

Reaktif boya banyolarında kullanılan iyon tutucuların yüksek pH'da ozon oksidasyonu ile renk giderimi üzerine etkisi

Tuğba ÖLMEZ*, Işık KABDAŞLI, Olcay TÜNEY

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyar maddelerden Procion Navy HEXL ile boyama proseslerinde iyon tutucu olarak kullanılan EDTA ve EDTMPA'nın yüksek pH'da ozon ile renk ve organik madde giderimi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve anılan iyon tutucuların ortamda ayrı ayrı ve Procion Navy HEXL ile birlikte bulunmaları durumunda oksidasyon karakterindeki değişimleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %72 KOİ giderim verimi elde edilmiş ve rengin tamamına yakını giderilmiştir. EDTMPA ve EDTA'nın ortamda tekil olarak bulunmaları durumunda 90 dakikalık ozonlama sonunda, EDTMPA ve EDTA için sırasıyla 2.81 ve 3.32 mg O₃/mg giderilen KOİ ozon tüketim oranında, % 80 ve % 43 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Boyar madde ve iyon tutucuların ortamda tekil ve birlikte bulunmaları durumunda organik maddenin ozon ile oksidasyonun görünür birinci derece reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir. Elde edilen KOİ giderim hızları EDTMPA'nın (0.0291 1/dak) EDTA ya (0.0258 1/dak) nazaran daha hızlı okside olduğunu göstermiştir. Yüksek pH'da boyar maddenin ortamda EDTA ile birlikte bulunması durumunda 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 78 lik KOİ giderimi 2.88 mg O₃/mg giderilen KOİ ozon tüketim oranında gerçekleşmiştir. Ortamda boyar madde ve EDTMPA'nın beraber bulunması durumunda ise bu değerler sırası ile % 90 ve 2.40 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak bulunmuştur. İyon tutucunun boyar maddenin kromofor grubunun oksidasyonu engellenmediği ancak bu grubun aynı seviyede oksidasyonu için gerekli süreyi uzattığı tespit edilmiştir. Aminopolikarboksilat yapısına sahip ve iyon tutucu olarak kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin renk giderim hızını, fosfonik asit yapısına sahip iyon tutuculara nazaran daha fazla yavaşlattığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Boya banyoları yardımcı kimyasalları, EDTA, EDTMPA, reaktif boya banyoları, renk ve organik madde giderimi, tekstil endüstrisi, yüksek pH'da ozon ile oksidasyon.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Tuğba ÖLMEZ. tolmez@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 42.

Bu makale, 07-09 Haziran 2006 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 14.11.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 15.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effect of chelating agents on reactive dyebaths color removal with high pH ozone oxidation

Extended abstract

Color is one of the characteristic parameters of textile industry wastewaters. Although there are several physical-chemical methods applied for color removal such as adsorption, membrane processes and chemical oxidation, chemical oxidation has become the method of choice due to its high efficiency and ease of operation. Ozone is one of the most effective oxidant used for this purpose. Ozone oxidation of textile industry wastewaters, spent and simulated dye baths has been a focus of investigations (Davis et al., 1982; Grau, 1991; Carrière et al., 1993; Namboodri et al., 1994a,b). Mechanism and kinetics of ozonation of synthetic dye solutions were also extensively studied (Snider and Porter, 1974; Perkins et al., 1980; Teramoto et al., 1981; Perkins et al., 1995). Actual dye baths involve the use of several assisting chemicals in addition to dyes. Basic chemicals used in reactive dyeing are NaCl, Na₂CO₃ and sequestering agents. NaCl is used to facilitate diffusion of the dye to the fiber. Na₂CO₃ mostly has a dual purpose: it helps the fixing of the dye and increasing and buffering the pH. Sequestering agents are chelate forming ligands that bind the metal ions such as Cu²⁺, Fe²⁺, and prevent their interference with dye. Kabdaşlı et al. (2002) studied the effect of assisting chemicals in the dye bath on ozonation of dyestuffs. They found out that sequestering agents exerted a significant effect on the ozone oxidation of the dye by reducing the reaction rate and increasing the amount of ozone being used, while NaCl and Na₂CO₃ had negligible effect on color removal. Commonly used conventional sequestering agents such as NTA (nitrilo triacetic acid) and EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid) contain aminopolycarboxylate groups. Recently a new generation sequestering agents that are based on phosphonic acid derivatives has been introduced. The advantage of these compounds in addition to their capability of strongly binding the metal ions, is their stability at high temperatures employed in reactive dyeing.

