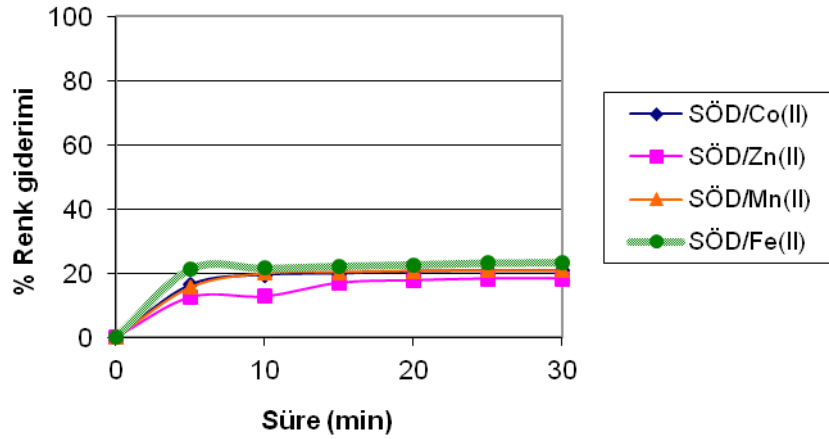
4.5.2 RR2 ile yapılan çalışmalar

RR2 boyarmaddesi için, metal katalizörler varlığında SÖD deneylerinde ayrı ayrı Mn (II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonlarının pH 2’de ve pH 12’de SÖD ile boya giderimine etkisi incelenmiştir.

4.5.2.1 pH 2’de yapılan çalışmalar

Asidik ortamda RR2 adlı boya ile yapılan çalışmalarda, farklı metal katalizörlerin SÖD ile renk giderim verimlerine etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Asidik koşulları temsilen pH 2’de gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deneylerinde, 30

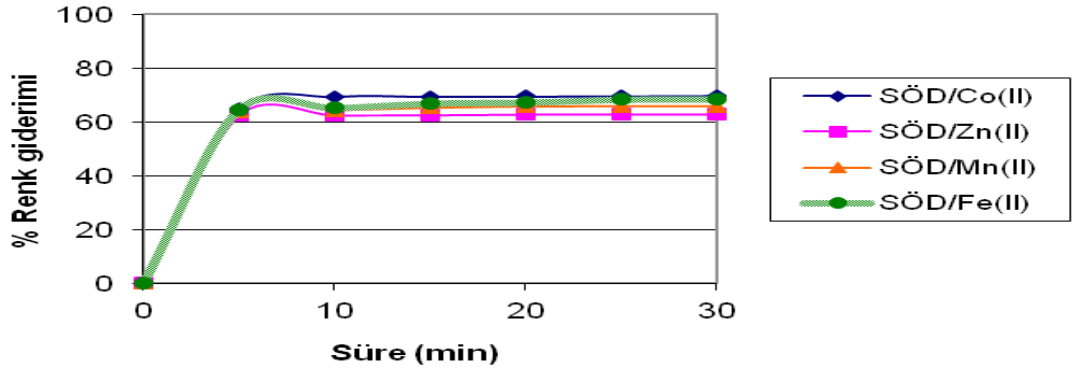
5 dakika sonunda renk giderim verimleri Co(II) için % 21, Zn(II) için %18, Fe(II) için %24 ve Mn(II) için % 21'tür. Deney sonuçları şekil 4.41'de topluca verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, sadece SÖD ile pH'de gerçekleştirilen deney sonuçlarından elde edilmiş en yüksek renk giderim verimi (%2) karşılaştırdığında, metal katalizör varlığının SÖD uygulamalarında renk giderim verimini arttırdığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.41 RR2 için pH 2'de farklı metal katalizörler ile SÖD uygulamaları deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

4.5.2.2 pH 12'de yapılan çalışmalar

Reactive Red 2 ile yapılan çalışmalarda, pH 12'de gerçekleştirilen metal katalizörler varlığında SÖD deneylerinde en iyi renk giderim verimine (% 70), Co(II) metal iyonlarıyla ulaşılmıştır. Söz konusu deneylerde, Mn(II) ile %66, Fe(II) ile %69 ve Zn(II) ile %63 renk giderimi elde edilmiştir. Farklı metal katalizörler ile pH 12'de gerçekleştirilen SÖD deney sonuçları şekil 4.42'de topluca görülmektedir.



Şekil 4.42 RR2 için pH 12’de farklı metal katalizörler ile SÖD uygulamaları deney sonuçlarının karşılaştırılması (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

RR2 için sadece SÖD uygulamalarında pH 12’de elde edilen %10 renk giderim veriminin % 63-70’e yükselmesi metal katalizörlerin SÖD etkinliğini arttırdığını göstermektedir.

4.6 Homojen Katalitik Ozonlama ile Birlikte SÖD Uygulamaları

Homojen katalitik ozonlama ile birlikte ses ötesi dalgaların uygulandığı deneylerde farklı pH’larda Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal ozonlama ile renk giderimi üzerine sinerjik etki yapıp yapmadığı incelenmiştir. Ozon, tepkime ortamına 0.4 g/saat kapasiteli ozon üretici ile cam(frit) gaz dağıtıcı yardımıyla verilirken SÖD, 30 kHz frekansta çubuklu (prob tipi) ultrasonik homojenizer yardımıyla verilmiştir.

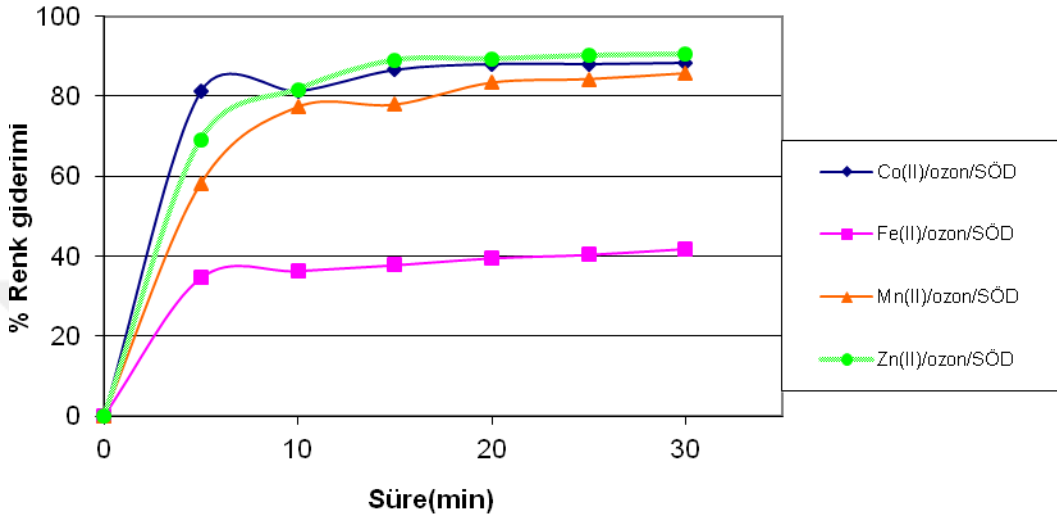
4.6.1 RB4 ile yapılan çalışmalar

Reactive Blue 4 (RB4) için, pH 2’de, pH 7’de, pH 11’de ve başlangıç pH’ındaki sentetik atıksu çözeltilerine ayrı ayrı 0.6mM Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonları ilave edilmiş ve ozonlama ile SÖD birlikte uygulanmıştır.

4.6.1.1 pH 2’de yapılan çalışmalar

50 mg/L RB4 çözeltisi için pH 2’de homojen katalitik ozonlamayla eşanlı gerçekleştirilen SÖD uygulamalarında, şekil 4.43’te görüldüğü gibi, 30 dakika sonunda

en yüksek renk giderim verimi (%91), Zn(II)/ Ozon / SÖD bileşik ileri oksidasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen diğer renk giderim verimleri ise, Co(II)/Ozon/ SÖD ile %89, Mn(II)/Ozon/SÖD ile %86 ve Fe(II)/Ozon/SÖD ile %42'dir.

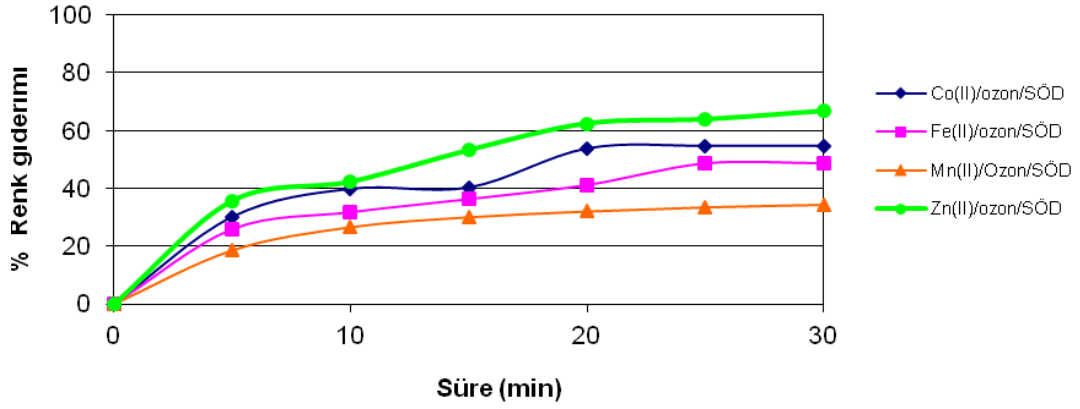


Şekil 4.43 RB4 için pH 2'de farklı metal katalizörler ile birlikte Ozon / SÖD deneyleri (C₀: 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok)

Aynı ortam koşullarında, RB4 boyası için Zn(II)/Ozon ile elde edilen boya giderim verimi %47 'dir. Bu nedenle, homojen katalitik ozonlamaya SÖD ilavesinin renk giderim verimini oldukça arttırdığı söylemek mümkündür.

4.6.1.2 pH 7'de yapılan çalışmalar

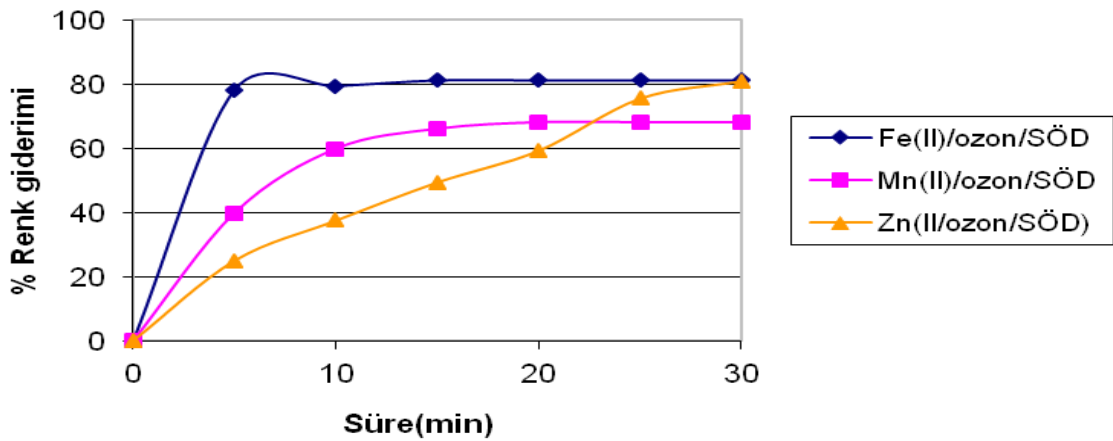
Nötr ortam koşullarında, RB4 ile yapılan çalışmalarda, metal katalizör/ozon/SÖD bileşik yöntemi denenmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.44'de görülmektedir. Buna göre, Co(II)/Ozon/SÖD ile %55, Fe(II)/Ozon/SÖD ile %49, Mn(II)/Ozon/SÖD ile %35, Zn(II)/Ozon/SÖD ile %67 boya giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.44 RB4 için pH 7’de farklı metal katalizör/Ozon / SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok)

4.6.1.3 pH 11’de yapılan çalışmalar

Reactive Blue 4’ün, pH 11’de katalitik ozonlama/SÖD bileşik ileri oksidasyon yöntemiyle giderimi için gerçekleştirilen deneylerin sonuçları şekil 4.45’de verilmiştir. Buna göre, Fe(II)/Ozon/SÖD bileşik yöntemiyle % 81, Mn(II)/Ozon/SÖD bileşik yöntemiyle % 68, Zn(II)/Ozon/SÖD bileşik yöntemiyle %81 renk giderimi elde edilmiştir. Co(II) iyonu pH 11’de boya ile birlikte çökelti oluşturarak çözelti debinde birikmektedir. Filtreleme işlemi sonrası boya ile birlikte atıksudan tamamen uzaklaştığı için analiz edilememiştir.



