

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ARDIŞIK KESİKLİ AKTİF ÇAMUR SİSTEMİNDE ARITILMIŞ
SENTETİK TEKSTİL TERBİYESİ ATIK SULARINDA
RENK GİDERİMİ VE EKONOMİK ANALİZİ**

Murat ÇALIŞIR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Günay YILDIZ TÖRE

TEKİRDAĞ-2010

Her hakkı saklıdır

Yrd.Doç.Dr. Günay YILDIZ TÖRE danışmanlığında, Murat ÇALIŞIR tarafından hazırlanan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Yrd.Doç.Dr. Günay Yıldız TÖRE *İmza :*

Üye : Yrd.Doç.Dr. Tuba ÖZTÜRK *İmza :*

Üye : Yrd.Doç.Dr. Rıza ATAV *İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı
kararıyla onaylanmıştır.

Doç.Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ARDIŞIK KESİKLİ AKTİF ÇAMUR SİSTEMİNDE ARITILMIŞ SENTETİK TEKSTİL TERBİYESİ ATIK SULARINDA RENK GİDERİMİ VE EKONOMİK ANALİZİ

Murat ÇALIŞIR

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Günay YILDIZ TÖRE

Tekstil endüstrisi atık suları yüksek KOI ve renk içeriğine sahiptir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sulardaki renk toksisite problemiyle birlikte estetik problemlere de sebep olur. Bu nedenle deşarj öncesinde atık sudaki renk giderilmelidir.

Renkli atık sulardaki rengin konvansiyonel yöntemlerle tam olarak giderilmesi mümkün değildir. Tekstil endüstrisi atık sularına uygulanan mevcut renk giderme metotları rengin çamurda yoğunlaştırılması veya renkli moleküllerin parçalanması yöntemlerinden oluşmaktadır. Tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık sulardaki rengin uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi çevre açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada; kimyasal koagülasyon, biyolojik, adsorbsiyon, fenton oksidasyonu ve ozon oksidasyonu yöntemleri kullanılarak incelenen tekstil terbiye endüstrisi atık suyundaki rengin giderilmesi araştırılmıştır. Fenton oksidasyonu deneyleri farklı miktarlarda peroksit ve Fe^{+2} kullanılarak yapılmış ve maksimum renk giderim verimi %95 (Pt-Co) olarak bulunmuştur. Kimyasal koagülasyon çalışmalarında ise farklı miktarlarda $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve $Al_2(SO_4)_3$ koagülantları kullanılmış ve maksimum renk giderim verimleri sırası ile %53, %74 ve %61 (Pt-Co) olarak bulunmuştur. Biyolojik arıtma çalışmalarında ise maksimum renk giderim verimi % 13 olarak tespit edilmiştir. Biyolojik sisteme alüminyum çamuru, granüler aktif karbon ve poli alüminyum klorür ilave edilerek yapılan çalışmada ise renk giderim verimleri sırası ile %38, %80 ve %44 (Pt-Co) olarak bulunmuştur. Ozon oksidasyon çalışmalarında 1 gr/saat dozunda ozon kullanılmış ve 45 dakikalık uygulama sonunda %74 (Pt-Co) oranında renk giderim verimi belirlenmiştir.

Kimyasal koagülasyon, biyolojik arıtma, adsorbsiyon, fenton oksidasyonu ve ozonlama yöntemleri ile yapılan çalışma sonucunda, incelenen tekstil terbiye tesisi atıksuyu için en yüksek renk giderim verimi fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmada elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Atıksuda renk giderimi, Kimyasal koagülasyon, Biyolojik arıtma, Fenton oksidasyonu, Ozonlama

2010, 111 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

EVALUATION AND ECONOMICAL ANALYSIS OF COLOR REMOVAL FROM SYNTHETIC TEXTILE WASTEWATER THAT THREATENED BY ACTIVE SLUDGE SEQUENCING BATCH BIOREACTOR

Murat ÇALIŞIR

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor : Asistant Prof. Dr. Günay YILDIZ TÖRE

Waste water of textile industry includes high COD and color. The color of textile waste water results in an esthetic problem as well as toxicity. So, the color in waste water must be removed before discharge.

The color removing of textile waste water can not be achieved by conventional treatment processes, completely. Color removing methods in textile waste water is applied with two different methods. First one is intensification of color in the sludge. The second one is the decomposition of colorful molecules. It is very important to remove the color of waste water using suitable and effective method for environment.

In this study, removal of dyestuffs from textile waste water by chemical coagulation, biological treatment, adsorption, fenton oxidation and ozone oxidation, was investigated. In fenton oxidation studies, different volume of peroxide and Fe^{+2} were used. Maximum color removal efficiencies were determined as %95 (Pt-Co). In chemical coagulation studies, different volume of $FeCl_3$, $FeSO_4$ and $Al_2(SO_4)_3$ coagulants were used and maximum color removal efficiencies were determined as %53, %74 and %61 (Pt-Co), respectively. In biological treatability studies, maximum color removal efficiencies were determined as %13 (Pt-Co). In adsorbent added biological treatability studies, aluminum sludge, granular activate carbon and poly aluminum chloride (PAC) were used and maximum color removal efficiencies were determined as %38, %80 and %44(Pt-Co), respectively. In ozone oxidation studies, 1 gr/h ozone dose was used and color removal efficiencies were determined as %74 (Pt-Co) at forty five minutes.

As a results of chemical coagulation, biological treatment, adsorption, Fenton oxidation and ozone oxidation methods, Fenton oxidation was determined to be the most effective way for color removal of investigated plant's wastewater.

Keywords : Color removal from wastewater, Chemical coagulation, Biological treatment, Fenton oxidation, Ozone oxidation

2010, 111 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam esnasında bana yol gösteren ve yardımlarını benden esirgemeyen danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Günay Yıldız TÖRE'ye;

Her konuda fikirlerine başvurabildiğim çevre mühendisliği bölüm başkanı Yrd.Doç.Dr. Ali Rıza DİNÇER'e; öğretim üyesi Yrd.Doç.Dr. Yalçın GÜNEŞ'e;

Çalışmalarımı yapabilmem konusunda maddi, manevi destek olarak firma imkânlarını kullanmama izin veren Akerler Tekstil Tic.San.Ltd.Şti. firma sahipleri İzzet AKYAR ve Behçet AKYAR ile fabrika müdürü Şakir SÖNMEZ'e;

Mesleki anlamda fikirlerine başvurabildiğim ve bana her zaman destek olan İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Ahmet AKAR'a;

Yoğun çalışma dönemlerimde gösterdikleri anlayış ve destekleri için eşim Gülbin ÇALIŞIR ile kızım Pelin ve oğlum Ufuk'a;

Teşekkür ederim.