The study aimed to assess several aspects of oxidation dye bath assisting chemical, by ozonation emphasizing their effect on decolorization at high pH. In the first stage of experiments dyestuff and chelating agents were separately oxidized by ozone at high pH. In the second stage, oxidation of the combination of dyestuff and chelating agent was carried out.

The dyestuff used in the experiments was Procion brand Navy HEXL that involved the bifunctional group bis(amino chlorotriazine) and have been frequently used for dyeing cellulosic fibers. The chelating agents selected were, EDTA which has been used commonly as a conventional sequestering agent and a new generation sequestering agents EDTMPA (ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid) which has been actually used in textile dyeing and had a similar structure to EDTA. EDTA and EDTMPA concentrations were selected considering the actual concentrations used in the reactive dye baths. Oxidation experiments were conducted at pH 10.5 which was also reflected the actual pH of the spent dye bath.

Oxidation of the Procion Navy HEXL was relatively fast providing over 50 % color removal in 3 minutes and reaching almost complete removal in 10 minutes. COD removal efficiency was 72% at the end of the 15 minute reaction time. At the end of the experiment a specific ozone consumption of 0.8 mg O₃ /mg COD removed was determined. The evaluation of the single dye ozonation results showed that pseudo-first order kinetic expression was applicable with respect to the COD.

80 % and 43 % COD removal efficiencies were obtained in 90 minutes by the ozonation of 2.293 mM EDTMPA and EDTA solutions respectively. The ozone utilization ratios were of 2.8132 mg O₃/mg COD removed for EDTMPA and 3.32 mg O₃/mg COD removed for EDTA at the end of the oxidation period. The evaluation of the results showed that pseudo-first order kinetic was also applicable for the oxidation of selected chelating agents with respect to COD. The rate constants were 0.0291 and 0.0258 1/min for EDTMPA and EDTA respectively. As can be seen from the results it can be concluded that EDTMPA could oxidize more rapidly than EDTA.

Results of ozone oxidation of combination of the dye and chelating agents at pH 10.5 showed that when they were existed together oxidation rate of both reduced. The same degree of color removal (below 100 Pt-Co) was obtained in 30 minutes for EDTMPA and 60 minutes for EDTA versus 10 minutes when dye existed singly. COD removal characteristics of the systems were also modified when the dye and chelating agents existed in combination as well as pseudo-first order reaction rates.

Keywords: Color and organic matter removal, dye bath additive, EDTA, EDTMPA, high pH ozonation, reactive dye baths, textile industry.

Giriş

Tekstil endüstrisi üretim ve istihdam bakımından Türkiye'nin ve dünyanın önemli endüstrileri arasında yer almaktadır. Bu endüstri dalı meydana getirdiği çevresel kirlilik yükü açısından değerlendirildiğinde, kullanılan hammaddeler, prosesler, uygulanan teknolojiler, kullanılan kimyasallar ve ürünler açısından çok karmaşık ve değişken bir yapı sergilemektedir. (EPA, 1997; EPA, 1998). Tekstil endüstrisinde gerek oluşum miktarı gerekse içerdiği kirlenmeler bakımından önem taşıyan atıksuların büyük bir çoğunluğu boyama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Boyama işlemleri sonucu oluşan atıksuların en karakteristik kirlenici parametrelerinden biri renk olup; bu tür atıksularda çözünmüş ve koloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı söz konusu işlemlerde kullanılan boyar maddelerdir. Yapısal özellikleri ve çevre kirlenmesi açısından taşıdıkları önemleri nedeniyle boyama işlemlerinden kaynaklanan atıksuların arıtma seçeneklerinin tanımlanmasında boyar maddelerin arıtılabilirliklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde kimyasal çöktürme, oksidasyon, elektrokoagülasyon gibi fizikokimyasal arıtma metotları kullanılmaktadır. Bunun ile birlikte çözünmüş formdaki rengin gideriminde diğer yöntemler ile etkin renk giderimi sağlanamadığından yüksek giderme verimlerinin elde edilmesi nedeniyle kimyasal oksidasyon uygulamalarına başvurulmaktadır. Bunlardan, ozon ile oksidasyon tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi toplam atıksularında ve boya banyoları atıksularında ozon ile renk giderim prosesinin uygulanması üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Carrière vd., 1993; Davis vd., 1982; Namboodri vd., 1994a, b; Tünay vd., 1996; Grau, 1991). Benzer olarak tekstil boyar maddelerin ozon ile oksidasyon mekanizmalarının tayini ve reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi konusunda da literatürde birçok araştırmaya rastlanmaktadır (Teramoto vd., 1981; Snider vd., 1974; Perkins vd., 1980).