Şekil 4.45 RB4 için pH 11’de farklı metal katalizör/Ozon / SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolü yok)

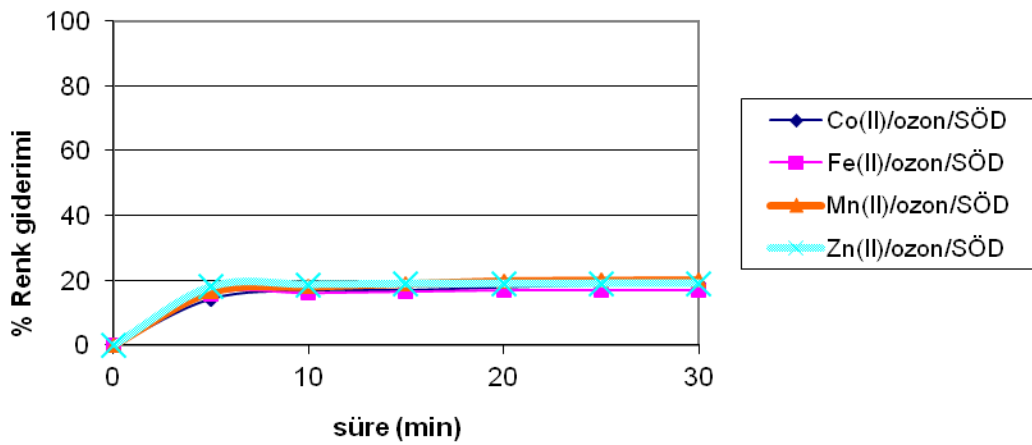
RB4 için ozonlama ile birlikte SÖD uygulandığı deneylerde pH 2' de %76 olarak elde edilen renk giderim verimi, bu sisteme metal katalizörler eklenmesiyle %91'e çıkmıştır. Aynı şekilde Ozon/SÖD uygulamasıyla pH 7'de % 35 renk giderimi elde edilirken bu verim Zn(II) metal iyonu ilavesiyle % 67'e, pH 12'de %66 olarak elde edilen renk giderim verimi ise metal katalizörler varlığında %81'e çıkmıştır. Bu durumda, SÖD/Ozon bileşik ileri oksidasyon yöntemine metal katalizör ilavesi yapmanın renk giderim verimini arttırdığını söylemek mümkündür.

4.6.2 RR2 ile yapılan çalışmalar

Reactive Red 2 (RR2) için, pH 2, pH 7 ve pH 12 başlangıç pH'ındaki sentetik atıksu çözeltilerine ayrı ayrı 0.6mM Mn(II), Fe(II), Zn(II) ve Co(II) metal iyonları ilave edilmiş ve ozonlama ile SÖD birlikte uygulanmıştır.

4.6.2.1 pH 2'de yapılan çalışmalar

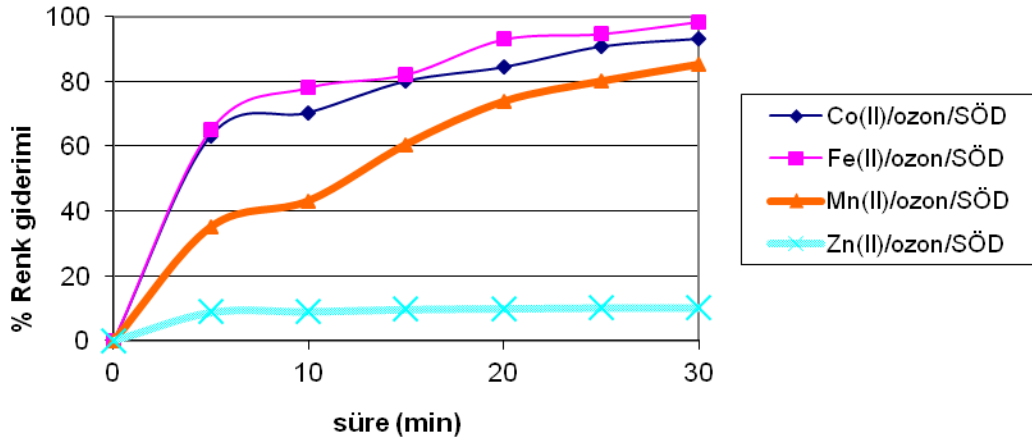
Reactive Red 2 boyarmaddesi için, pH'de katalitik ozonlama ile birlikte SÖD uygulanan deneylerde elde edilen sonuçlar şekil 4.46'daki grafikte verilmiştir. Bu grafiğe göre, Katalitik ozonlama/SÖD deneylerinde en iyi renk giderim verimine (%20), Mn(II) metal iyonlarıyla ulaşılmıştır. En düşük renk giderim verimi (yaklaşık %17) ise Fe(II) ile elde edilmiştir. Diğer renk giderim verimleri birbirine eşit olup, Co(II)/Ozon/SÖD ile Zn(II)/Ozon /SÖD % 19'dur.



Şekil 4.46 RR2 için pH 2'de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama/SÖD deneyleri (C₀: 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

4.6.2.2 pH 7’de yapılan çalışmalar

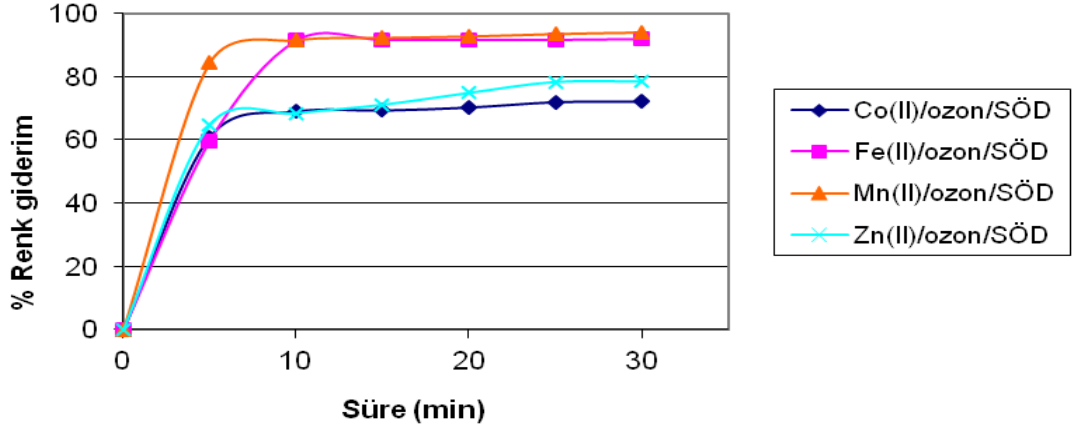
pH 7’de gerçekleştirilen katalitik ozonlama/SÖD deneylerinde en iyi boya giderim verimine (%98), Fe(II) metal iyonlarıyla ulaşılmıştır. En düşük boya giderim verimi (yaklaşık %11) ise Zn(II) ile elde edilmiştir. Diğer renk giderim verimleri, Mn(II) ile %85 ve Zn(II) ile %10’dur.



Şekil 4.47 RR2 için pH 7’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama/SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

4.6.2.3 pH 12’de yapılan çalışmalar

Alkali şartlarda Reactive Red 2 adlı boya ile yapılan çalışmalarda, katalizörler arası boya giderim verimi karşılaştırma sonuçları şekil 4.48’de özetlenmiştir. Buna göre, alkali ortam koşullarını temsilen pH 12’de gerçekleştirilen metal katalizör/ozon/SÖD deneylerinde en iyi boya giderim verimine (%95), Mn(II)/ozon/SÖD bileşik yöntemiyle ulaşılmıştır. En düşük boya giderim verimi(yaklaşık %72) ise Co(II)/ozon/SÖD ile elde edilmiştir. Zn(II)/ozon/SÖD bileşik yöntemiyle elde edilen boya giderim verimi %79 iken, Fe(II)/ozon/SÖD ile %92’dir.



Şekil 4.48 RR2 için pH 12’de farklı metal katalizörler ile homojen katalitik ozonlama/SÖD deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

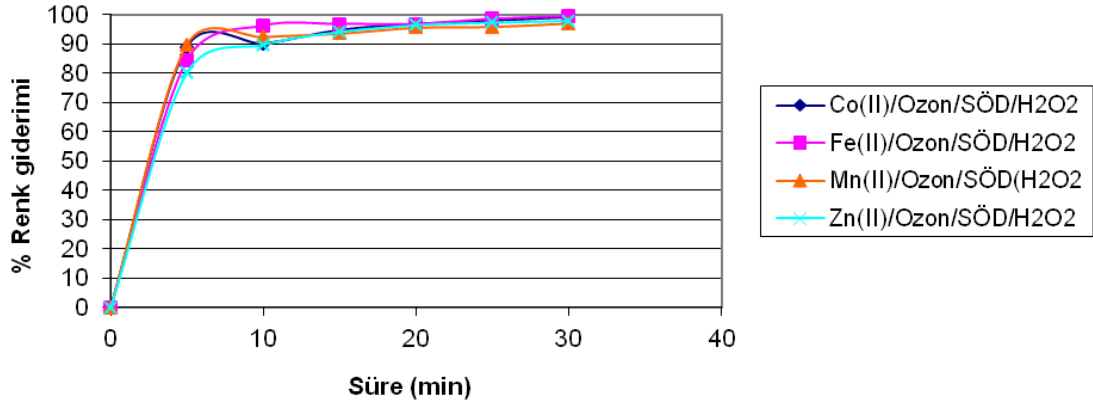
RR2 boyar maddesi için, SÖD/Ozon bileşik sistemiyle pH 2’de %17, pH 7’de % 13 ve pH 12’ de % 78 renk giderim verimi elde edilmiştir. Bu sisteme metal katalizörlerin ilavesiyle, pH 2, 7 ve 12 için renk giderim verimleri sırasıyla % 20, % 98 ve %95’e yükselmiştir. Bu durum, metal katalizörlerin SÖD/Ozon bileşik sistemine sinerjik etkisi olduğunu göstermektedir.

4.7 Ses Ötesi Dalgalar ve Hidrojen Peroksit ile Birlikte Katalitik Ozonlama Uygulamaları

0,6 mM derişimde Co(II), Mn(II), Fe(II) ve Zn(II) metal iyonları içeren sentetik boyarmadde çözeltisine 1000 mg /L H_2O_2 eklenip 30 dakika boyunca 30 kHz SÖD ile birlikte 0.4 g/h ozon verilerek gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç boyarmadde derişimi 50 m/L ve örnek hacmi 40 ml’dir.

4.7.1 RB4 için yapılan çalışmalar

0,6 mM derişimde metal iyonu ve 1000 mg/L derişiminde H_2O_2 içeren 50 mg/L başlangıç RB4 derişimdeki sentetik çözeltiye, 30 kHz SÖD ve 0.4 g /h ozon verilerek gerçekleştirilen çalışmalarda, Fe (II) iyonu ile pH 2’de %100 renk giderimi elde edilmiştir.

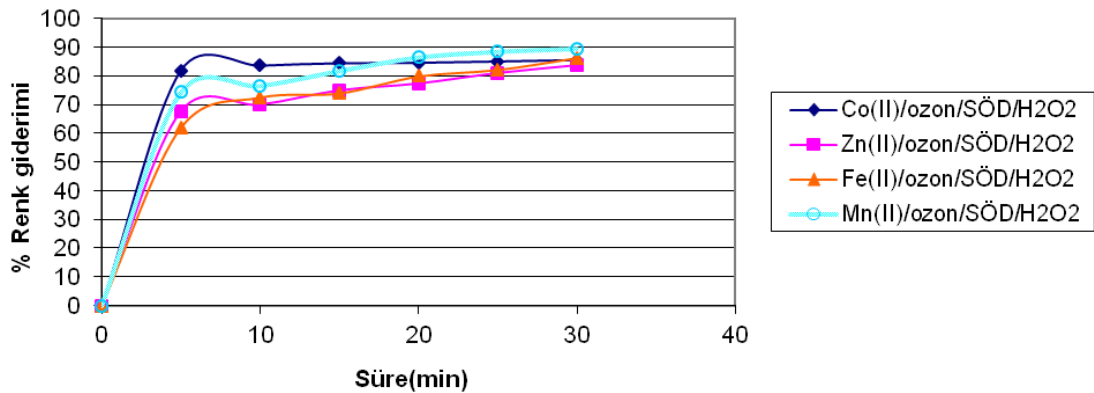


Şekil 4.49 RB4 için pH 2'de ses ötesi dalgalar ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrolsüz)

Şekil 4.49'dan görüldüğü üzere, RB4 için pH 2'de sesötesi dalgalar ve hidrojen peroksit varlığında homojen katalitik ozonlama deneylerinde Co(II) ile %99, Mn(II) %97 ve Zn (II) ile %98 renk giderim verimi elde edilmiştir.

4.7.2 RR2 için yapılan çalışmalar

0,6 mM derişimde metal iyonu ve 1000 mg/L derişiminde H_2O_2 içeren 50 mg/L başlangıç RR2 derişimdeki sentetik çözeltiye, 30 kHz SÖD ve 0.4 g /h ozon verilerek gerçekleştirilen çalışmalarda, Mn (II) iyone ile pH 12'de % 90 renk giderimi elde edilmiştir. Çalışmanın sonuçları şekil 4.50'de verilmiştir.



Şekil 4.50 RR2 için pH 12'de ses ötesi dalgalar ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama deneyleri (C_0 : 50 mg/L, tepkime süresi: 30 dakika, sıcaklık kontrollü)

Şekil 4.50'den de görüldüğü üzere, bu çalışmada Co(II) ve Fe (II) ile %86, Zn(II) ile %84 renk giderimi elde edilmiştir.

Tüm deney sonuçları birlikte incelendiğinde, RB4 boyarmaddesi için en iyi renk giderim verimine (%100), ses ötesi dalgalar ve hidrojen peroksit varlığında katalitik ozonlama çalışmalarıyla ulaşıldığı görülmektedir. RR2 için en iyi renk giderim verimine ise (%98), ses ötesi dalgalar ile birlikte katalitik ozonlama bileşik ileri oksidasyon yöntemiyle ulaşılmıştır.