Murat ÇALIŞIR

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	3
2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı	3
2.2. Türkiye’de Tekstil Endüstrisinin Yeri Ve Önemi	3
2.3. Tekstil Endüstrisinde Renk Oluşumuna Neden Olan Boyalar	4
2.3.1. Bazık (katyonik) boyalar	4
2.3.2. Asit boyalar	5
2.3.3. Direkt boyalar	5
2.3.4. Reaktif boyalar	5
2.3.5. Küp boyalar	5
2.3.6. Dispers boyalar	6
2.3.7. Kükürt boyalar	6
3. ENDÜSTRİYEL ATIK SULAR	7
3.1. Endüstriyel Atık Suların Sınıflandırılması	8
3.1.1. Proses atık suları	8
3.1.2. Proses dışı atık sular	8
3.1.3. Evsel nitelikli atık sular	8
3.2. Tekstil Endüstrisinde Atık Sular	8
3.3. Tekstil Atıksularının Özellikleri	10
3.3.1 Pamuklu tekstil atık sularının özellikleri	11
3.3.2 Yünlü tekstil atık sularının özellikleri	11
3.3.3 Sentetik tekstil atık sularının özellikleri	11
3.4. Tekstil Endüstrisi Atık Sularında Kirletici Parametreler	12
3.4.1 Fiziksel parametreler	12
3.4.2 Kimyasal parametreler	12
3.4.3 Biyolojik parametreler	13

3.5.	Tekstil Atık Sularının Alıcı Ortamlardaki Etkileri	13
4.	ATIKSULARDA RENKLİLİĞİN GİDERİLMESİ	15
4.1	Renk Ölçümü	15
4.1.1	Görsel mukayese metodu	16
4.1.2	Renk ölçme cihazları ile ölçme metodu	17
4.2	Renk Giderimi	17
4.2.1	Renk giderim yöntemleri	18
4.2.1.1	Adsorbsiyon	18
4.2.1.2	Membran Prosesler	21
4.2.1.3	İyon Değişimi	22
4.2.1.4	Kimyasal Çöktürme ve Yumaklaştırma	22
4.2.1.5	Kimyasal Oksidasyon	26
4.2.1.6	İleri Oksidasyon Prosesleri	30
4.2.1.7	Biyolojik Arıtma Yöntemleri	44
5	İNCELENEN TESİSİN ÖZELLİKLERİ	48
5.1	Genel Bilgiler	48
5.2	Tesiste Kullanılan Boyalar	49
5.3	Genel İş Akım Şeması	50
5.3.1	Zemin boyalı polyester baskı akım şeması	52
5.3.2	Ön yıkamalı polyester baskı akım şeması	53
5.3.3	İpek kumaş (eşarp) baskı akım şeması	54
5.3.4	Zemin boyalı reaktif baskı akım şeması	55
5.3.5	Ön yıkamalı reaktif baskı akım şeması	56
5.4	Proses Profili	57
5.4.1	Atıksu karakterizasyonu	59
5.4.2	Mevcut arıtma tesisi	60
6	METERYAL ve METOD	62
6.1	Kullanılan Atıksu	62
6.2	Kullanılan Ekipman ve Malzemeler	62
6.3	Renk Ölçümleri	63
6.4	KOI Ölçümleri	63
6.5	pH Ölçümleri	63
6.6	Askıda Katı Madde (AKM) Ölçümleri	64
6.7	Fenton Prosesi	64

6.8	Kimyasal Çöktürme	65
6.9	Biyolojik Yöntem ve Adsorbsiyon	65
6.10	Ozon Oksidasyonu	66
7	DENEYSEL SONUÇLAR	68
7.1	Fenton Prosesi (1.Çalışma)	68
7.2	Fenton Prosesi (2.Çalışma)	73
7.3	Kimyasal Çöktürme	74
7.3.1	FeCl ₃ çöktürmesi	75
7.3.2	FeSO ₄ çöktürmesi	79
7.3.3	Al ₂ (SO ₄) ₃ çöktürmesi	82
7.4	Biyolojik Yöntem ve Adsorbsiyon	86
7.4.1	Biyolojik yöntem	86
7.4.2	Biyolojik + Alüminyum çamuru	87
7.4.3	Biyolojik + Granüler aktif karbon	88
7.4.4	Biyolojik + PAC (Poli alüminyum klorür)	88
7.5	Ozon Oksidasyonu	89
7.6	İlk Yatırım ve İşletme Maliyetlerinin Değerlendirilmesi	90
8	TARTIŞMA ve SONUÇ	93
9	KAYNAKLAR	96
	ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Işık absorpsiyonu ve renk	15
Çizelge 4.2 Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri	30
Çizelge 4.3 Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	40
Çizelge 5.1 İncelenen Tesisin Yıllık Kapasite Bilgileri	48
Çizelge 5.2 İncelenen tekstil işletmesinde kullanılan boya grupları	49
Çizelge 5.3 İncelenen tekstil işletmesinin atıksu oluşumu açısından proses profili ...	57
Çizelge 5.4 – İncelenen tekstil işletmesinde proseslerden kaynaklanan atıksuların renklilik açısından değerlendirilmesi	58
Çizelge 5.5 İncelenen tekstil işletmesinin renk karakteri açısından değerlendirilmesi	59
Çizelge 5.6 İncelenen tekstil işletmesine ait giriş atıksu analiz sonuçları	60
Çizelge 7.1 Fenton prosesi deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (pH)	69
Çizelge 7.2 Fenton prosesi deneyinde pH'ın etkisi	69
Çizelge 7.3 Fenton prosesi deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (Fe^{+2})	70
Çizelge 7.4 Fenton prosesi deneyinde Fe^{+2} etkisi	71
Çizelge 7.5 Fenton prosesi deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (H_2O_2)	72
Çizelge 7.6 Fenton prosesi deneyinde H_2O_2 etkisi	72
Çizelge 7.7 Fenton prosesi deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (Atık asit ve baz çalışması)	74
Çizelge 7.8 Fenton prosesi çıkış suyu özellikleri	74
Çizelge 7.9 $FeCl_3$ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (pH)	75
Çizelge 7.10 $FeCl_3$ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi	76
Çizelge 7.11 $FeCl_3$ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri ($FeCl_3$) ...	77
Çizelge 7.12 $FeCl_3$ çöktürme deneyinde $FeCl_3$ dozunun etkisi	77
Çizelge 7.13 $FeSO_4$ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (pH)	79
Çizelge 7.14 $FeSO_4$ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi	79
Çizelge 7.15 $FeSO_4$ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri ($FeSO_4$ konsantrasyonunun etkisi)	80
Çizelge 7.16 $FeSO_4$ çöktürme deneyinde $FeSO_4$ dozunun etkisi	81
Çizelge 7.17 $Al_2(SO_4)_3$ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun öz. (pH'ın etkisi)	82
Çizelge 7.18 $Al_2(SO_4)_3$ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi	83
Çizelge 7.19 $Al_2(SO_4)_3$ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri ($Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonunun etkisi)	84