Tekstil endüstrisinde boyama işleminin veriminin artırılması amacıyla boya banyolarında farklı fonksiyonlara sahip çeşitli yardımcı kim-

yasal maddeler kullanılmaktadır. Bu yardımcı kimyasal maddeler NaCl, Na₂CO₃ ve iyon tutucu olarak sıralanabilmektedir. NaCl ortamın iyonik gücünü artırarak boyar maddenin kumaşa difüzyonunu kolaylaştırmak için kullanılmaktadır. Na₂CO₃ ise hem boyar maddenin kumaş üzerine daha iyi sabitlenmesi hem de reaktif boyama için gerekli yüksek pH değerlerine ulaşılabilmesi amaçlarına hizmet etmektedir. İyon tutucular ise boyama kalitesine olumsuz etki eden Ca²⁺ ve Fe²⁺ gibi iyonların bu girişimini engellemek amacıyla kullanılmaktadır.

Kabdaşlı ve diğerleri (2002) reaktif boyar maddede içeren boya banyoları üzerinde yürüttükleri bir çalışmada uygulamada kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin ozon ile renk giderim mekanizması üzerine etkileri araştırmışlardır. Bu çalışmada, NaCl ve Na₂CO₃ kullanımının ozon ile renk gideriminde proses verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı buna karşılık iyon tutucu olarak kullanılan kimyasalın mevcudiyetinin gerek kullanılan ozon miktarını gerekse oksidasyon süresini artırdığı rapor edilmiştir.

Tekstil endüstrisi boya banyolarında kullanılan iyon tutucular genel olarak Ca²⁺ ve Fe²⁺ gibi iyonlarla yüksek stabilitede kompleks oluşturabilen, organik yapıya sahip maddelerdir. Bunlardan aminopolikarboksilat yapısına sahip NTA (nitrilo triasetik asit) ve EDTA (etilen-diamin tetraasetik asit) boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ise fosfonik asit kökenli iyon tutucuların kullanımında bir artış gözlenmektedir. Özellikle reaktif boyar maddeler ile boyama uygulamalarında yüksek sıcaklıklara çıkılması zorunluluğu ve aminopolikarboksilat tipi iyon tutucuların yüksek sıcaklıklarda yapılarının bozulması, fosfonik asit türevi iyon tutucuların kullanımını gerekli kılmaktadır. Kullanımına sık rastlanan fosfonik asitler yapısal olarak, iyi bilinen EDTA ve NTA gibi aminopolikarboksilatlarla benzerlik göstermektedir. Fosfonik asitlerde aminopolikarboksilatlarda bulunan -CH₂-COOH kökleri yerine C-PO(OH)₂ grubu bulunmaktadır.

Ölmez ve diğerleri (2004) iyon tutucu olarak EDTA ve EDTMPA'nın Procion Navy HEXL

boyar maddesini içeren bir boyama banyosundan düşük pH'da ozon ile renk ve organik madde giderimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Düşük pH'da yürütülen bu çalışmada iyon tutucunun boyar maddenin kromofor grubunun oksidasyonunu, diğer bir değişle renk giderimini engellenmediğini ancak söz konusu grubun aynı seviyede oksidasyonu için gerekli süreyi uzattığını saptamışlardır. Yürütülen bu deneysel çalışmada fosfonik asit yapısına sahip ve iyon tutucu olarak kullanılan kimyasal maddelerin renk giderim hızını, aminopolikarboksilat yapısına sahip iyon tutuculara nazaran yavaşlattığı rapor edilmiştir.