4.8 Kinetik Hesaplamalar

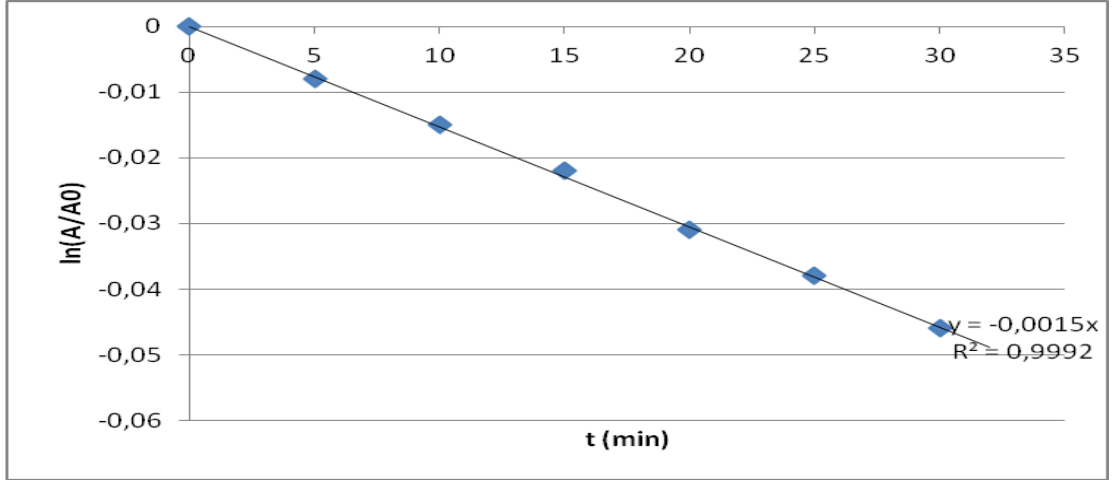
Yapılan literatür taramalarında, tekstil boyar maddeleri için renk giderim tepkimelerinin derecesinin yalancı 1. mertebe olduğu gözlemlenmiştir (Wu ve Ng 2001, Tezcanlı ve İnce 2003, Wu vd. 2008, He vd. 2008, Pachhade vd. 2009) Tepkime hız sabitlerinin hesaplandığı formül ve örnek hesaplama EK 3'te verilmiştir. Kinetik hesaplamalar, her bir ileri oksidasyon yönetiminde en yüksek renk giderim verimine ulaşılan deney koşulları için yapılmıştır. Herbir ileri oksidasyon yönteminde, en iyi renk giderim verimlerinin elde edildiği deney koşullarında, zamana karşı $\ln(A/A_0)$ grafiğe geçirilerek tepkime hız sabitleri bulunmuştur. Kinetik hesaplamalar yapılırken, her iki boyarmadde için de absorbansın zamanla değişimi grafiğe geçirilmiştir. Söz konusu grafikler Ek 2'de verilmiştir.

4.8.1 Ses ötesi dalga uygulamaları için kinetik hesaplamalar

Tüm SÖD deneylerinde, SÖD frekansı 30kHz, SÖD güç yoğunluğu 4.5 kJ/ml, genlik % 100, başlangıç boyarmadde derişimi 50 mg/l ve örnek hacmi 40 ml'dir

4.8.1.1 RB4 için yapılan çalışmalar

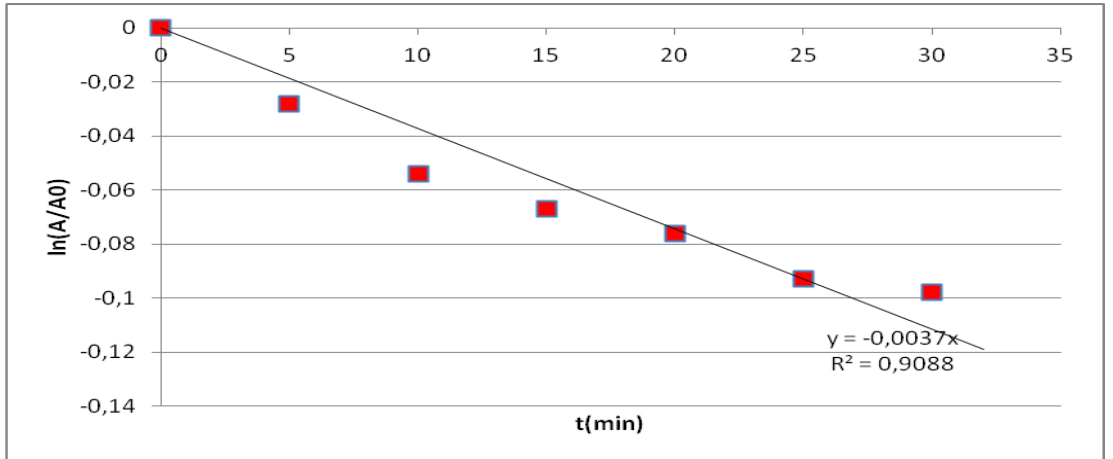
RB4 için renk giderim çalışmalarında, SÖD uygulamaları için en iyi renk giderim verimine (%17), çözelti pH 2'de 30 dakika boyunca sürekli olarak 30 kHz SÖD uygulayarak ulaşılmıştır. Buna göre elde edilen grafik aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.51 RB4 Ses ötesi dalga uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L,SÖD frekansı 30kHz,SÖD güç yoğunluğu 4.5 kJ/ml, genlik %100, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok)

4.8.1.2 RR2 için yapılan çalışmalar

RR2 için renk giderim çalışmalarında, SÖD uygulamaları için en iyi renk giderim verimine (%10), çözelti pH 12'de 30 dakika boyunca sürekli olarak 30 kHz SÖD uygulaması ulaşılmıştır. Buna göre elde edilen grafik aşağıdaki gibidir.



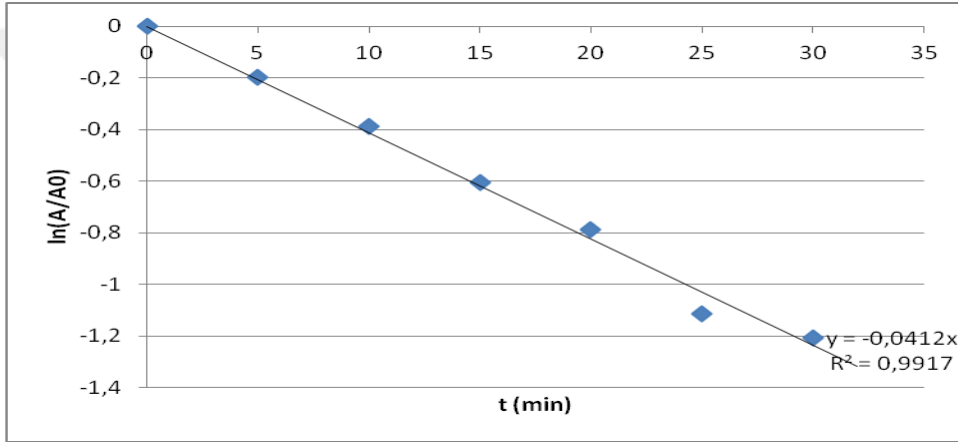
Şekil 4.52 RR2 Ses ötesi dalga uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L, SÖD frekansı 30kHz,SÖD güç yoğunluğu 4.5 kJ/ml, genlik %100, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set sıcaklığı 10 °C)

4.8.2 Ozonlama uygulamaları için kinetik hesaplamalar

Tüm ozonlama deneylerinde, ozon debisi 0.4 g/h, başlangıç boyarmadde derişimi 50 m/L ve örnek hacmi 40 ml'dir.

4.8.2.1 RB4 için yapılan çalışmalar

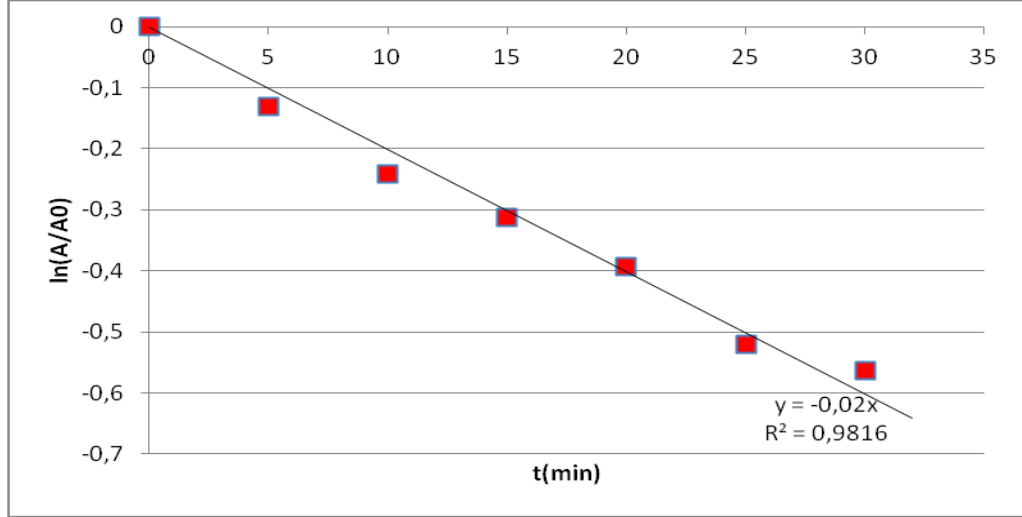
RB4 için sadece ozon uygulanarak en iyi renk giderim verimine (%71), çözelti pH 2'de ulaşılmıştır. Buna göre elde edilen grafik şekil 4.53'deki gibidir.



Şekil 4.53 RB4 Ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok)

4.8.2.2 RR2 için yapılan çalışmalar

RR2 için renk giderim çalışmalarında, ozonlama ile en iyi renk giderim verimine (%75), çözelti pH 12'de ulaşılmıştır. Buna göre elde edilen grafik aşağıdaki gibidir.



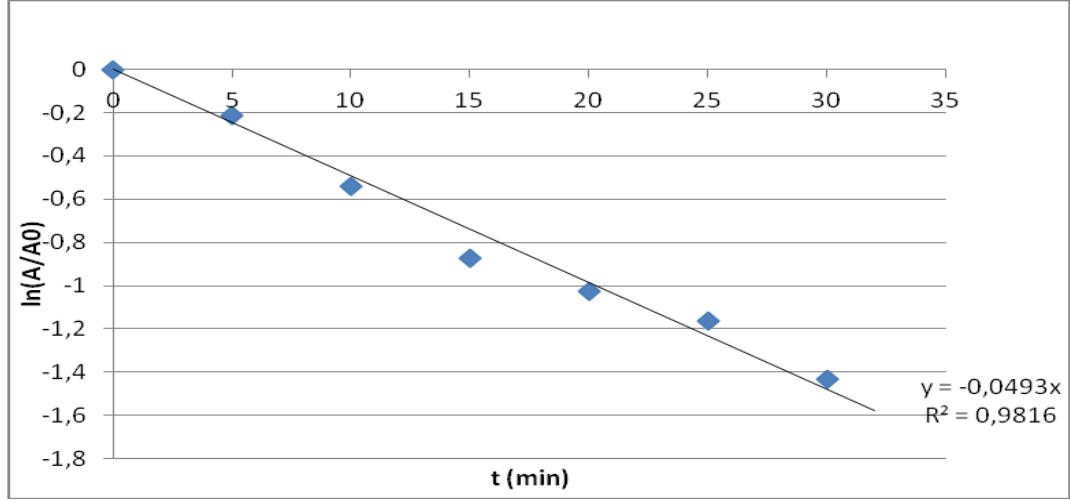
Şekil 4.54 RR2 Ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L, ozon debisi: 0,4 g/h, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set sıcaklığı 10°C)

4.8.3 Ses ötesi dalgalar ile birlikte ozonlama uygulamaları için kinetik hesaplamalar

30 kHz frekansta sürekli ses ötesi dalgalar ile eş zamanlı olarak 0.4 g/h ozon verilerek gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç boyarmadde derişimi 50 m/L ve örnek hacmi 40 ml'dir.

1. 8.3.1 RB4 ile için yapılan çalışmalar

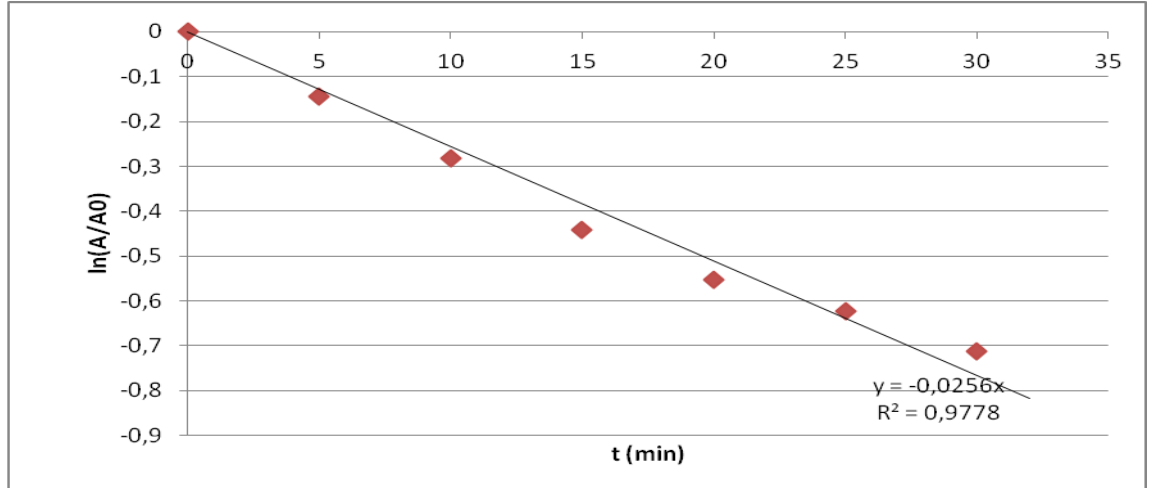
RB4 için SÖD + Ozon uygulamalarında en iyi renk giderim verimine pH2'de % 77 olarak ulaşılmıştır. Bu çalışmanın kinetiği ile ilgili grafik aşağıda yer almaktadır.