Çizelge 7.20 $Al_2(SO_4)_3$ çöktürme deneyinde $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonunun etkisi ...	84
Çizelge 7.21 Biyolojik arıtma deneyine ait veriler	87
Çizelge 7.22 1 gr/l Alüminyum çamuru ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler	87
Çizelge 7.23 1,5 gr/l Alüminyum çamuru ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler	87
Çizelge 7.24 1 gr/l Granüler aktif karbon ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler	88
Çizelge 7.25 1,5 gr/l Granüler aktif karbon ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler	88
Çizelge 7.26 1 gr/l Poli alüminyum klorür ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler	89
Çizelge 7.27 1,5 gr/l Poli alüminyum klorür ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler	89
Çizelge 7.28 Ozon oksidasyonu deneyinde kullanılan atıksu özellikleri	89
Çizelge 7.29 Ozon oksidasyonu deneyine ait veriler	90
Çizelge 7.30 Maliyet değerlendirme çizelgesi	92
Çizelge 8.1 Uygulanan yöntemlerin renk giderim verimlerinin karşılaştırması	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması	34
Şekil 5.1 – Genel iş akım şeması	50
Şekil 5.2 – Zemin boyalı polyester baskı akım şeması	52
Şekil 5.3 - Ön yıkamalı polyester baskı akım şeması	53
Şekil 5.4 - İpek kumaş (eşarp) baskı akım şeması	54
Şekil 5.5 - Zemin boyalı reaktif baskı akım şeması	55
Şekil 5.6 - Ön yıkamalı reaktif baskı akım şeması	56
Şekil 5.7 İncelenen tesisin mevcut arıtma tesisi	60
Şekil 6.1 Renk ve KOI Ölçüm Cihazları	64
Şekil 6.2 Fenton ve Kimyasal Çök. Deneylerinde Kullanılan Jar Testi Düzeneği	65
Şekil 6.3 Ozon Oksidasyonu Deneş Düzeneği	67
Şekil 7.1 Fenton prosesi deneyinde pH'ın etkisi	70
Şekil 7.2 Fenton prosesi deneyinde Fe ⁺² 'nin etkisi	71
Şekil 7.3 Fenton prosesi deneyinde H ₂ O ₂ etkisi	73
Şekil 7.4 FeCl ₃ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi	76
Şekil 7.5 FeCl ₃ çöktürme deneyinde FeCl ₃ dozunun etkisi	78
Şekil 7.6 FeSO ₄ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi	80
Şekil 7.7 FeSO ₄ çöktürme deneyinde FeSO ₄ dozunun etkisi	81
Şekil 7.8 Al ₂ (SO ₄) ₃ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi	83
Şekil 7.9 Al ₂ (SO ₄) ₃ çöktürme deneyinde Al ₂ (SO ₄) ₃ konsantrasyonunun etkisi	85

1. GİRİŞ

Endüstriyel atıkların su ortamlarına boşaltılması, çevresel açıdan, evsel atıklara oranla çok daha büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Endüstriyel atık sular genelde, debi ve içerdiği kimyasal maddelerin bileşimi yönünden büyük farklılıklar gösterir. Su kalitesi gerek aynı endüstri içinde zaman içerisinde, gerekse endüstriden endüstriye büyük farklılıklar gösterir. Ayırılmaz ya da güç ayrışabilir türden maddelerin yanı sıra toksik bileşenleri de içerebilen bu sular, zaman zaman kirlilik konsantrasyonu çok yüksek sular olarak karşımıza çıkabilmektedir. Bazı durumlarda renkli madde, köpük gibi maddelerin bulunması, suyun estetik açıdan görünüşünü bozmakta ve sırf bu sebeple kullanım imkânı ortadan kalkabilmektedir.

Tekstil endüstrisi atık suları, proseste kullanılan çok değişik yapıdaki boyalar, yüzey aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddelerine bağlı olarak başta yüksek organik madde (KÖİ) ile renk parametreleri olmak üzere çok değişken kirleticileri içermektedir. Renk, atık su deşarjında mevcut standartlara göre sınırlayıcı bir parametre olmamakla birlikte estetik açıdan bir problem yarattığı gibi suyun yeniden kullanım imkânını da kısıtlamaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilmiş olan kıyasal deşarj standardında renk için açık denizlere deşarj sırasında maksimum 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlarda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir. Avrupa Birliği ülkelerinde ise Avrupa Normu EN ISO 7887 çerçevesinde endüstriyel atık sular için de renk parametresi ve sınırları verilmektedir.

Endüstriyel atık suların karakterize edilmesi için tanımlanan kirletici parametreler arasında bulunan “renklilik”, üzerinde her geçen gün daha fazla durulan parametre olmaya başlamış bulunmaktadır. Genel olarak gittikçe daralan deşarj limitleri ve arıtılan suların geri kullanım ihtiyacı renkliliği ön plana çıkarmaktadır (Barlas 1999).

Ülkemizdeki Alıcı su ortamlarının sürdürülebilirliği ile ilgili kanun ve yönetmeliklerde maalesef renk parametresi yer almamaktadır. Ancak Özellikle Avrupa Birliği ülkelerindeki ithalatçıların gündeme getirdikleri ISO 9000, ISO 14000 ve EKOTEKS 100 gibi standartlar ve ekolojik etiketler bu ülkelere tekstil ürünleri ihraç eden işletmeleri, atık sularının renklerini de gidermeye zorlamaktadır (Barlas 1999).