Bu araştırmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyar maddelerden Procion Navy HEXL ile boyama proseslerinde iyon tutucu olarak kullanılan EDTA ve EDTMPA'nın yüksek pH'da ozon ile renk ve organik madde giderimi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve anılan iyon tutucuların ortamda ayrı ayrı ve Procion Navy HEXL ile birlikte bulunmaları durumunda oksidasyon karakterindeki değişimleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Materyal ve metot

Deneysel yaklaşım

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi boyama proseslerinde iyon tutucu olarak kullanılan kimyasallardan, aminopolikarboksillara örnek teşkil etmesi bakımından EDTA (etilendiamin tetra asetik asit), fosfonik asitlere örnek teşkil etmesi ve EDTA ile benzer yapıda olması nedeni ile EDTMPA (etilendiamin tetra metilen fosfonik asit) kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan EDTA ve EDTMPA'nın kimyasal yapıları Şekil 1'de görülmektedir.

Deneysel çalışmada kullanılan boyar madde ise bifonksiyonel grup olarak bis(aminoklorotriazin) içeren ve reaktif boya banyolarında kullanımına sık rastlanan Procion Navy HEXL olarak seçilmiştir. Procion Navy HEXL selüloz veya selüloz içeren iplik veya kumaş boyamasında granüler toz olarak kullanılan bir boyar maddedir.

Bu çalışmada gerçek koşulları yansıtmak amaçlandığından, oksidasyon uygulamaları banyo

uygulama pH'sına yakın bir değer olan pH 10.5 civarında yürütülmüştür.

Materyal ve metot

Ozon konsantrasyonunun kısıtlayıcı olmaması ve oksidasyon reaksiyonlarının en yüksek performansının belirlenebilmesi amacıyla deneysel çalışma 60 mg/dak ozon dozunda gerçekleştirilmiştir. Spesifik ozon tüketim oranları giderilen KOİ başına kullanılan ozon olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sentetik olarak hazırlanmış numuneler üzerinde yürütülmüştür. Sentetik numunelere ilave edilen EDTA ve EDTMPA konsantrasyonlarının seçimleri boyama prosesinde kullanılan gerçek miktarlar göz önünde tutularak yapılmıştır. Renk ve KOİ gideriminin yeterli duyarlılık ile incelenebilmesi boyar madde konsantrasyonu ise 200 mg/l olarak seçilmiştir. Yapılan değerlendirmeler doğrultusunda, bu çalışmada, 100 Pt-Co birimi renk, görsel açıdan renksiz olarak nitelendirilen alt değer olarak kabul edilmiştir.

Ozon kaynağı olarak PCI Model GL-1 marka, hava ile beslenen ve 20 SCFH'e kadar (9.44 l/dk) hava debisi ayarlanabilen, 15 PSIG hava basıncında (1.056 kg/cm²) bir jeneratör kullanılmıştır. Ozon jeneratörü ve diğer deneysel düzenekler arasındaki bağlantılar teflon borular kullanılarak yürütülmüştür. Deneysel çalışmada 120 cm yüksekliğinde ve 4.5 cm iç çapında cam bir reaktör kullanılmıştır. Oksidasyon esnasında kullanılmadan çıkan ozon, reaktörü takip eden içinde %2'lik KI (potasyum iyodür) çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı 250 ml hacmindeki, gaz yıkama şişeleri içinde absorblanarak tutulmuştur. Deneysel çalışmalar 1 litre numune hacminde yürütülmüştür. Renk ölçümleri, 0.45 µm membran filtreden süzölmüş numuneler üzerinde, HACHK-Dr-B model renk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ölçümler sırasında kullanılan tüm deneyler Standart Yöntemlere uygun şekilde gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik safliktadır.



Şekil 1. EDTA ve EDTMPA'nın kimyasal yapıları

DeneySEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Procion Navy HEXL kullanılarak hazırlanan sentetik boya numunesi üzerinde yürütülen ozon ile oksidasyon deneysel çalışma sonuçları Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1 den de görüldüğü üzere 0.2 g/l Procion Navy HEXL boyar maddesi içeren sentetik olarak hazırlanmış numunede 10 dakika ozon ile oksidasyon sonunda renk 2700 Pt-Co Renk Biriminden 50 Pt-Co Renk Birimine düşürülmüş ve % 98 renk giderme verimi sağlanmıştır. Aynı süre sonunda KOİ de ise ancak % 49'luk bir giderim elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin 10 dakikadan 15 dakikaya artırılması bu zaman periyodunda rengin tamamına yakın kısmının giderilmiş olması nedeniyle sisteme beslenen ozonun organik maddenin ayrışmasında kullanılmasına imkan tanımıştır. Dolayısıyla 15 dakika ozon ile oksidasyon sonucunda KOİ 48 mg/l'ye düşürülmüş ve giderme veriminde ilave

% 23'lük bir artış saptanmıştır. 15 dakikalık ozon ile oksidasyon sonrasında spesifik ozon tüketim oranı 0.80 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak ölçülmüştür.