Şekil 4.55 RB4 Ses ötesi dalgalar ile birlikte ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, 30 kHz SÖD, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok)

4.8.3.2 RR2 ile için yapılan çalışmalar

RR2 için SÖD + Ozon uygulamalarında en iyi renk giderim verimine pH 12'de % 78 olarak ulaşılmıştır. Bu çalışmanın kinetiği ile ilgili grafik şekil 4.56'da yer almaktadır.



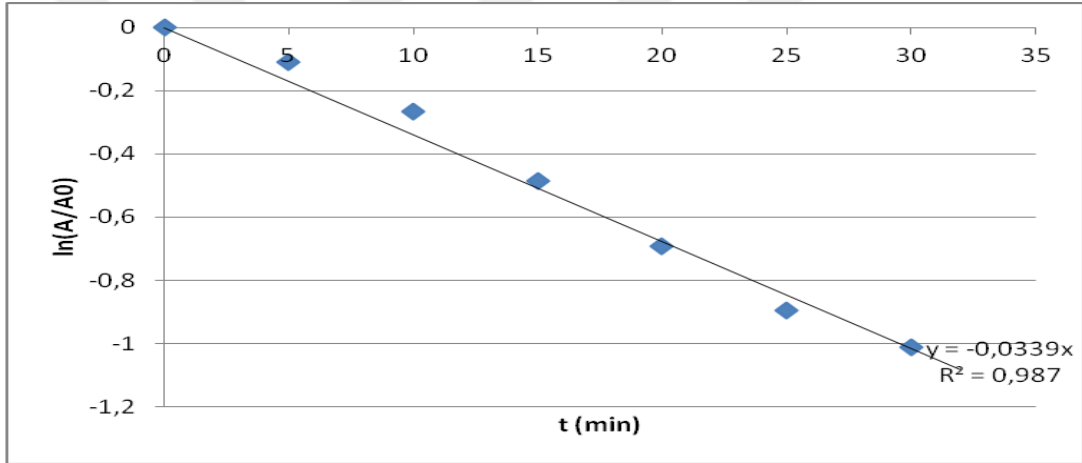
Şekil 4.56 RR2 Ses ötesi dalgalar ile birlikte ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L, ozon debisi: 0,4 g/h, 30 kHz SÖD, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set sıcaklığı 10°C)

4.8.4 Homojen Katalitik Ozonlama Çalışmaları

0,6 mM derişimde Co(II), Mn(II), Fe(II) ve Zn(II) metal iyonları ilave edilmiş sentetik boyarmadde çözeltisine 30 dakika boyunca 0.4 g/h ozon verilerek gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç boyarmadde derişimi 50 mg/l ve örnek hacmi 40 ml'dir.

4.8.4.1 RB4 için yapılan çalışmalar

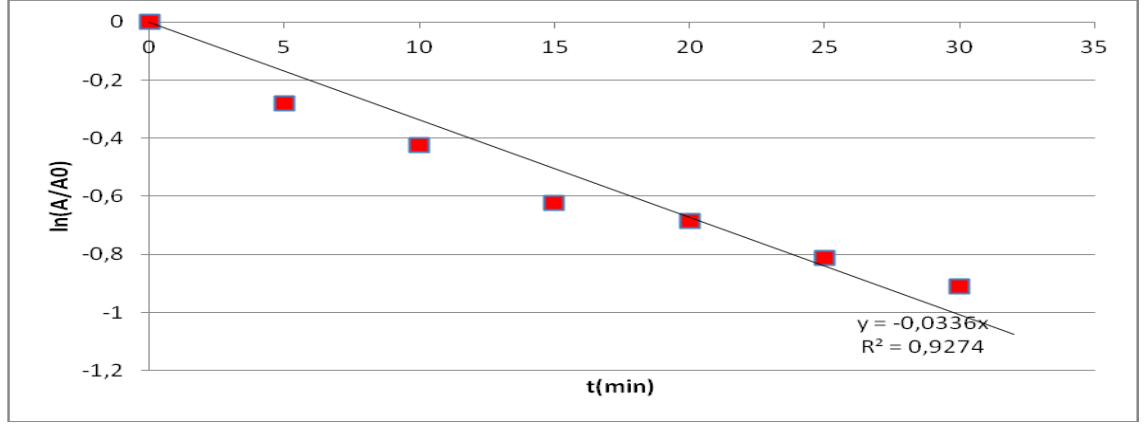
RB4 için katalitik ozonlama uygulamalarında en iyi renk giderim verimine (%65), Zn(II) metal iyonu ile çözelti pH'ı 11 iken ulaşılmıştır. olarak ulaşılmıştır. Bu çalışmanın kinetiği ile ilgili grafik aşağıda yer almaktadır.



Şekil 4.57 RB4 katalitik ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, 0,6 mM Zn(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 11, sıcaklık kontrolü yok)

4.8.4.2 RR2 ile için yapılan çalışmalar

RR2 için katalitik ozonlama uygulamalarında en iyi renk giderim verimine (%85), Co(II) metal iyonu kullanılarak pH 12'de ulaşılmıştır. Bu çalışmanın kinetiği ile ilgili grafik şekil 4.58'de yer almaktadır.



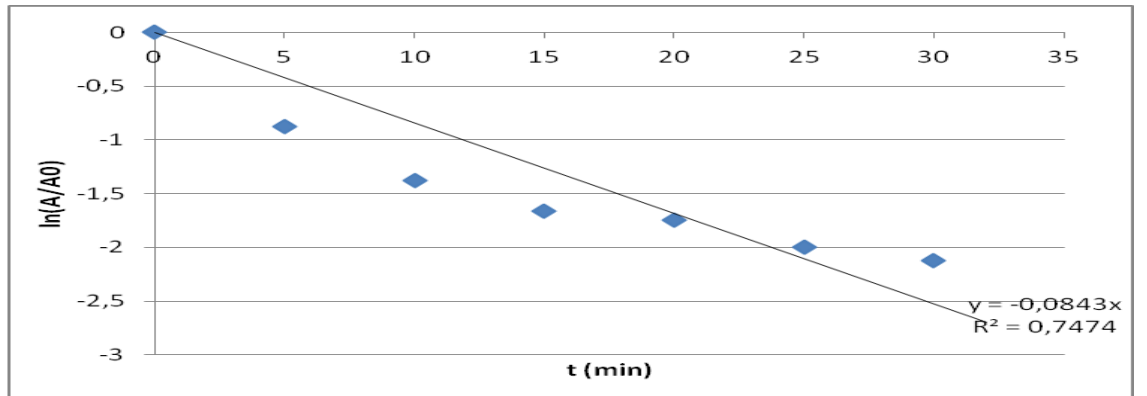
Şekil 4.58 RR2 katalitik ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/l, ozon debisi: 0.4 g/h, 0,6 mM Co(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set:10 °C)

4.8.5 Ses ötesi dalgalarla birlikte katalitik ozonlama çalışmaları

0,6 mM derişimde Co(II), Mn(II), Fe(II) ve Zn(II) metal iyonları ilave edilmiş sentetik boyarmadde çözeltisine 30 dakika boyunca 0.4 g/h ozon ile birlikte eş zamanlı olarak 30 kHz SÖD verilerek gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç boyarmadde derişimi 50 mg/l ve örnek hacmi 40 ml'dir.

4.8.5.1 RB4 için yapılan çalışmalar

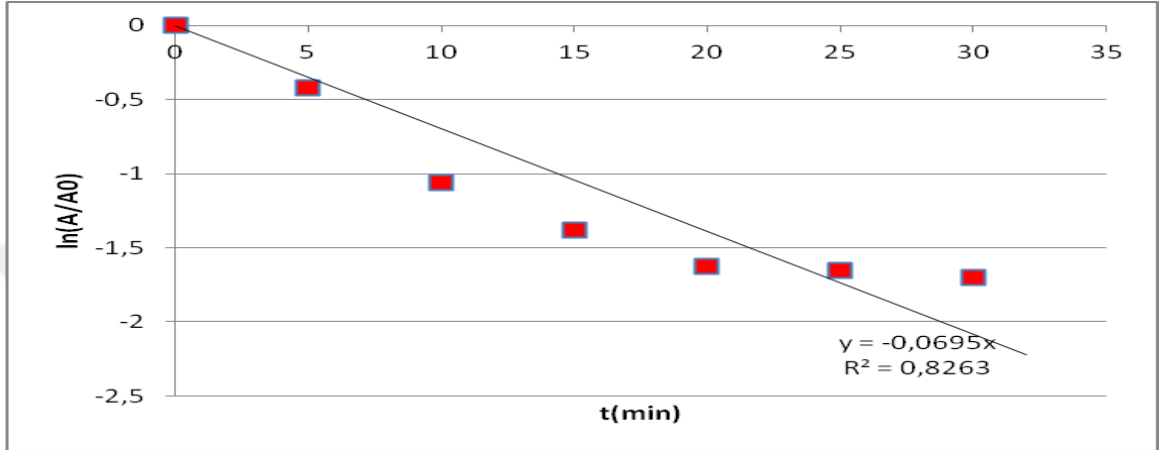
RB4 için katalitik ozonlama ile birlikte ozonlama uygulamalarında en iyi renk giderim verimine(%91) Zn(II) metal iyonu ile pH 2'de ulaşılmış olup tepkimenin kinetiği grafik 4.59'de verilmiştir.



Şekil 4.59 RB4 katalitik ozonlama ile birlikte SÖD uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, 0,6 mM Zn(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok)

4.8.5.2 RR2 ile için yapılan çalışmalar

RR2 için katalitik ozonlama ile birlikte SÖD uygulamalarında en iyi renk giderim verimine (%95), Mn(II) metal iyonu kullanılarak pH 12’de ulaşılmıştır. Bu çalışmanın kinetiği ile ilgili grafik aşağıda yer almaktadır.



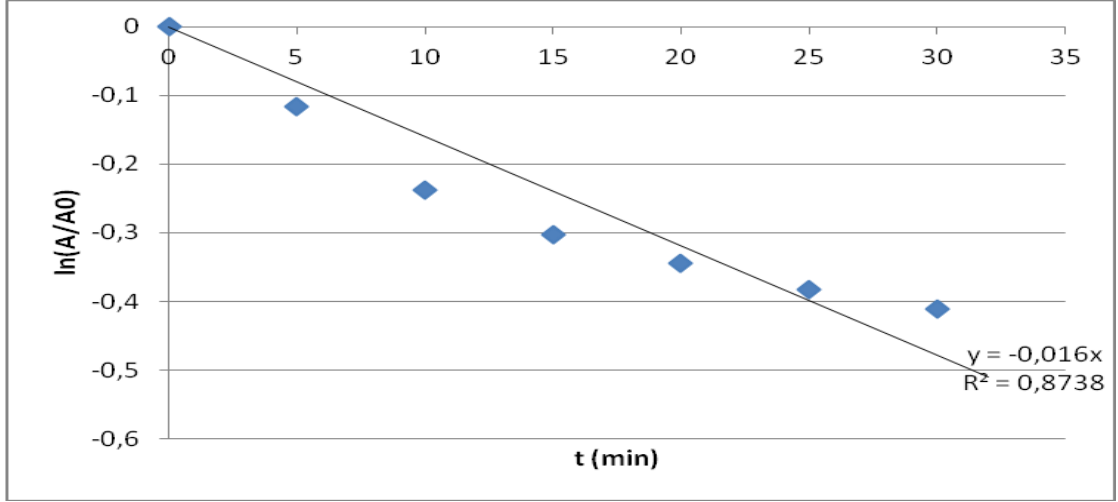
Şekil 4.60 RR2 katalitik ozonlama ile birlikte SÖD uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0 = 50$ mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, 0,6 mM Mn(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set: 10 °C)

4.8.6 Metal katalizörler varlığında ses ötesi dalga uygulamaları

0,6 mM derişimde Co(II), Mn(II), Fe(II) ve Zn(II) metal iyonları ilave edilmiş sentetik boyarmadde çözeltisine 30 dakika boyunca 30 kHz SÖD verilerek gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç boyarmadde derişimi 50 m/l ve örnek hacmi 40 ml’dir.

4.8.6.1 RB4 için yapılan çalışmalar

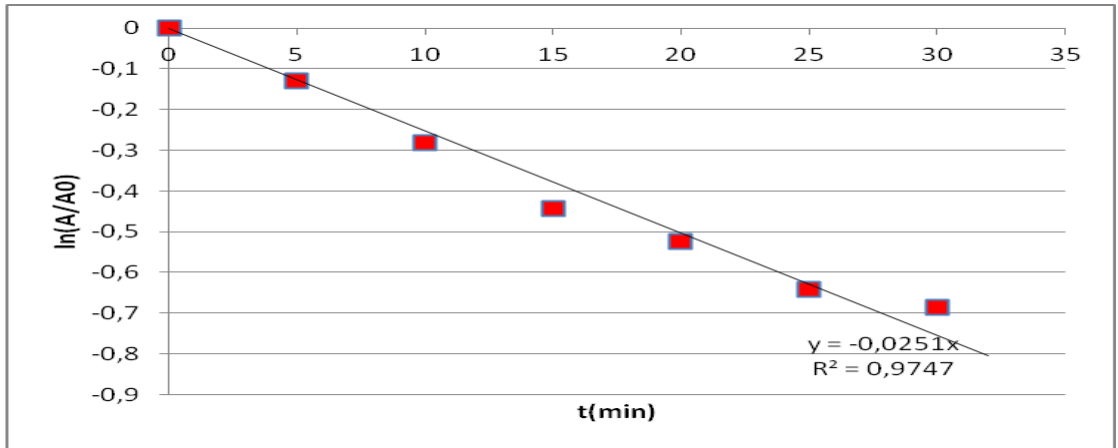
RB4 için metal katalizör varlığında SÖD uygulamalarında en iyi renk giderim verimine(%49) Fe(II) metal iyonu ile pH 2’de ulaşılmış olup tepkimenin kinetiği grafik 4.61’de verilmiştir.