Ülkemizde 31.Aralık.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete ile yayımlanan ve en son 30.Mart.2010 tarihli 27537 Sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik” ile değişikliğe uğrayan “Su Kirliliği

Kontrolü Yönetmeliği” kullanılmış suların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması ve geri kazanılması gerekliliğini ortaya koyarken yönetmelikte evsel ve endüstriyel atık sularda renk için bir sınırlama getirilmemiştir. Buna karşın gelişmiş ülkelerin atık suların kanalizasyona ve alıcı ortama deşarj edilmesinde renk parametresine getirdiği sınırlamalar ile konvansiyonel parametrelerin limit değerlerinin de azaltılması, klasik arıtma sistemlerinin dışında yeni ve renk giderimi bakımından etkili kimyasal yöntemlerin (oksidasyon, çökeltme ve adsorbsiyon vb.) araştırılması yolunu açmıştır. Bununla birlikte “Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü”nün internet sitesinde Nisan 2010’da yayınlanmış olan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Revizyon Taslağı”nda kontrol edilecek parametreler arasına renk parametresinin eklendiği görülmekte olup taslağın yürürlüğe girmesi ile birlikte mevzuatımızda da renk parametresi yerini almış olacaktır.

Bu çalışmada tekstil terbiyesi alanında faaliyet gösteren bir tesisten kaynaklanan atıksudaki rengin fenton oksidasyonu, kimyasal koagülasyon, ozon oksidasyonu, biyolojik yöntem ve adsorbsiyon yöntemleri ile giderilmesi deneysel olarak incelenmiştir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı

Tekstil endüstrisi doğal ve yapay lifleri kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Tekstil endüstrisi doğal ve yapay ipliklerin hazırlanması, dokuma örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara kasar, boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir.

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler, işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerler. Endüstride uygulanan ana işlemler, haşılama, haşıl sökme, ağartma, merserize etme, boyama, baskı, apreleme olmak üzere gruplandırılabilirler.

2.2. Türkiye’de Tekstil Endüstrisinin Yeri ve Önemi

Tekstil endüstrisi, özellikle yeni endüstrileşmekte olan ülkelerin ihracata dayalı büyümede gösterdikleri başarının ana kaynağıdır. Gelişmiş ülkelerin bir çoğunun sanayileşme yolunda kat ettikleri yol incelendiğinde, bugün gelinen noktanın başlangıcının tekstil ve hazır giyim ürünleri sektöründe elde edilmiş olan başarılar olduğu görülmektedir.

Tekstil endüstrisi, diğer gelişmekte olan ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de gerek üretim ve istihdama katkısı ve gerekse ihracat yoluyla ekonomiye döviz kazandırması nedeniyle ekonominin lokomotif sektörü olma özelliğini sürdürmektedir. Tekstil endüstrisinin ekonomiye katkısı dikkate alındığında, rekabetçiliğinin artırılması ve sürdürülmesi Türkiye açısından hayati önem taşımaktadır. Türkiye tekstil endüstrisinin üstünlükleri; yüksek üretim kapasitesi, hammaddenin bolluğu, endüstrideki deneyim ve bilgi birikimi, teslimat süresinin kısalığı, uygun maliyet, kaliteli ve esnek üretim ile ürün çeşitliliği gibi faktörlerden kaynaklanmaktadır.

Cumhuriyetin ilk yıllarında Türkiye tekstil endüstrisi, net tekstil ve konfeksiyon ithalatçısı iken, tekstil sektöründe 1950, konfeksiyon sektöründe ise 1970 yılından itibaren net ihracatçı konumuna ulaşmıştır. 1980’li yıllarda ihracatta yakaladığı başarıyı, göstermiş olduğu üstün ekonomik performans ile bütünleştirerek günümüze taşıyan sektör, hammadde temininden enerji maliyetine, kapasite kullanım oranından yatırımlarına, dış ticaretten AB ülkeleriyle ilişkilerine uzanan geniş bir perspektifi ortaya koymaktadır. Özellikle ihracata

yönelik kalkınma modeliyle beraber önemli bir atılım gösteren ve toplam üretiminin yarısından fazlasını ihraç eden sektör, ekonominin lokomotif konumuna gelmiştir. İşgücünün nispi olarak ucuz, hammaddenin kaliteli ve fiyatların dünya fiyatlarının altında olmasına bağlı olarak Türkiye tekstil endüstrisi, 1980'li yıllarda başlayan yeni ekonomik süreçten ve özellikle dış ticaretin liberalleşmesi politikalarından en fazla yarar sağlayan sektörlerden birisi olmuştur.

Türkiye tekstil endüstrisi 21,5 milyar dolarlık üretim değeri ile GSMH'nın % 10,7'sini, sanayi üretiminin % 17,7'sini, imalat sanayi üretiminin % 19,1'ini ve imalat sanayii katma değerinin % 15'ini gerçekleştirmektedir. İstihdam rakamları ele alındığında, sanayi istihdamının % 28'i, imalat sanayii istihdamının % 35'i ve SSK'ya kayıtlı toplam istihdamın % 10,9'u tekstil endüstrisi tarafından sağlanmaktadır. Yaklaşık 40 bin firmanın faaliyette bulunduğu endüstride firmaların 1/4'ü aktif ihracatçı konumundadır. Bu bağlamda 500 büyük sanayi kuruluşunun 1/4'ü, tekstil endüstrisinde faaliyet gösteren firmalardan oluşturmaktadır. Ayrıca, hâlihazırda 21 adet Sektörel Dış Ticaret Şirketi'nin 9'u (ortak sayısı 266) tekstil endüstrisine yönelik olarak faaliyetlerini sürdürmektedir (DTM 2008).

Üretiminin yaklaşık yarısını ihraç eden Türkiye tekstil endüstrisinin genel ihracattaki payı %17, genel ithalattaki payı ise %4,6'dır. Türkiye tekstil endüstrisi, Dünya tekstil ihracatında %3,7'lük pay ile 7. ve dünya hazır giyim ihracatında % 4,1'lik pay ile 4. sıradadır. (İZTO 2008). İhracat açısından Türkiye tekstil endüstrisinin en önemli pazarı AB ülkeleri'dir. Türkiye tekstil endüstrisinin toplam ihracatı içerisinde AB ülkelerinin payı % 70'tir (İTKİB 2009). Sektörel bazda ele alındığında Türkiye'nin AB piyasasında hazır giyim ürünlerindeki payı % 7,4 ve tekstil ürünlerindeki payı ise % 3 düzeyindedir. Bu bağlamda Türkiye, AB ülkelerinin tedarikçiler listesinde tekstil ürünlerinde ilk sırada hazır giyim ürünlerinde ise Çin'den sonra ikinci sırada yer almaktadır.