Organik maddelerin tekil ve/veya beraber olarak ortamda bulunmaları durumunda reaksiyon mekanizması ve kinetiğinde meydana gelecek değişimlerin belirlenmesi amacıyla EDTA ve EDTMPA'nın tekil olarak ve boyar madde ile birlikte sentetik olarak hazırlanmış numuneleri, yüksek pH'da, ozon ile oksidasyon uygulamalarına tabi tutulmuştur. Bu denemelerde oksidasyon reaksiyonlarının yüksek pH'larda yürütülebilmesi için sistemde tampon oluşturmak amacı ile Na₂CO₃ kullanılmıştır. 2.293*10⁻³ M EDTA ve EDTMPA içeren numuneler üzerinde yüksek pH'da gerçekleştirilen ozon ile oksidasyon uygulamaları sonuçları Tablo 2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Procion Navy HEXL (0.2 g/l) ozon ile oksidasyon sonuçları

Birim	Süre (dakika)								
	0	0.5	1	2	3	5	10	15	
pH	-	6.39	4.49	4.23	3.79	3.55	3.30	3.06	2.97
KOİ mg/l	174	-	174	-	155	124	89	48	
Renk Pt-Co Birim	2700	2600	2500	1950	1200	290	50	25	

Tablo 2. EDTA ve EDTMPA'nın yüksek pH'da ozon ile oksidasyon sonuçları

Zaman (dakika)	EDTA (2.293*10 ⁻³ M)			EDTMPA (2.293*10 ⁻³ M)		
	pH	KOİ (mg/l)	KOİ Giderim (%)	pH	KOİ (mg/l)	KOİ Giderim (%)
0	10.75	612	-	10.57	596	-
1	10.73	-	-	10.54	578	3
3	10.71	-	-	10.53	540	9
5	10.69	612	-	10.49	503	16
10	10.61	574	6	10.42	447	25
15	10.51	527	14	10.34	336	44
30	10.25	348	43	10.16	117	80
60	10.02	160	74	10.02	84	86
90	9.97	122	80	9.98	47	92

Tablo 2’den de görüldüğü üzere EDTA’nın ozon ile yüksek pH’da oksidasyonunda ilk 5 dakikada KOİ de herhangi bir değişim saptanmamış ve 30 dakika süre sonunda ise % 40 civarında sınırlı bir KOİ giderimi elde edilmiştir. EDTA ile aynı konsantrasyonda hazırlanan EDTMPA numunesi üzerinde yürütülen ozon ile oksidasyon deneğinde, reaksiyonun başlangıcından itibaren ilk 30 dakika içerisinde artan süre ile KOİ’de belirgin bir azalma meydana gelmiştir. 30 dakika ozon ile oksidasyon sonunda KOİ 596 mg/l’den 117 mg/l’ye düşürülmüş ve % 80 KOİ giderme verimi sağlanmıştır. 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda her iki numune için ulaşılan KOİ verimlerinden hareket ile EDTMPA’nın EDTA’ya nazaran daha hızlı (kolay) parçalandığı söylenebilmektedir. 90 dakikalık ozon ile oksidasyon sonucunda EDTA içeren numunede % 80’lik KOİ giderimi için 1627 mg O₃/l ozon kullanılmıştır. Aynı süre sonunda EDTMPA içeren numunede ise % 92’lik KOİ giderimi için 1542 mg O₃/l ozon harcanmıştır. EDTA ve EDTMPA içeren numuneler için spesifik ozon tüketim kullanım oranı sırasıyla 3.32 ve 2.81 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu değerler Ölmez ve diğerleri (2004) tarafından aynı iyon tutucu konsantrasyonlarında pH 3’te yürütülen ozon oksidasyonu uygulamalarında ölçülen spesifik ozon kullanım oranlarından (EDTA: 3.01 ve EDTMPA: 1.73 mg O₃/mg giderilen KOİ) daha büyüktür. Bu değişim ozonun yüksek pH’da bozunması ile açıklanabilmektedir.

0.2 g/l Procion Navy HEXL boyar maddesi ile

beraber $2.293 \cdot 10^{-3}$ M EDTA ve EDTMPA içeren numuneler üzerinde yüksek pH’da yürütülen ozon ile oksidasyon deney sonuçları Tablo 3’te verilmiştir.