Şekil 4.61 RB4 metal katalizör ile birlikte SÖD uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L, 30 kHz SÖD, 0,6 mM Fe(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok)

4.8.6.2 RR2 için yapılan çalışmalar

RR2 için metal katalizör varlığında SÖD uygulamalarında en iyi renk giderim verimine(%70) Co(II) metal iyonu ile pH 12'de ulaşılmış olup tepkimenin kinetiği grafik 4.62'de verilmiştir.



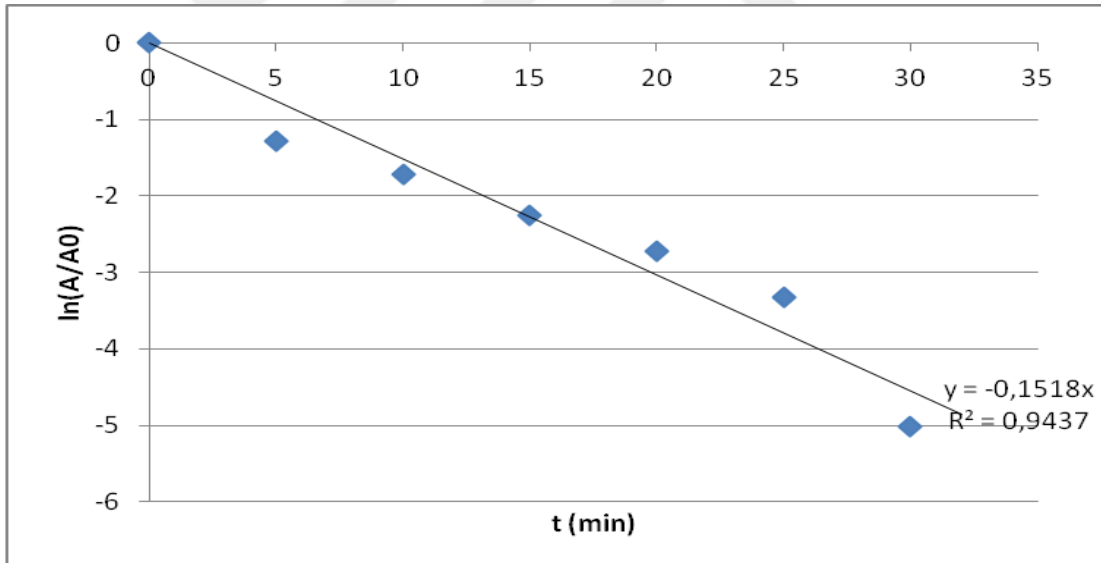
Şekil 4.62 RR2 metal katalizör ile birlikte SÖD uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/L, 30 kHz SÖD, 0,6 mM Co(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set: 10 °C)

4.8.7 Ses ötesi dalgalar ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama uygulamaları

0,6 mM derişimde Co(II), Mn(II), Fe(II) ve Zn(II) metal iyonları içeren sentetik boyarmadde çözeltisine 1000 mg/l H₂O₂ eklenip 30 dakika boyunca 30 kHz SÖD ile birlikte 0.4 g/h ozon verilerek gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç boyarmadde derişimi 50 m/l ve örnek hacmi 40 ml'dir.

4.8.7.1 RB4 için yapılan çalışmalarda

0,6 mM derişimde metal iyonu ve 1000 mg/l derişiminde H₂O₂ içeren 50 mg/L başlangıç RB4 derişimdeki sentetik çözeltiye, 30 kHz SÖD ve 0.4 g /h ozon verilerek gerçekleştirilen çalışmalarda, Fe (II) iyonuna ile pH 2'de %100 renk giderimi elde edilmiştir. Çalışmanın kinetiği ile bilgiler grafik 4.63'de verilmiştir.

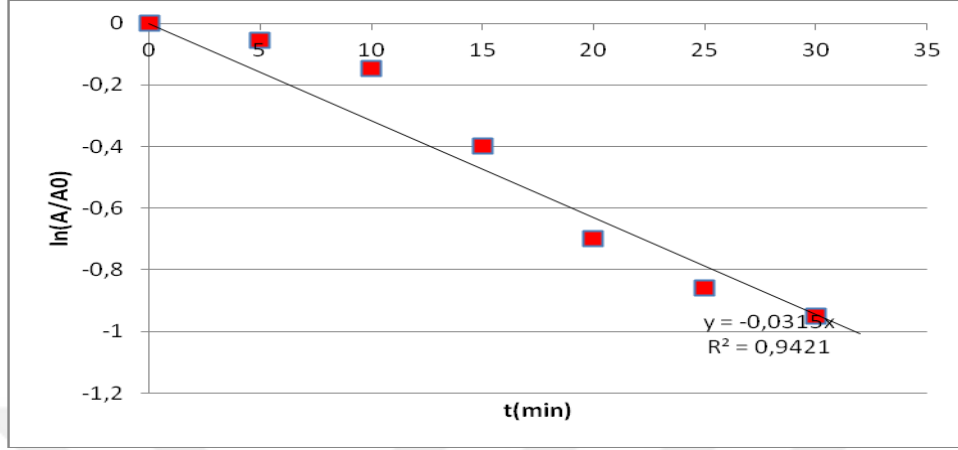


Şekil 4.63 RB4 SÖD ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği (C₀= 50 mg/l, 30 kHz SÖD, 0.4 g/h ozon, 1000 mg/L H₂O₂, 0,6 mM Fe(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolü yok)

4.8.7.2 RR2 için yapılan çalışmalarda

0,6 mM derişimde metal iyonu ve 1000 mg/l derişiminde H₂O₂ içeren 50 mg/L başlangıç RR2 derişimdeki sentetik çözeltiye, 30 kHz SÖD ve 0.4 g /h ozon verilerek

gerçekleştirilen çalışmalarda, Mn (II) iyone ile pH 12'de % 90 renk giderimi elde edilmiştir. Çalışmanın kinetiği ile bilgiler grafik 4.64'de verilmiştir.



Şekil 4.64 RR2 SÖD ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama uygulamaları ile renk giderimi çalışmaları kinetiği ($C_0= 50$ mg/l, 30 kHz SÖD, 0.4 g/h ozon, 1000 mg/L H_2O_2 , 0,6 mM Mn(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, banyo set : 10 °C)

En iyi renk giderim verimine ulaşılan deney koşullarında, RR2 ve RB4 için şekil 4.51 – 4.64 arasındaki şekillerde grafiksel olarak bulunan, bozunma tepkimelerinin hız sabitleri ve regresyon katsayıları çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.9 Tekli ve bileşik oksidasyon yöntemleriyle renk giderim tepkimelerinin hız sabitleri ve regresyon katsayıları

Renk Giderim Yöntemi	Hız sabiti (min^{-1})		Regresyon katsayıları(R^2)	
	RR2	RB4	RR2	RB4
SÖD	0,0037	0,0015	0,9088	0,9992
Ozonlama	0,02	0,0412	0,9816	0,9917
SÖD+Ozon	0,0256	0,0493	0,9778	0,9816
Homojen Katalitik Ozonlama	0,0336	0,0339	0,9274	0,987
SÖD+ Katalitik Ozonlama	0,0695	0,0843	0,8263	0,7474
Metal katalizör + SÖD	0,0251	0,016	0,9747	0,8738
SÖD+ H_2O_2 + Katalitik ozonlama	0,0315	0,1518	0,9437	0,9421

Çizelge 4.8 ve Şekil 4.51 – 4.64'ten görüldüğü gibi, regresyon katsayıları genelde yüksek olup önerilen denklem sistemi temsil etmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, çevre açısından oldukça zararlı olan azo boyar maddelerden Reactive Red 2 (RR2) ve Reactive Blue 4 (RB4)'ün tekli (SÖD, Ozon) ve bileşik (SÖD/Ozon, homojen katalitik ozonlama, SÖD/metal katalizörler, SÖD/ homojen katalitik ozonlama ve SÖD/ katalitik ozonlama/ H₂O₂) ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimi incelenmiştir.

Her iki boyar madde için 50 mg/L başlangıç derişiminde sentetik atıksular hazırlanarak farklı oksidasyon yöntemlerinin ve farklı ortam koşullarının(pH, sıcaklık vb.) renk giderim verimi üzerine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Her iki boya için ayrı ayrı SÖD uygulamalarıyla başlanan deneylerde, Reactive Red 2 için sıcaklık kontrolü yapmanın renk giderim verimi üzerine olumlu etki yaptığı gözlenmiş ve bu boyarmadde ile yapılan tüm çalışmalarda banyo set sıcaklığı 10 °C'a ayarlanmıştır. Reactive Blue 4 için ise sıcaklık kontrolü yapmanın, renk giderim verimi üzerine bazı deneylerde olumlu etki yapmadığı, bazılarında ise olumsuz etkileri göz önüne alınarak bu boyarmadde ile yapılan çalışmalarda sıcaklık kontrolü yapılmamıştır.

Her iki boyar madde ve bu boyarmaddelere uygulanan tüm oksidasyon yöntemlerinde ortam pH'ı ayarlanmış ve asidik şartlarını temsilen pH 2, nötr şartlar için pH7 ve alkali şartlarda sistem verimliliklerini gözlemek için pH 11 ve pH 12'de çalışmalar yürütülmüştür.

Tüm deney sonuçları dikkate alındığında, bileşik ileri oksidasyon yöntemlerinin sinerjik etkileri olduğu ve tekli yöntemlere göre daha iyi renk giderim verimleri elde edildiği görülmüştür.

Her iki boyarmadde için ayrı ayrı olmak üzere, uygulanan her bir yöntemde elde edilen en iyi sonuçlar karşılaştırılmıştır. Buna göre, 50 mg/L RR2 çözeltisi için en iyi renk giderim verimlerine pH 12'de ulaşıldığı görülmüş olup bu pH değerindeki sentetik atıksular için sadece 30 kHz frekansta sürekli SÖD uygulamalarında %10, sadece 0.4

g/saat ozon uygulamalarında % 75 renk giderim verimleri elde edilmiştir. SÖD ve ozonlamanın birlikte uygulandığı deneyde ise %78 renk giderim verimine ulaşılmıştır. 0.6 mM farklı metal katalizörler (Co(II), Fe(II), Mn(II) ve Zn(II)) kullanılarak gerçekleştirilen homojen katalitik ozonlama deneylerinde, RR2 için en iyi renk giderimi (%85) pH 12'de Co(II) metal iyonu ile elde edilmiştir. Yukarıda sözü edilen metal katalizörler varlığında, sadece SÖD uygulamalarında ise, en yüksek renk giderim verimi yine Co(II) ile %70 olarak elde edilmiştir. Katalitik ozonlamaya ilaveten SÖD uygulamalarında ise, pH 12'de Mn(II) ile %95 ve Fe(II) ile %94 renk giderimi elde edilirken, pH 7'de Co(II) ile % 95 ve Fe(II) ile %99 renk giderimi elde edilmiştir.

Reactive Blue 4 (RB4) için sadece SÖD uygulamalarında en iyi renk giderim verimi pH 2'de elde edilmiş olup %17 iken, sadece ozon uygulamalarında pH 2'de %70 ve pH 11'de % 51'dir. SÖD ve ozonlamanın birlikte uygulandığı çalışmalarda ise, pH 2'de % 76 ve pH 11'de % 66 renk giderimi elde edilmiştir. Bu boyarmadde için, katalitik ozonlama çalışmalarında pH 2'de en iyi renk giderim verimi Co(II) ile %60 iken, pH 11'de Zn(II) ile %64'tür. Metal katalizörler varlığında sadece SÖD uygulamalarında ise, pH 2'de Fe(II) ile %49 ve Co(II) ile %37 renk giderimi elde edilebilmiştir. Katalitik ozonlama ile birlikte SÖD uygulamalarında ise, pH 2'de Zn(II) ile %91, Co(II) ile %90 ve Fe (II) ile %42 renk giderimi elde edilirken, pH 11'de Fe(II) ile elde edilen renk giderim verimi % 82'ye yükselmiştir.

Sistemin, RR2 ve RB4 boyaarı çeşitli tekli ve bileşik oksidasyon yöntemleriyle renk giderimi ya da bozunma tepkimesinin yalancı 1. Mertebe olduğu bulunmuştur. Bu sonuç literatürde yeralan, diğer çalışmaların bulgularıyla uyusmaktadır.

KAYNAKLAR

- Adeyuyi, Y.G. 2001. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications, Ind. Eng. Chem. Res. 40, 4681-4715.
- Anonim. 2012. Web Sitesi: <http://www.sigmaaldrich.com>; Erişim Tarihi: 15.03.2012.
- Beltrán, F. J. 2004. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems; CRC Press.
- Cuiping, B., Xianfeng, X., Wenqi G., Dexin, F., Mo, X., Zhongxue, G. and Nian, X. 2011. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process, Desalination 278 , 84–90.
- Gogate, P. R., Pandit, A. B. 2004. A review of technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, Advances in environmental research 8 , 553-597.
- Gottschalk, C.; Libra, J. A. and Saupe, A. 2000. Ozonation of Water and Waste Water; Wiley-VCH.
- Gözmen, B., Kayan, B., Gizir, M. and Hesenov, A. 2009. Oxidative degradation of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods, J. Of Hazardous Materials 168, 129-136.
- He, Z., Song, S., Zhou, H., Ying, H. and Chen, J. 2007. C. I. Rective black 5 decolorization by sonolysis and ozonation, Ultrasonics sonochemistry 14.298-304.
- He, Z., Lin, L., Song, S., Xia, M., Xu, L., Ying, H. and Chen, J. 2008. Mineralization of C. I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism, Separation and Purification technology 62, 376-381.
- Hoigne, J., 1982. Mechanisms rate and selectivities of oxidation of organic compounds initiated by ozonation of water. In Handbook of Ozone Technology and Applications, Ann Arbor Science, Michigan, 1:341-379.
- İnce, N., Tezcanlı. G. 2001. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, Dyes and pigments 49, 145-153.
- İnce, N., Tezcanlı. G. 2001 Ultrasonod as a catalyst of aqueous reaction systems: the state of art and environmental applications, applied catalysis B: environmental 29, 167-176.
- İnce, N., Tezcanlı. G. 2004. Impacts of molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes, Ultrasonics 42, 591-596.