2.3. Tekstil Endüstrisinde Renklendirmede Kullanılan Boyalar

2.3.1. Bazik (katyonik) boyalar

Bunlar organik bazların hidroklorürleri şeklinde veya asetat tuzları şeklindedir. Yani renkli kısım katyondur. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Sulu çözeltilerde boya katyonu, lifin anyonik gruplarına elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanır.

2.3.2. Asit boyalar

Molekölde bir ya da birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boya anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Başlıca protein liflerinin ve poliamidin boyanmasında kullanılırlar.

2.3.3. Direkt boyalar

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Pek çoğu yapı bakımından azoboyaları grubuna girer. Direkt boyaların ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar.

2.3.4. Reaktif boyalar

Reaktif boyaların kullanılmaya başlanması 1950 yılları olmasına karşın, geniş şekilde tüketimi 1970'lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyalar, difüzyon sistemine göre çalışan direkt boyaların aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Pamuklu ve rejenere selülozdan üretilmiş mamüllerin boyanmasında, günümüzde yeterli haslık sağlayan ve en yaygın kullanılan boya sınıfıdır. Haslıkları, çok yönlü kullanım alanları, parlak canlı renkleri ile pamuklu sektöründe vazgeçilmez bir öneme sahiptirler. Tüketicimin son zamanlarda ivme kazanmasının nedenleri arasında, selüloz elyafın büyüyen tüketimi, reaktif boyaların etkin olduğu pamukların ve selülozik diğer liflerin kullanımının artması sayılabilir. Işık ve yıkama haslıkları bakımından küp boyalardan daha düşük, direkt boyalardan daha üstündür. Küp boyaların renk gamı dar ve tonları mat, boyaması zor ve fiyatları yüksek olduğundan, reaktif boyaların tüketimi devamlı artmaktadır.

2.3.5. Küp boyalar

Küp boyalar moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Bunlar suda çözünmezler; fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid etkisiyle suda çözünebilir leyko bileşiklerine dönüşürler. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafının boyanmasında kullanılır. Işık haslıkları en iyi boyalardır.

2.3.6. Dispers boyalar

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük moleköl ağırlıklı bileşiklerdir. Polyester elyaf, yüksek kristalinite ve belirgin hidrofob özellik gösterdiğinden büyük molekülü boyalar elyaf içerisine kolay nüfuz edemezler. Elyaf kimyaca aktif grup içermediğı için boya anyon ve kationlarını da bağlayamaz, polyesterin boyanmasında en çok kullanılan boyalar dispers boyalardır (Özcan 1984).

2.3.7. Kükürt boyalar

Kükürt boyalar nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Genellikle koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır.

3. ENDÜSTRİYEL ATIK SULAR

Endüstrinin yapısı ve alıcı ortamın planlanan kullanım amacına bağlı olarak atık sudaki bazı maddelerin deşarjdan önce uzaklaştırılması gerekir. Bunlar şöyle özetlenebilir (Öztürk ve diğlerleri 2004):

- **Çözünmüş oksijenin azalmasına neden olacak çözünmüş organik maddeler;** Tüm alıcı sularda minimum çözünmüş oksijen seviyesini sağlamak üzere alıcı ortamdaki çözünmüş organiklerin miktarları sınırlandırılmıştır.
- **Askıda katılar;** Hareketsiz bölgelerde katıların çökmesi su canlılarını etkiler. Organik katı içeren çamur örtüleri bozunma sürecinde oksijen kullanımı ve kötü kokulu gaz çıkışına neden olur.
- **Eser organikler;** Alıcı su içme suyu olarak kullanılacaksa deşarj edilecek endüstriyel atık suların fenol ve diğler organik maddeleri içermemesi gerekir. Endüstriyel atık sular bu maddeler giderilmeden deşarj edilmişse ilave su arıtımı gerekir.
- **Ağır metal, siyanür, ve toksik organikler;** Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) özel limit gerektiren toksik organik ve inorganik kimyasalların bir listesini yapmıştır.
- **Renk ve bulanıklık;** Değişik amaçlı su kullanımında zararlı olmamakla birlikte estetik problem arz ederler. Kağıt üretimi gibi bazı endüstrilerde renk giderimi için henüz ekonomik bir yöntem geliştirilmemiştir.
- **Azot ve fosfor;** Atık su göl, gölet ve diğler rekreasyonel alanlara deşarj edilecekse azot ve fosfor, ötröfikasyonu hızlandırıp istenmeyen alg büyümesine yol açar.
- **Yağ ve yüzen maddeler;** Estetiği bozduğundan dolayı yönetmeliklerde kısıtlama getirilmiştir.
- **Uçucu maddeler;** Hidrojen sülfür ve diğler uçucu organikler hava kirliliği probleminde dolayı yönetmeliklerce kısıtlanmışlardır (Öztürk ve diğlerleri 2004).

Endüstriyel atık suların yönetimi/kontrolü, çok sayıda endüstriyel sistemin mevcudiyeti (sadece SKKY'nde 105 adet alt sektör), diğler kirletici parametrelere sahip olmaları (KOİ, BOİ, TOK, azot türleri, fosfor türleri, fenol, deterjan, yağ ve gres, siyanür, sülfür türleri, ağır metaller, slor/klorür, bakteriyolojik parametreler, AKM, pH, sıcaklık vb yanında zenobiyotikler, halojenli organikler vb), kalıcı çevresel etkileri (birikim yapıcı ve geri dönüşü olmayan etkiler;mutajenik,kanserojenik, teratojenik, toksik) ve diğler aralıklarının büyüklüğü (debi, kirletici konsantrasyon ve yükleri) dolayısı ile kompleks bir yapıya sahiptir.

3.1. Endüstriyel Atık Suların Sınıflandırılması

Endüstriyel atık suların sınıflandırılması, kirlетici özelliklerine göre yapılır (Tünay 1996).

3.1.1. Proses atık suları

Proses atık suları, proseslerde su kullanımı sonucunda veya proses sırasında oluşan ve kirlenmiş olan atık sulardır.

3.1.2. Proses dışı atık sular

Proses dışı atık sular, kirlenme içermemeleri veya az kirlетici içermeleri ve arıtma ihtiyaçlarının sınırlı olduğu atık sulardır (Tünay 1996).