Yüksek pH’da boyar maddenin ortamda EDTA ile birlikte bulunması durumunda 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 78’lik KOİ giderimi 2.88 mg O₃/mg giderilen KOİ spesifik ozon tüketim oranında gerçekleşmiştir. Ortamda EDTMPA bulunması durumunda bu değerler sırası ile % 90 ve 2.40 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak bulunmuştur. Her iki durum için de, ortamda EDTA ve EDTMPA’nın tekil olarak bulunması haline göre yüksek pH oksidasyonunda daha düşük KOİ giderim verimleri ve spesifik ozon tüketim oranları elde edilmiştir. Ölmez ve diğerleri (2004) tarafından aynı boyar madde ve iyon tutucu konsantrasyonlarında pH 3’te yürütülen ozonlama deneylerinde ölçülen spesifik ozon tüketim oranları Procion Navy HEXL ve EDTA için 1.79 mg O₃/mg giderilen KOİ ve Procion Navy HEXL ve EDTMPA için ise 1.30 mg O₃/mg giderilen KOİ olarak bulunmuştur. Söz konusu spesifik ozon tüketim oranlarında 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Procion Navy HEXL ve EDTA ve Procion Navy HEXL ve EDTMPA için KOİ giderim verimleri sırasıyla % 71 ve % 68 olarak rapor edilmiştir (Ölmez vd., 2004). İki çalışmadan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında yüksek pH’da ozon oksidasyonunda düşük pH uygulamasına nazaran daha yüksek ozon tüketiminin olduğu söylenebilmektedir.

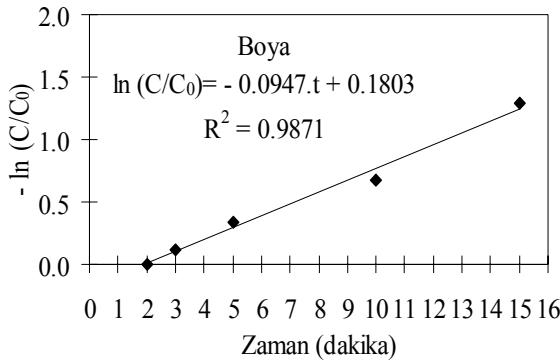
Tablo 3. Procion Navy HEXL ile beraber EDTA ve EDTMPA’nın ozon ile oksidasyonu

Zaman (dakika)	Procion Navy HEXL ve EDTA			Procion Navy HEXL ve EDTMPA		
	pH	KOİ (mg/l)	Renk (Pt-Co Birimi)	pH	KOİ (mg/L)	Renk (Pt-Co Birimi)
Ham	10.77	753	2750	10.55	764	2750
1	10.75	-	2500	10.54	746	2750
3	10.72	753	2250	10.51	718	2250
5	10.69	734	1900	10.47	662	2100
10	10.61	706	1300	10.38	550	1250
15	10.52	631	850	10.28	447	600
30	10.27	452	150	10.07	252	60
60	10.00	198	40	9.92	112	10
90	9.96	169	0	9.87	75	0

15 dakika oksidasyon süresi sonunda boyar madde ve EDTA içeren numunenin rengi 850 Pt-Co Renk Birimi boyar madde ve EDTMPA içeren numunenin rengi ise 600 Pt-Co Renk Birimi olarak ölçülmüştür. 30 dakika sonunda ise renk sırasıyla 150 ve 60 Pt-Co Renk Birimine düşmüştür. Elde edilen bu sonuçlardan hareket ile ilk 10 dakikadan sonra EDTA'nın parçalanması sonucu oluşan ara ürünlerin boyar maddenin kromofor grubunun oksidasyonunu geciktirici yönde rol oynadığı söylenebilmektedir. Ancak reaksiyonun ilk 10 dakikasında bunun aksi bir durum gözlenmektedir. Diğer bir ifade ile ilk 10 dakika zaman diliminde EDTA bulunan ortamda renk giderimi EDTMPA'ya göre nispeten daha hızlı gerçekleşmektedir.