- İnce, N., Tezcanlı, G. 2004. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes, *Ultrasonics* 42, 603–609.
- Kılıç, M., Kestioğlu, K. 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi dergisi* Cilt 13, Sayı 1.
- Kocaer., O., Alkan, U. 2002. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ üniversitesi mühendislik mimarlık fakültesi dergisi* Cilt 7
- Kwon, B.G., Lee, J.H. 2006. Determination of Hydroperoxyl/Superoxide anion radical($\text{HO}_2^*/\text{O}_2^*$) concentration in the decomposition of ozone using a kinetic method, 500-712.
- Kusvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Atanur, O.M., Yavuz, H. I. and Erbatur, O. 2004. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* B109, 85–93.
- Kusvuran, E., Irmak, S., Yavuz, H. I., Samil A. and Erbatur, O. 2005. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye, *Journal of Hazardous Materials* B119, 109–116.
- Lau, T. K. Chu, W., Graham, N. 2007. Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O-3 processes, *Water Res.* 41, 765-774.
- Li, B., Xu, X., Zhu, L., Ding, W. and Mahmood, O. 2010. Catalytic ozonation of industrial wastewater containing chloro and nitro aromatics using modified diatomaceous porous filling, *Desalination* 254, 90–98.
- Manu, B., and Chaudhari, S., 2002. "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes", *Bioresource Technology*, **82**(3), 225-23.
- Martins, A., Canalli, V., Azevedo, C. and Pires, M. 2006. Degradation of pararosaniline dye by ozonation and sonolysis, *Dyes and pigments* 68, 227-234.
- Parsa, J.B., Negahdar S.H. 2012 Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods, *Separation and Purification Technology* 98, 315–320.
- Peternal, I., Koprınavac, N., Kusic, H. 2006. UV-based processes for reactive azo dye mineralization, *Water Research* 40, 525-532.
- Pillai, K.C., Kwon, T.O., Moon S. 2009. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , H_2O_2 and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions, *Applied Catalysis B: Environmental* 91, 319–328.

- Rao, Y. F., Chu, W. 2009. A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O-3 processes, *Chemosphere* 74, 1444-1449.
- Rehorek, A., Tauber, M. and Gübitz, G. 2004. Application of power ultrasound for azo dye degradation, *Ultrasonic chemistry* 11, 177-182.
- 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 alternatives. *Bioresource Technology*, 77:247-255.
- Sapach, R., Viraraghavan, T. 1997. An introduction to the use of hydrogen peroxide and ultraviolet radiation: An advanced oxidation process. *J. Sci. Health*, A32(8), 2355-2366.
- Santos, A.B., Cervantes F.J., Lier, J.B. 2007, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology* 98, 2369–2385.
- Song, S., Ying, H., He, Z., Chen, J. 2007. Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis, *Chemosphere* 66, 1782-1788.
- Söğüt, O., Akgün 2007. M., Treatment of textile wastewater by SCWO in tube reactor, *J. of supercritical fluids* 43, 106-111.
- Söğüt, O., Akgün, M. 2009. Removal of C. I. Basic Blue 41 from aqueous solution by supercritical water oxidation in continuous-flow reactor, *J. of industrial and engineering chemistry*.
- Suslick, K.S., 1988. "Ultrasound", VCH Publishers, 1,129-130, 144.
- Tezcanlı, G. , İnce, N.2003. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound, *ultrasonic sonochemistry* 10, 235-240.
- Tezcanlı, G. , İnce, N. 2004. Individual and combined effects of ultrasound, ozon and UV irradiation: a case study with textile dyes, *Ultrasonics* 42, 603-609.
- Thompson, L.H., Doraiswamy, L.K., 1999. " Sonochemistry: science and Engineering", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38: 1215-1249.
- Tomiyasu, H., Fukutomi, H., Gordon, G. 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 24(19):2962-2966.
- Türel, G., Alaton, İ., Hancı, T. 2008. Boyar madde üretimi atıksularının Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı, *İTU Dergisi Su Kirlenmesi Kontrolü* , Cilt 18, Sayı: 2-3, 13-22.

- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z. and Kettrup, A. 2003. , Ozonation of an azo dye C. I. Remazol Black 5 and toxicological assesment of its oxidation products, *Chemosphere* 52, 1225-1232.
- Wu, C.H., Kuo C.Y., Chang, C.L. 2008. Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor, *Journal of Hazardous Materials* 154, 748-755.
- Wu, C.H., Kuo C.Y., Chang. 2008. Decolorization of C.I. Reactive Red 2 by catalytic ozonation processes, *Journal of Hazardous Materials* 153, 1052–1058.
- Wu, C.H. 2008. Decolorization of C.I. Reactive Red 2 in O₃, Fenton-like and O₃/Fenton-like hybrid systems, *Dyes and Pigments* 77, 24-30.
- Wu,C.H., Yu, C.H. 2009. Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system, *Journal of Hazardous Materials* 169, 1179–1183.
- Wu, C.H.,Chang, C.L, Kuo C.Y. 2008. Decolorization of Procion Red MX-5B in electrocoagulation (EC), UV/TiO₂ and ozone-related systems, *Dyes and Pigments* 76, 187-194.
- Velegraki, T., Poulios, I., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P. and Mantzavinos, D. 2006. Fotocatalytic and sonolitic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution, *Applied catalysis B: environmental* 62, 159-168.
- Voncina D. B., Majcen-Le-Marechal A. 2003. “Reactive dye decolorazaiton using combined ultrasound/H₂O₂”, *Dyes and Pigments*, 59:173-179.

EKLER

EK 1 Renk giderimi örnek hesaplamalar

EK 2 Absorbansın zamanla değişimi

EK 3 Tepkime Hız Sabitlerinin Hesaplanması

EK 1 Renk Giderimi Örnek Hesaplamalar

50 mg/L başlangıç boyarmadde derişimindeki ve içerisine herhangi bir ilave yapılmamış (metal katalizör, hidrojen peroksit, pH ayarlaması için NaOH veya H₂SO₄) sentetik çözeltilinin ilk absorbansı A₀ olmak üzere, absorbansın zamanla değişiminden yararlanılarak renk giderimi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Renk giderimi: } \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

Deneylere başlamadan önce her iki boyar maddenin spektrumu alınarak en yüksek absorbans değerini veren dalga boyları (λ) belirlenmiş (RR2, $\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$; RB4 $\lambda_{\text{max}} = 603 \text{ nm}$)'tir.

1. RR2 için örnek renk giderim verimi hesabı

t=0 anında A₀: 0,646

t= 30(min) A₃₀: 0,139

$$\% \text{ Renk giderimi: } \frac{0,646 - 0,139}{0,646} \times 100 = \% 78,5$$

2. RB4 için örnek renk giderim verimi hesabı

t = 0 anında A₀: 0,145

t=30 (min) A₃₀: 0,032

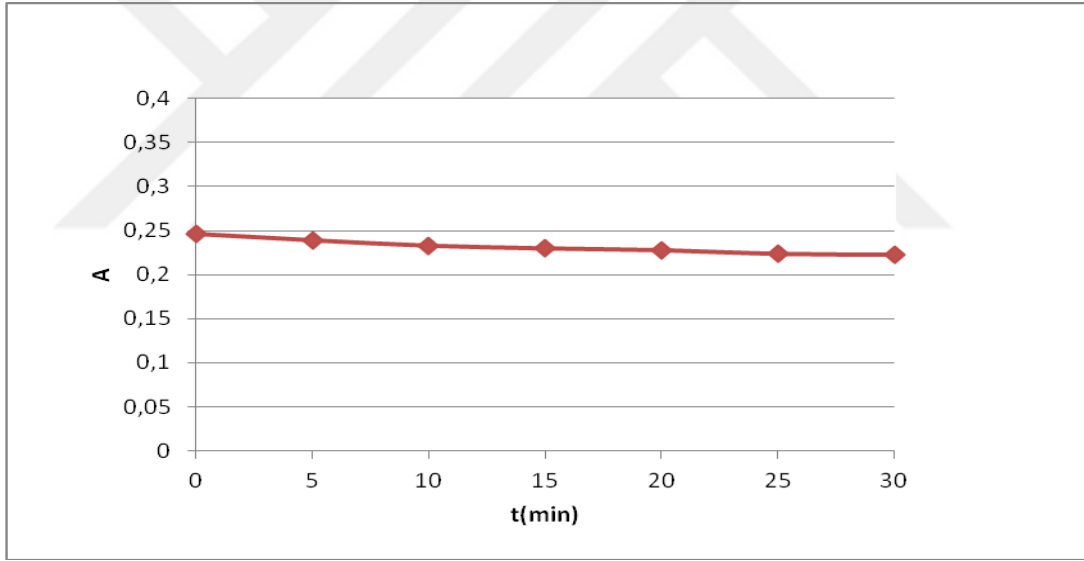
$$\% \text{ Renk giderimi: } \frac{0,145 - 0,032}{0,145} \times 100 = \% 77,9$$

EK 2 Absorbansın Zamanla Değişimi

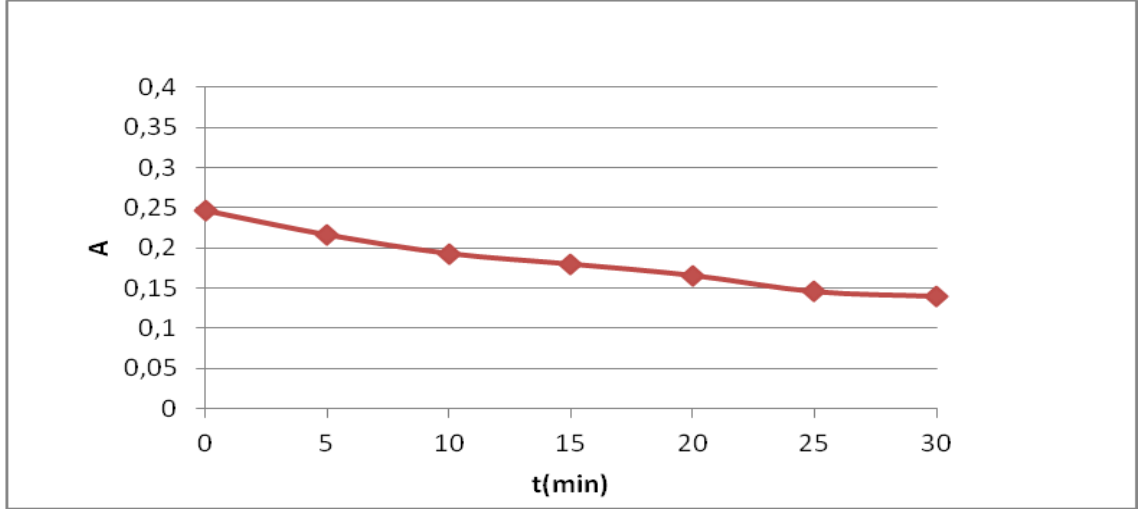
Her iki boyarmadde (RR2 ve RB4) için, tüm deneylerde 5 dakika aralıklarla ile 2 ml örnek alınarak absorbans ölçümleri yapılmıştır. Absorbans ölçümleriyle Ek 1'deki formül kullanılarak boyarmaddeler için renk giderim verimleri hesaplanmış, böylelikle uygulanan ileri oksidasyon yönteminin renk giderim verimi üzerindeki etkinliği ölçülmüştür.

1) RR2 için absorbansın zamanla değişimi

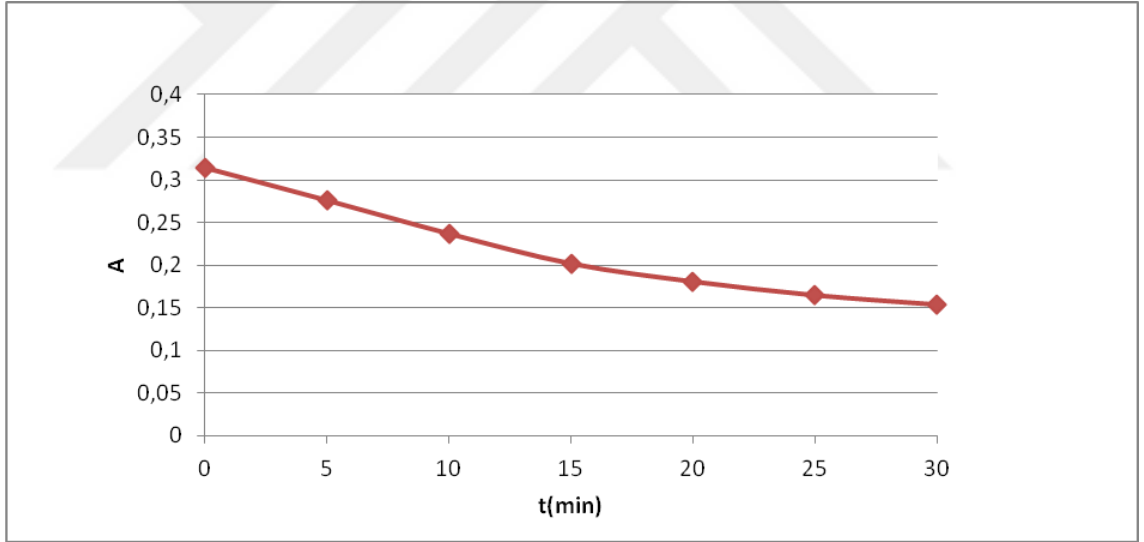
RR2 boyarmaddesi için uygulanan tüm ileri oksidasyon yöntemleri için en iyi renk giderim verimine ulaşılan deneylerde absorbansın zamanla değişimi grafiğe geçirilmiştir.