3.1.3. Evsel nitelikli atık sular

Evsel nitelikli atık sular, personelin duş, tuvalet kullanımları, kafeterya, yemekhane, misafirhane gibi yerlerden kaynaklanan atık sulardır. Kirlетicileri, evsel atık sulara benzemekle beraber kirlетici parametrelerin değerleri ve birbirlerine oranları evsel atık sudan farklılık gösterebilirler.

3.2. Tekstil Endüstrisinde Atık Sular

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve bileşimi göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirlетici özelliğe sahiptir (Vandervivere ve ark. 1998). Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boya ve apre endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boya ve apre yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılmayan atık sular ortaya çıkmıştır (Correia ve ark. 1994, Easton 1995).

Boyama atık suları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, KOI, toplam çözülmüş katı ve yüksek iletkenliğe sahiptirler. Boyama atık sularının en kötü tarafı kuvvetli renk içeriğine sahip olmalarıdır. Boyama atık sularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atık suyunun KOI

içeriğinin sık sık inip-çıkmasına neden olur (Lin ve Peng 1994). Atık suların karakteri elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişmektedir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOI5, KOI, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Bunların dışında özellikle kullanılan boya ve diğer kimyasal maddelere bağlı olarak hem organik nitelikli hem de ağır metal olarak çok sayıda mikrokirletici atık sularda bulunmaktadır. Büyük pH salınımları boyahane atık sularının bir olumsuz özelliğidir. pH değişikliğinin asıl nedeni boyama prosesinde değişik türlerde boyaların kullanılmasıdır. Atık suyun pH değeri 2.0-12.0 arasında değişebilir. Böyle büyük pH değişimi, kimyasal arıtma prosesleri veya aktif çamur proseslerinin sınırlandırılmış pH toleransları dolayısıyla sıkıntı yaratır. Bu nedenle boyama atık suyu proseslerinde kısmen uygun pH ayarlaması gerekli olabilir.

Boyama atık sularının sıcaklığı yüksek olup, boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 90°C'nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda ısı eşanjörleri kullanılarak atıksudaki bu yüksek ısının geri kazanımı yapılmakta ve sonuç olarak atıksuyun sıcaklığı düşmektedir. Boyamaya yardımcı olması için kullanılan tuzlar ise atıksuların iletkenliğini arttırmaktadır. Boyama atık suları kullanılan kimyasallar ve boyalardan kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atık suları bu yapılarıyla atık su arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemleri, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH 'da, sıcaklıkta, ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında değişiklikler olarak sıralayabiliriz. Ayrıca birçok boya çeşidi, biyolojik ayrışmaya dayanıklı olarak geliştirildiğinden tekstil atık sularından biyolojik yöntemlerle giderimi sağlanamamıştır. Böylece renk giderimi tekstil atık sularında karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biri haline gelmiştir. Tekstil atık sularında, tesis içindeki proseslerde kullanılan boyalar, sodyum karbonat, sodyum klorür, sabun, sodyum sülfür, alkol, pigment, vb. çeşitli kimyasallar ve doğal elyaftan dolayı katı madde miktarı oldukça yüksektir. Tekstil endüstrisinde yağ ve gresin en önemli kaynakları, yüzeysel aktif madde içeren boyalar ve beraberinde kullanılan yağlar ve doğal elyaftır. Özellikle yünün işlenmesi sırasında, elyafı kayganlaştırmak ve ipliklerin birbirine yapışmasını önlemek için çeşitli yağlar kullanılmaktadır. Bu amaçla zeytin ve yerfıstığı birinci sınıf yünler için, olein yağı ise ikinci kalite yünler için kullanılmaktadır. Pamuklu tekstil endüstrisinde yağ ve gres düşüktür, ama yünlü tekstilde oldukça yüksektir.

Tekstil endüstrisi atık sularında yağ ve gres konsantrasyonu 12–6000 mg/L arasında değişmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan kükürt boyalar ve sodyum sülfat, sodyum sülfid, sodyum hidro sülfid gibi kükürt içeren kimyasal maddeler oldukça fazla miktarda

kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil atık sularında bu tür bileşiklerin oranı oldukça yüksektir. Tekstil atık sularındaki sülfatın kaynağı, boyama esnasında kullanılan sodyum sülfattır. Sülfite ise çeşitli birimlerde antikleme işleminde kullanılır. Sülfür kaynağı ise kükürt boya banyolarıdır. Bu banyolarda kükürt boyaların yanı sıra boyanın yaklaşık yarısına kadar kullanılan sodyum sülfür de atık su konsantrasyonunu artırmaktadır. Tekstil endüstrisi atık suları boya banyolarından gelen yüksek oranda boya ve boyamaya yardımcı kimyasallar içerirler. Tekstil atık suları biyolojik olarak ayrışabilmektedir, fakat özellikle boyalardan kaynaklanan toksik bileşikler (kromatlar, sülfürler, hidrojen peroksit vb.) bazen biyolojik proseslerde olumsuzluklara neden olabilir, mikroorganizmalara tesir ederek biyolojik sistemin çökmesine neden olabilirler. Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli sular alıcı ortamlarda hem estetik bozukluğa neden olmakta hem de ışık geçirgenliğini engelleyerek biyolojik aktiviteleri azaltmaktadır. Boya moleküllerine, boyanacak elyafın veya kumaşın türüne göre ve boyama işleminin özelliğine göre yardımcı maddelerin ilave edilmesi arıtma işlemini zorlaştırmaktadır. Bu maddeler, birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağ taşıması sebebiyle biyolojik ayrışabilirlikleri az, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir.

Ülkemizde 31.12.2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre tekstil endüstrisi atık suları aşağıdaki gibi 7 kategoriye ayrılmaktadır.

- Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye
- Dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri
- Pamuklu tekstil ve benzerleri
- Yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri
- Örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri
- Halı terbiyesi ve benzerleri
- Sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri

3.3. Tekstil Atıksularının Özellikleri

3.3.1. Pamuklu tekstil atık sularının özellikleri

Pamuklu tekstil endüstrisi atık sularının en önemli kirlilik parametreleri; KOI, yüksek pH, sıcaklık, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, yağ gres, sülfürler, AKM ve alkalinitedir. Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için, nişastalı atıklar toplam atık su hacminin

%16'sını, BOI'nin %53'ünü, toplam katıların %36'sını ve alkalinitenin ise %6'sını teşkil etmektedir. Kostik soda; toplam atık su hacminin %19'unu, BOI'nin %37'sini, toplam katıların %43'ünü ve toplam alkalinitenin ise %60'ını oluşturmaktadır. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları; kompozit atık hacminin %65'ini, BOI'nin %10'unu, toplam katı maddenin %2'sini ve toplam alkalinitenin ise %34'ünü oluşturmaktadır.