Kinetik değerlendirme

0.2 g/l Procion Navy HEXL boyar maddesi içeren sentetik olarak hazırlanmış numunenin yüksek pH'da ozon ile oksidasyon uygulamasında KOİ gideriminin birinci derece reaksiyon (pseudo-first order) kinetiğine uyum sağladığı Şekil 2'den görülmektedir. Bu davranış organik maddelerin ozon ile oksidasyonu için literatürde önerilmiş olan kinetik yaklaşımlara uyum göstermektedir (Hoigné ve Bader, 1976). Ancak, söz konusu davranış ozon kütle iletiminin sınırlayıcı olmadığı haller için geçerlidir.



Şekil 2. Boyar madde için kinetik değerlendirme

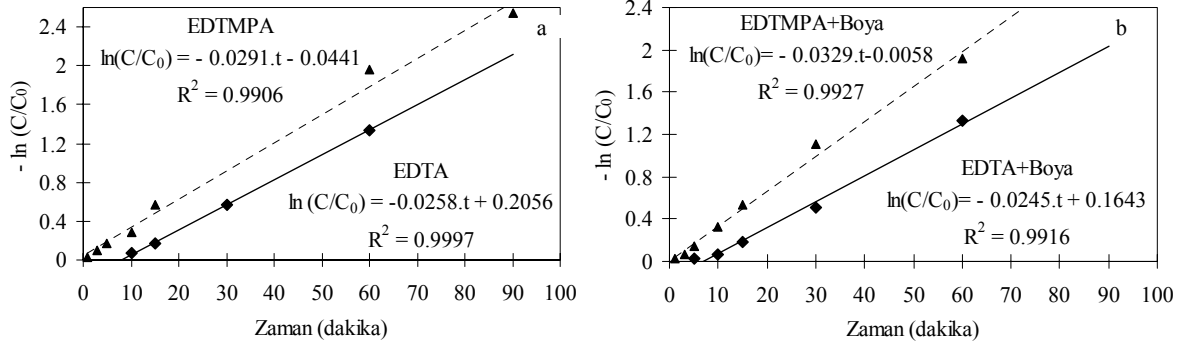
İyon tutucuların tek başına (EDTA ve EDTMPA) ve boyar madde ile birlikte bulunmaları durumunda yüksek pH'da ozon ile oksidasyonunda reaksiyonun ilerleyen dakikalarındaki KOİ gideriminin de birinci derece re-

aksiyon kinetiği ile temsil edilebileceği Şekil 3'ten görülmektedir. Ancak bu reaksiyonlar için kinetik değerlendirme yapılar iken reaktöre ozon beslemesi itibarı ile ozon kütle iletiminin hız kısıtlayıcı olabildiği sürelerin de dikkate alınması gerekmektedir. Bu çerçevede kinetik değerlendirme yapıldığında ozon iletiminin sınırlayıcı olduğu durumu temsil eden sıfırncı derece kinetiğinin reaksiyonun ilk aşamaları için geçerli olabildiği tespit edilmiştir. Bunun ile birlikte bu zaman dilimindeki sapmalar birinci derece reaksiyon kinetiğine uyum yaklaşımını önemli mertebede etkilememektedir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi boyama prosesinde iyon tutucu olarak kullanılan EDTA ve EDTMPA'nın ozon ile renk ve organik madde giderim verimi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Selüloz veya selüloz içeren iplik veya kumaş boyamasında yaygın olarak kullanılan Procion Navy HEXL boyar maddesi ve iyon tutucuların ortamda ayrı ayrı ve birlikte bulunmaları durumunda ozon ile oksidasyon karakterindeki değişimleri kinetik açıdan da değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ❖ Tekstil endüstrisi boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılan reaktif boyar maddelerden Procion Navy HEXL, ortamda tek başına bulunduğu ozon ile oksidasyon uygulaması ile 10 dakikalık bir sürede 50 Pt-Co renk birimine %98 renk giderim verimi ile ulaşılabilir. 15 dakikalık ozon ile oksidasyon sonrasında 0.80 mg O₃/mg giderilen KOİ spesifik ozon tüketim oranda KOİ de % 72'lik bir giderim elde edilmiştir. Bu deneysel çalışma sonuçlarından KOİ gideriminin görünen birinci derece reaksiyon (pseudo-first order) kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir.
- ❖ 2.293*10⁻³ M EDTA ve EDTMPA içeren numuneler üzerinde yürütülen yüksek pH'da ozon ile oksidasyon uygulamalarında 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ulaşılan KOİ verimlerinden hareket ile EDTMPA'nın EDTA'ya nazaran daha hızlı