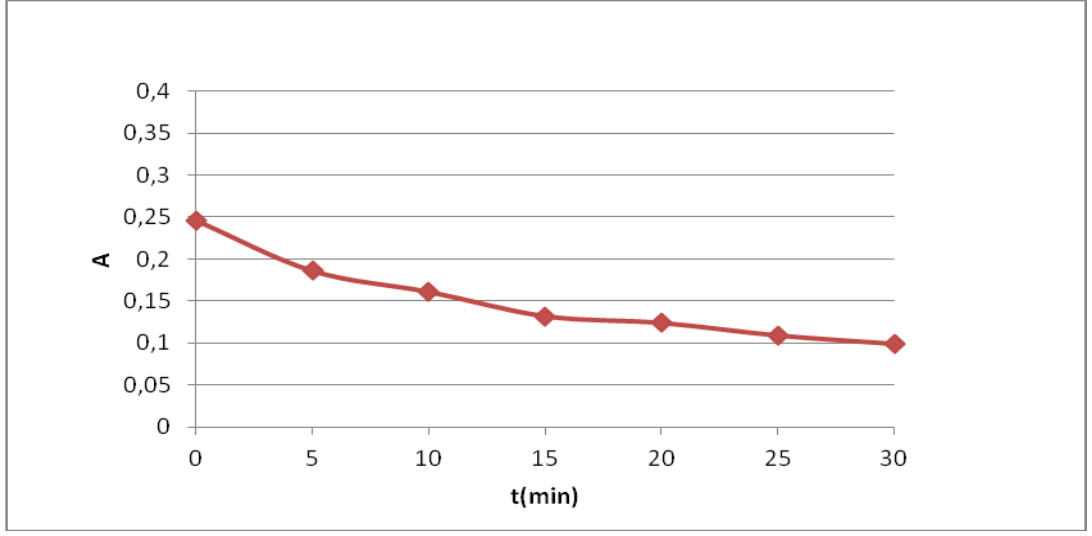
Şekil 1. RR2 için Ses ötesi dalgalar ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C₀:50 mg/L, SÖD frekansı 30kHz, SÖD güç yoğunluğu 4.5 kJ/ml, genlik %100, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, sıcaklık kontrollü)



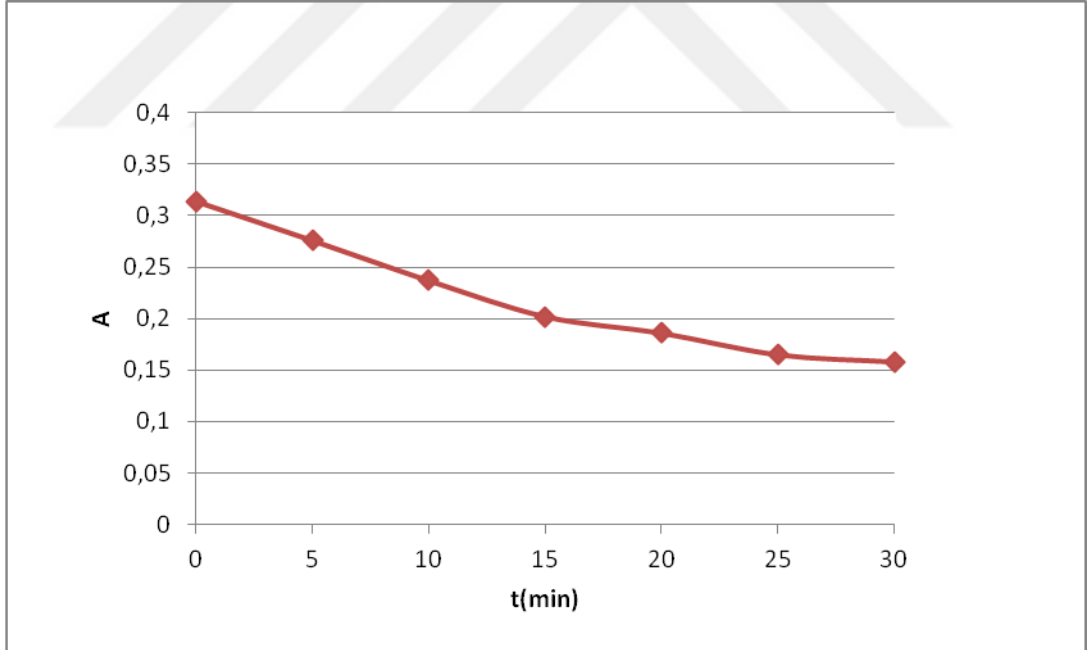
Şekil 2. RR2 için ozonlama ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, ozon debisi 0.4 g/h örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, sıcaklık kontrollü)



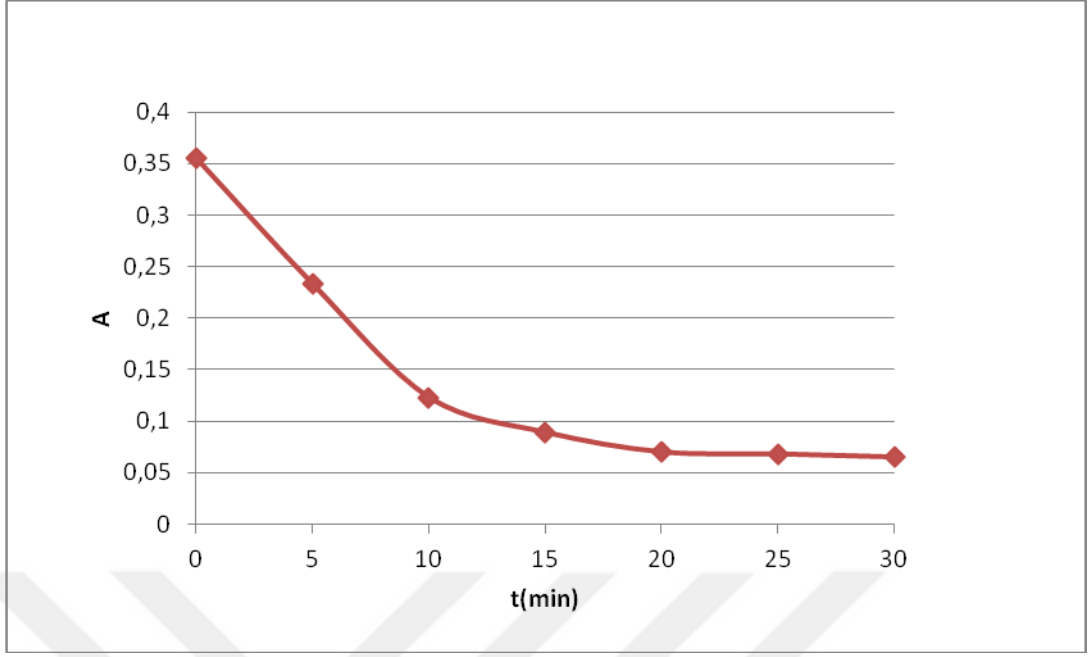
Şekil 3. RR2 için Ses ötesi dalgalar ile birlikte ozonlama çalışmalarıyla renk gideriminde absorbansın zamanla değişim grafiği (C_0 :50 mg/L, SÖD frekansı 30kHz, SÖD güç yoğunluğu 4.5 kJ/ml, genlik %100, ozon debisi: 0.4 g/h, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, sıcaklık kontrollü)



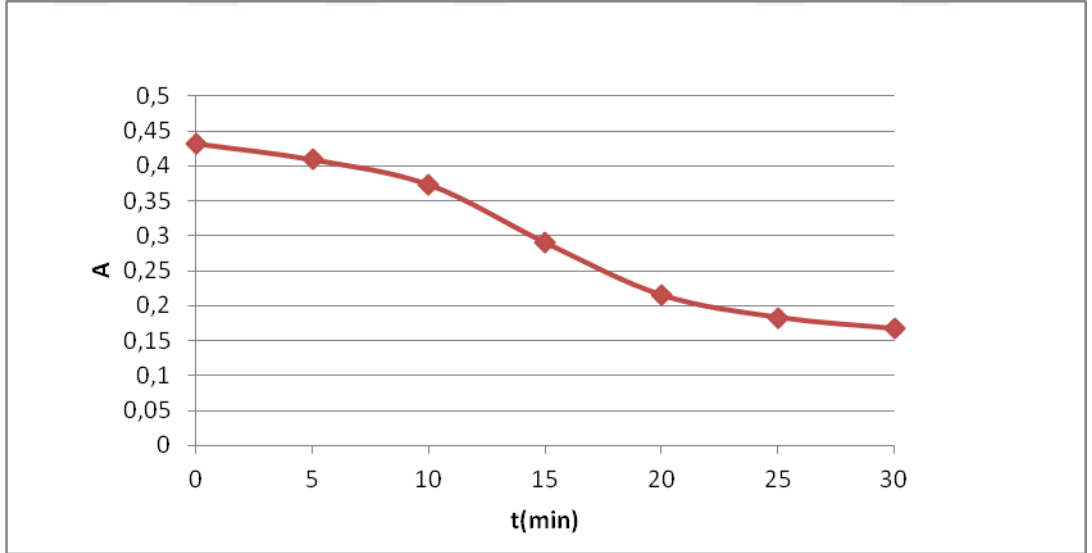
Şekil 4. RR2 için katalitik ozonlama ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, ozon debisi 0.4 g/h, 0,6 mM Co(II), örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, sıcaklık kontrollü)



Şekil 5. RR2 için Metal katalizör varlığında SÖD uygulamalarıyla renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, 30 kHz SÖD, Co(II): 0.6 mM, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, sıcaklık kontrollü)



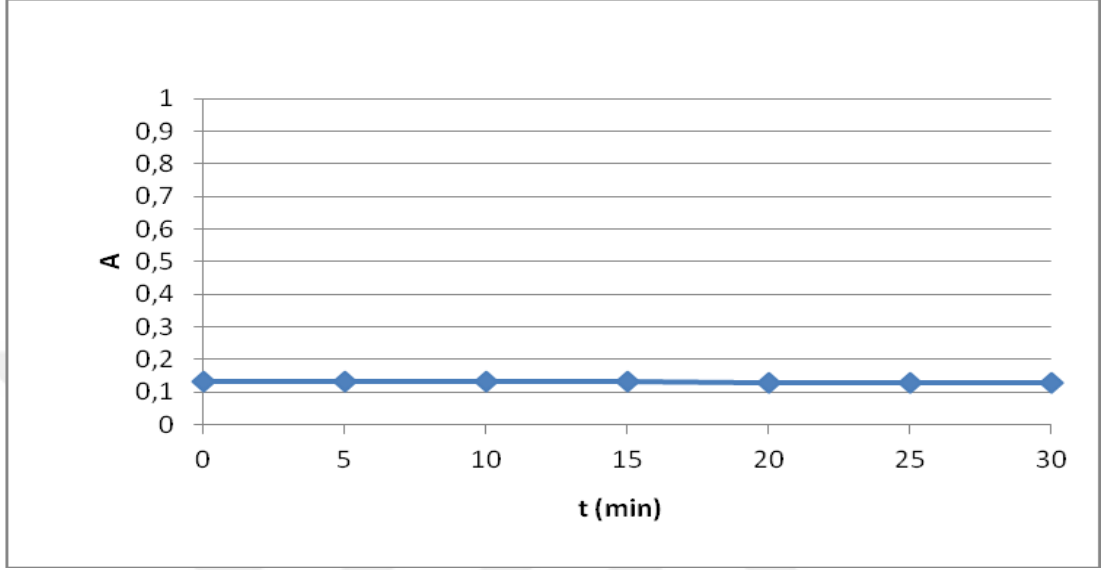
Şekil 6. RR2 için SÖD ile birlikte katalitik ozonlama uygulamalarıyla renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, Mn(II): 0.6 mM, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, sıcaklık kontrollü)



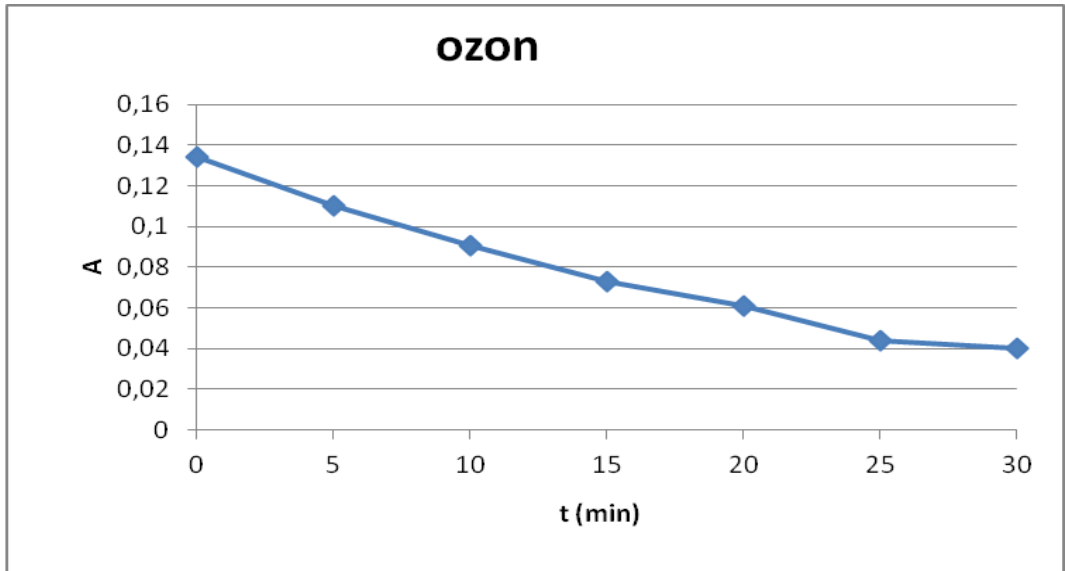
Şekil 7. RR2 için SÖD ve hidrojen peroksit ile birlikte katalitik ozonlama uygulamalarıyla renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, ozon debisi: 0.4 g/h, Mn(II):0.6 mM, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 12, sıcaklık kontrollü)