3.3.2. Yünlü tekstil atık sularının özellikleri

Yün atık sularında, saman, diken, pıtrak, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ, H₂S, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Yapık yıkama atıkları; kum ve toprak, yün gresi ve organik asitler içerir. Bu atıklar kahverengi ve bulanıktır. Gres emülsiyonları ve diğer organik bileşikler içerir. Çıkış suyundaki gres miktarı 25 g/L gibi yüksek değerlerde olabilir. Kuvvetli alkalidirler, yüksek miktarda organik bileşik ve AKM içerirler. Diğer proseslerden gelen atıklar; boyları, organik çözücüler, asitleri içerirler. Bileşimleri ve konsantrasyonları, kullanılan kimyasal maddelere ve hammaddenin saflığına bağlıdır. Yünlü tekstil atık sularının genel özellikleri ise; yüksek asidite, çeşitli organik maddeler, boyalar, aktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek konsantrasyonda yağlar içermeleridir.

3.3.3. Sentetik tekstil atık sularının özellikleri

Sentetik tekstil sanayi atık sularının en önemli özellikleri boyamadan kaynaklanan yüksek KOI ve toksisitedir. Boyama sırasında kullanılan birçok kimyasal madde, kalıcı ve biyolojik olarak ayrışmasının zor olması nedeniyle biyolojik ve fizikokimyasal (adsorbsiyon, koagülasyon ve çöktürme) arıtma proseslerine karşı dirençli olup bu tip arıtma yöntemleri ile giderilememektedir (Pagga ve Brown 1986)

Ayrıca, eğer yeteri kadar arıtılamazlarsa, bu tür kimyasal maddeleri içeren atık sular sadece kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil arıtma ünitelerinin performansının inhibe olmasına neden olmakla kalmaz alıcı ortamdaki sucul yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan problemlerin oluşmasına neden olurlar. Sonuç olarak boyalı atık suların etkili ve uygun yöntemlerle arıtılması tekstil sektörü için önemli bir konu olup deşarj standartları ile ilgili olarak konulan kısıtlamalar da günden güne daha katı hale gelmektedir.

3.4. Tekstil Endüstrisi Atık Sularında Kirletici Parametreler

Tekstil atık suları yüksek KOI ve BOI'ye sahip, askıda katı maddelerin fazla olduğu yoğun renkli atık sulardır. Tekstil atık sularında temel kirletici parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir. (Arıcı 2000)

3.4.1. Fiziksel parametreler

- Çözünmemiş bileşikler
- Sıcaklık
- Koku
- Renk
- Radyoaktivite
- Köpük
- Korozyon
- Çözünmüş oksijen

3.4.2. Kimyasal parametreler

- Organik ve inorganik bileşikler
- Asidite ve alkalilik
- pH
- Toplam organik karbon
- Kimyasal oksijen ihtiyacı
- Klor iyonu
- Klor ihtiyacı
- Sertlik (Kalsiyum ve Magnezyum)
- Toplam çözünmüş tuzlar
- Fenol
- Yağ ve hidrokarbonlar
- Spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag)

3.4.3. Biyolojik parametreler

- Biyolojik oksijen ihtiyacı
- Patojenik bakteriler
- Kimyasal zehirlilik

3.5. Tekstil Atık Sularının Alıcı Ortamlardaki Etkileri

Yüksek organik ve inorganik kirlilik ve yoğun renk içeriği tekstil endüstrisi atık sularının en belirgin özelliklerindedir. Tekstil endüstrisinde sayısı 10,000'in üzerinde farklı boya kullanılmakta ve dünyada her yıl yaklaşık 280,000 ton boyalı atık su alıcı ortama deşarj edilmektedir (Mass ve Chaudhari 2005). Alıcı ortama verilen renkli su ışık geçirgenliği ve fotosentez aktivitelerini olumsuz yönde etkilemekte, bazı sucul organizmalarda birikerek toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riski artmaktadır. Bu sebeple boya içeren tekstil atık suları çevresel açıdan endişe yaratmaktadır.

Atık sularda çok çeşitli bileşikler bulunabildiğinden alıcı ortamlardaki etkileri farklı olabilmektedir. Alkoller de dahil olmak üzere çeşitli organik bileşikler biyokimyasal ayrışma süreçlerine etki ederler.

Bazı bileşikler mikroorganizmalara karşı toksik olmadıkları halde, ikisi yada üçü bir arada bulduklarında biyolojik ayrışmayı tamamen inhibe edebilmektedirler. İzopropil eter, imnoetil alkol, etilendiamin ve trietanolamin gibi bileşiklerin ayrışması için 50 günden uzun bir süreye gerek olduğu bilinmektedir. Sülfürler, polisülfürler ve hidrosülfürler gibi bazı bileşikler ise alıcı ortamlarda ani ve büyük bir oksijen tüketimine neden olmaktadır (Yavuz 1998).

İnorganik asitler, ağır metal tuzları ve toksik organik bileşikler yüzeysel sulardaki biyokimyasal dengeyi bozar, bazen de kısa veya uzun mesafelerdeki biyolojik yaşamı tamamen ortadan kaldıracırlar. Organik maddelerin ve boyaların balıklar üzerinde toksik etkiler yaptığı çeşitli araştırmacılar tarafından gösterilmiştir. Hidrazin 0,7 mg/L gibi çok düşük derişimlerde bile çok toksiktir. Diğer bileşikler için belirtilen sınır derişimler; sodyum bisülfid 4 mg/l, diamilamin 5 mg/l, fenol 10 mg/l, dimetilamin 30 mg/l, amilasetat 50 mg/l, asetik asit 100 mg/l şeklindedir. Boyalar için verilen sınır derişimleri ise viktorya mavisi 10 mg/l, metil viyolet 6B 10 mg/l, parlak yeşil boyalar 10 mg/l'dir (Yavuz 1998).

Günümüzde, boyaların zehirli özellikler taşıdığı, bazı boyaların çalışma ortamında belirlenen düzeylerde tutulması gerekliliği, az miktarda fakat uzun süreli maruz kalmalarda kronik etkilerin göz önünde tutulma zorunluluğu boya ile çalışan işçiler üzerinde araştırılarak bulunmuştur (Yavuz 1998).