Şekil 3. İyon tutucuların tek başına (a) ve boyar madde ile birlikte (b) bulunması halleri için kinetik değerlendirme (▲ EDTMPA; ◆ EDTA)

(kolay) parçalandığı söylenebilmektedir. Gerçek EDTA gerekse EDTMPA'nın yüksek pH'da ozon ile oksidasyonunda KOİ giderimleri birinci derece reaksiyon kinetiğine uyum sağlamaktadır. Toplam oksidasyon süresindeki KOİ giderim hızları karşılaştırıldığında, EDTMPA'nın (0.0291 1/dak) EDTA'ya (0.0258 1/dak) nazaran daha hızlı okside olduğu söylenebilmektedir

- ❖ Boyar maddenin iyon tutucu ile birlikte bulunması durumunda kromofor grubunun oksidasyonu, diğer bir değişle renk giderimini engellenmemekle birlikte bu grubun aynı seviyede oksidasyonu için gerekli süre uzamaktadır. Aminopolikarboksilat yapısına sahip ve iyon tutucu olarak kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin renk giderim hızını, fosfonik asit yapısına sahip iyon tutuculara nazaran daha fazla yavaşlattığı yürütülen deneysel çalışma sonuçları ışığında söylenebilmektedir.

Literatürde oldukça çok sayıda yer alan sadece boyar maddeler kullanılarak yürütülen oksidasyon çalışmaları, gerçek atıksular üzerinde yürütülen ozon ile oksidasyon uygulamalarının gerek proses verimi gerekse maliyet açısından değerlendirilmesine imkan tanımamaktadır. Gerçek atıksularda bu uygulamanın daha etkin kullanımı, oksidasyon mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenmesi ve kullanılan iyon tutucunun türünün değiştirilmesi veya modifikasyonu ile sağlanacaktır.

Kaynaklar

- Carrière, J., Jones, P. ve Broadbent, A. D. (1993). Decolorization of textile dye solutions, *Ozone Science and Engineering*, **15**, 189-200.
- USEPA, (1997). *Profile of the Textile Industry*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Compliance Sector Notebook Project, EPA/310-R-97-009.
- USEPA, (1998). *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC 20460, EPA/625/R-981004.
- Davis, G.M., Koon, J.H. ve Adams, C.E. (1982). Treatment of two textile dye house wastewaters, Proc. 37th Industrial Waste Conference, 981-997, Purdue University, West Lafayette, Ind.
- Grau, P. (1991). Textile industry wastewaters treatment, *Water Science and Technology*, **24**, 97-103.
- Hoigné, J. ve Bader, H. (1976). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, **10**, 377-386.
- Kabdaşlı, I., Ölmez, T. ve Tünay, O. (2002). Factors affecting colour removal from reactive dye bath by ozonation, *Water Science and Technology*, **45**, 12, 261-270.
- Namboodri, C. G., Perkins, W. S. ve Walsh, W. K. (1994a). Decolorizing dyes with chlorine and ozone: Part I. *American Dyestuff Reporter*, March, 18-22.
- Namboodri, C. G., Perkins, W. S. ve Walsh, W. K. (1994b). Decolorizing dyes with chlorine and ozone: Part II. *American Dyestuff Reporter*, April, 17-26.
- Ölmez, T., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O. (2004). Ozon Oksidasyonu ile Renk Gideriminde İyon Tutucuların Etkisi. 9. *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*

- Sempozyumu*, 397-404, 2-4 Haziran 2004, İstanbul. Türkiye.
- Perkins, W. S., Judkins, J. F. ve Perry, W. D. (1980). Renovation of dye bath water by chlorination or ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, **12**, 8, 27/182-32/187.
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed, I.E. ve Nambodri, C.G. (1995). A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Textile Chemist and Colorist*, **28**, 1, 31-37.
- Snider, E. H. ve Porter, J. J. (1974). Ozone destruction of selected dyes in wastewater. *American Dyestuff Reporter*, August, 36-48.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998)*. 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Teramoto, M., Imamura, S., Yatagai, N., Nishikawa, Y. ve Teranishi, H. (1981). Kinetics of the self-decomposition ozone and the ozonation of cyanide ion and dyes aqueous solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **14**, 5, 383-388.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G. ve Orhon, D. (1996). Color removal from textile wastewaters, *Water Science and Technology*, **34**, 11, 9-16.