2) RB4 için absorbansın zamanla değişimi

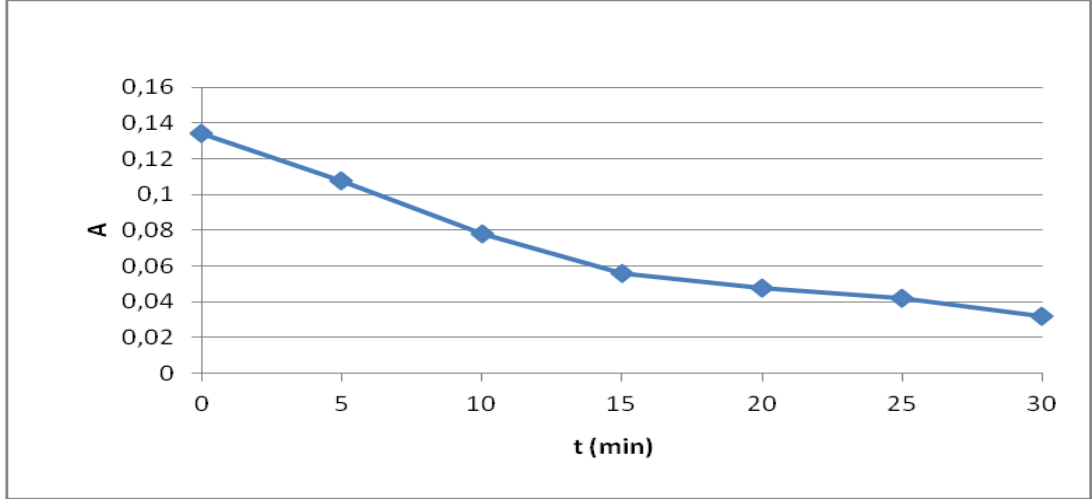
RB4 boyarmaddesi için uygulanan tüm ileri oksidasyon yöntemleri için en iyi renk giderim verimine ulaşılan deneylerde absorbansın zamanla değişimi grafiğe geçirilmiştir.



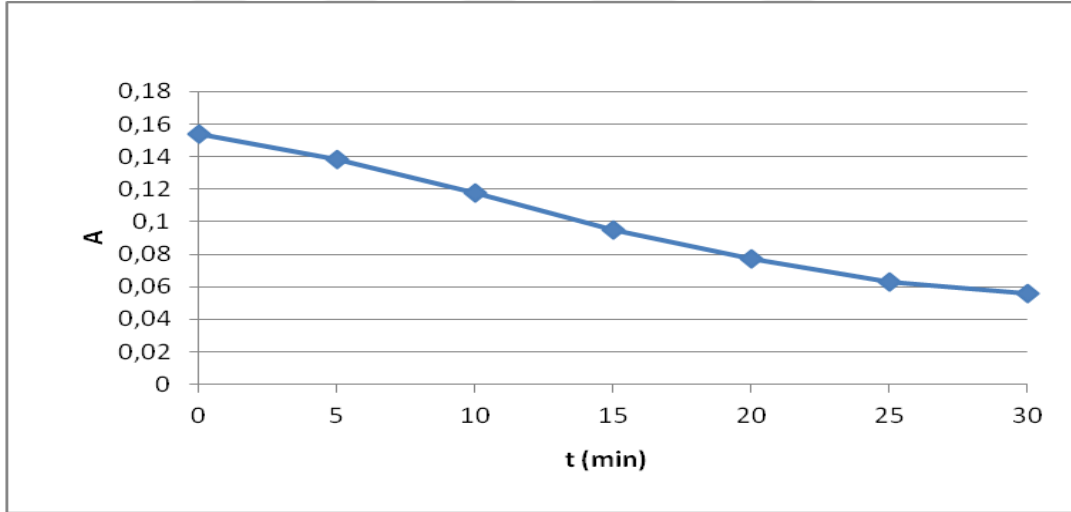
Şekil 8. RB4 için Ses ötesi dalgalar ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, SÖD frekansı 30kHz, SÖD güç yoğunluğu 4.5 kJ/ml, genlik %100, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 11, sıcaklık kontrolsüz)



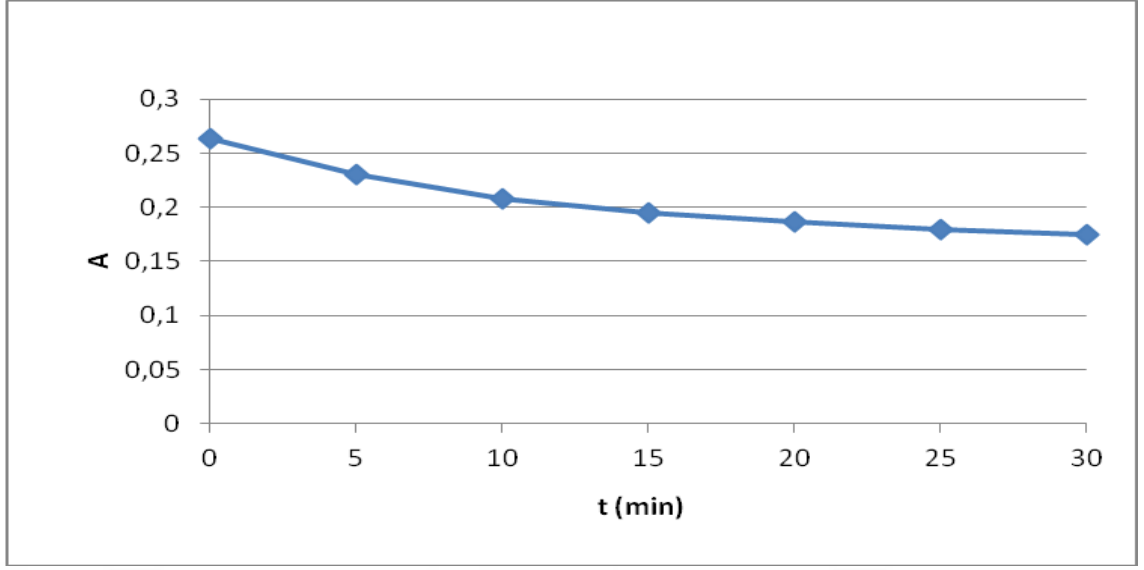
Şekil 9. RB4 için ozonlama ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, ozon debisi: 0,4 g/h, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolsüz)



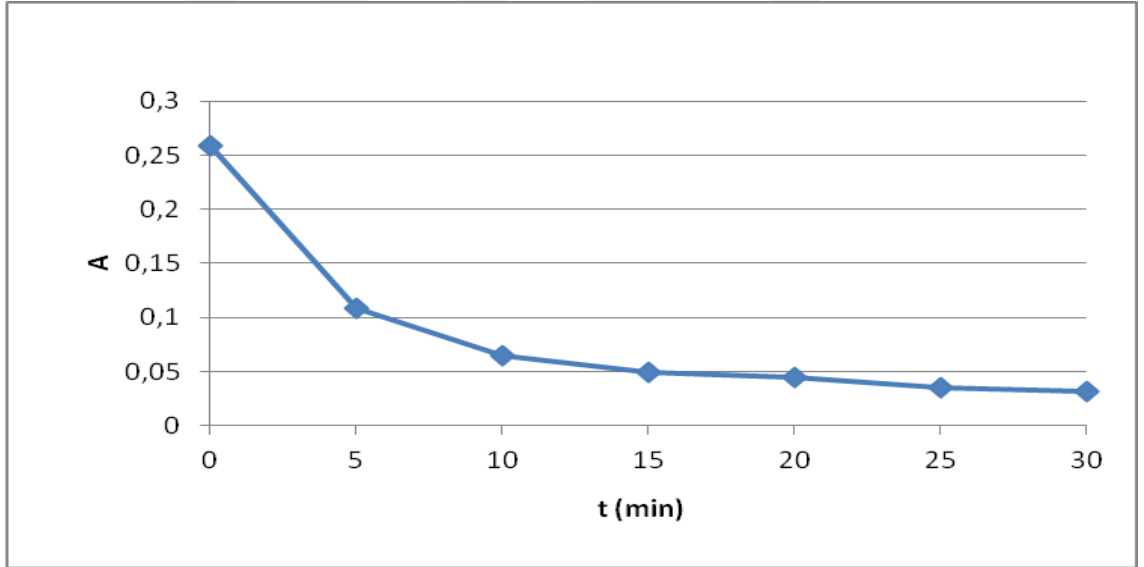
Şekil 10. RB4 için Ses ötesi dalgalarla birlikte ozonlama ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, SÖD frekansı 30kHz, SÖD güç yoğunluğu 4.5 kJ/ml, genlik %100, ozon debisi: 0.4 g/h, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolsüz)



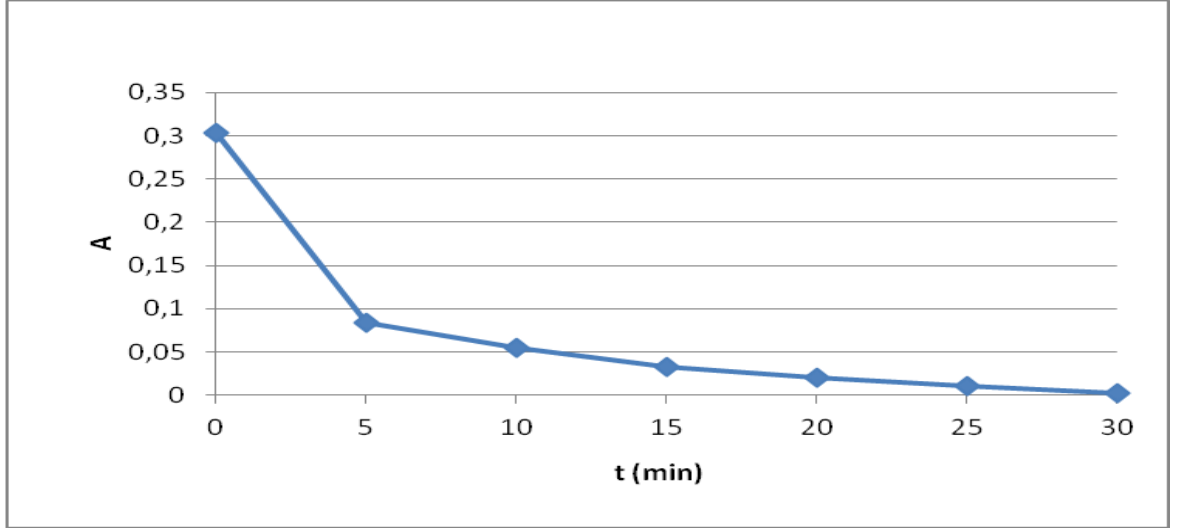
Şekil 11. RB4 için katalitik ozonlama ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, ozon debisi: 0,4 g/h, Zn(II): 0,6 mM, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 11, sıcaklık kontrolsüz)



Şekil 12. RB4 için katalizör varlığında SÖD ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, 30 kHz SÖD, Fe(II): 0,6 mM, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolsüz)



Şekil 13. RB4 için SÖD varlığında katalitik ozonlama ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, 30 kHz SÖD, 0,4 g/h ozon, Zn(II): 0,6 mM, örnek hacmi: 40 ml, 30 dakika, pH 2, sıcaklık kontrolsüz)



Şekil 14. RB4 için SÖD ve hidrojen peroksit varlığında katalitik ozonlama ile renk gideriminde absorbansın zamanla değişimi grafiği (C_0 :50 mg/L, 30 kHz SÖD,0.4 g/h ozon, Fe(II): 0,6 mM, örnek hacmi:40 ml, 30dakika, pH 2, 1000 mg/L H_2O_2 , sıcaklık kontrolsüz)

EK 3 Tepkime Hız Sabitlerinin Hesaplanması

Bu çalışmada, tepkime hız sabitleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$r_A = \frac{dA}{dt} = -kA$$

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln A - \ln A_0 = -kt - 0$$

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt$$

Burada,

A : Absorbans

t: süre (min)

k: hız sabiti' (min⁻¹)dir.

Örnek tepkime hız sabiti hesabı

t=0 anında A₀: 0,646

t= 30(min) A₃₀: 0,139

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt$$

$$\ln\left(\frac{0,139}{0,646}\right) = -k \cdot 30$$

$$-1,537 = -k \cdot 30$$

k: 0.051

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nisan ZORLU

Doğum Tarihi : 14.04.1982

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim durumu (Kurum ve yıl)

Lise : Cumhuriyet Lisesi (2000)

Lisans : Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü (2007)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim dalı (Şubat 2008-Eylül 2013)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Bilgece Eğitim&Danışmanlık 2010

MEKSA Vakfı 2011