4. ATIKSILARDA RENKLİLİĞİN GİDERİLMESİ

Renk, organik bileşimin yapısında yer alan ve "kromofor grup" adı verilen grupların özelliklerine bağlı olarak görünür ışığın belli dalga boyundaki kısımlarını yutması ve geri kalan dalga boylarının yansınması sonucunda göz tarafından görülen kısmı şeklinde tanımlanabilir. Kromofor grupların görünür ışığı oluşturan dalga boylarında absorbladığı kısımlara "Absorblanan renk", yansıttığı kısımlara ise "Komplementer renk" adları verilir. Çizelge 4.1'de absorblanan dalga boylarına göre yansıtılan (komplementer) renkler verilmiştir. (Sevimli 2000)

Çizelge 4.1 Işık absorpsiyonu ve renk

Absorblanan Işık		Bileşimin Rengi (Komplementer renk)
400-440 nm	Menekse	Sarı-Yesil
440-480 nm	Mavi	Sarı
480-490 nm	Yesil-Mavi	Turuncu
490-500 nm	Mavi-Yesil	Kırmızı
500-560 nm	Yesil	Eflatun
560-580 nm	Sarı-Yesil	Menekse
580-595 nm	Sarı	Mavi
595-605 nm	Turuncu	Yesil-Mavi
605-750 nm	Kırmızı	Mavi-Yesil

4.1. Renk Ölçümü

Suyun rengi, doğal metal iyonları (demir ve manganez gibi), humus ve turba maddeleri, plankton, bitkiler ve endüstriyel atıklardan dolayı kaynaklanabilmektedir.

İki tür renk kavramı vardır:

- Gerçek renk: Atık su numunesi içindeki bulanıklık oluşturuçu partiküllerin doğurduğu rengin önüne geçilmesi için santrifüj ve filtrasyon tatbik edilmiş numunedeki renktir.
- Zahiri Renk: Santrifüj veya filtrasyon yapılmaksızın doğrudan ölçülen renktir.

Bazı sanayi atıklarında bulunan kolloidal ve askıda maddeler o atık suyun rengine önemli derecede etkide bulunurlar, bu durumdaki atık su numunelerinde her iki renk türü ölçülmelidir.

Renk tayin metotları genel olarak, standart çözeltilerle mukayese (görsel mukayese) metodu ve renk ölçme cihazları (spektrofotometre) ile ölçme metodu olarak verilebilir. Bunların haricinde renk değerini doğrudan ölçme imkânını veren pratik taşınabilir cihazlar da

geliştirilmiştir. Bu cihazlar, kalibre edilmek şartıyla laboratuvarında da kullanılabilir. Numuneler cam kaplarda toplanır daha sonra biyolojik ve fiziksel değişmelerin meydana gelmesi ile numunede renk değişimine müsaade etmeyecek şekilde fazla bekletmeden analizi yapılır. (YTÜ Çevre Mühendisliği Kimyası Laboratuvarı Ders Notları, 2008)

4.1.1.Görsel mukayese metodu

Hemen hemen tüm içme suyu numunelerine tatbik edilebilir. Belli sanayi atık suları ile kirlenmeler, alışılmamış renkler üretebilir. Bu durumda bir cihazla ölçme metodunun kullanılması yerinde olur. Üçlü filtre metodu (tristimulus) ve spektrofotometre ölçüm metotları, platin-kobalt standartlarının iyi sonuç vermediği, önemli ölçüde renk değişikliği gösteren numuneler için bile üniform kromasite değişimlerini yansıtan tek bir renk değeri hesabına imkan verirler. Laboratuvarında, görsel mukayese değerlerinin kalibre edilmesi için cihaz yöntemleri ile zaman zaman kontrol yapılması gerekir.

Numunedeki renk, konsantrasyonları bilinen renkli solüsyonların numune ile görsel mukayesesi ile belirlenir. Mukayese uygun şekilde kalibre edilmiş renkli özel cam disklerle de yapılabilmektedir. Platin-kobalt renk ölçme metodu, kloroplatinat iyonu şeklindeki 1 mg Pt/L konsantrasyonu ile oluşturulan 1 renk birimi esasında standart bir metottur. Kobalt/Platin oranı, özel durumlarda renk tonunu yakalamak için değiştirilebilir.

Bu metot içme suları ve doğal suların renk ölçümü için kullanışlıdır. Genelde renkli olan endüstriyel atık sularda tatbik edilememektedir.

Girişimler

- Bulanıklık: Doğal sulardaki bulanıklığın doğurduğu girişim santrifüj ve filtrasyon ile giderilmelidir.
- pH: Değişen pH ile suların rengi değişmektedir. Bu nedenle ölçüm yapılan pH da rengin yanında kaydedilmelidir. Araştırma maksatlı çalışmalarda, değişik pHlardaki renk değişimleri tek tek ölçülmelidir.

4.1.2. Renk ölçme cihazları ile ölçme metodu

Filtre edilmiş bir numunenin rengi, numuneye bakıldığında onun renk durumunu tasvir edecek terimlerle ifade edilir. Renk tonu (kırmızı, yeşil, sarı v.s.) hâkim dalga boyu, parlaklık derecesi luminans ve doyma (soluk, pastel v.s) saflık terimleri ile ifade edilir. Bu değerler, bir fotometre yardımıyla filtre edilmiş bir numunenin ışık geçirgenlik özellikleri ile en iyi şekilde belirlenebilir. Renk birimi Hazen olarak ölçülür. Bu metot, içme suları, yüzeysel sular ve evsel ve sanayi atık sularına uygulanabilir. Bulanıklık girişim yapar. Bu nedenle numune filtre edildikten sonra cihaz ölçümleri yapılmalıdır.

4.2. Renk Giderimi

Tekstil mamullerinde renklendirme ticari başarı için anahtar faktördür. Bunun yanında mamul üzerindeki rengin yıkama, ışık, kuru temizleme ter v.b. faktörlere dayanımının, yani haslıklarının, yüksek olması amacıyla boya yapılarında yapılan modifikasyonlar bu boyaların geleneksel atık su arıtım sistemlerine karşı da dayanım göstermelerine neden olmuştur.

Tüm renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grupları taşıyan bileşiklere kromojen denir. Bir kromojenin boya olması için molekülde kromofordan başka oksokrom denilen amino [- NH₂], yer değiştiren amino [NHR, -NR₂], hidroksil [-OH], metoksi [-OCH₃], sülfonik asit [SO₃H] veya karboksil [COOH] gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün suda çözünmesi ve elyafa karşı afiniteye sahip olmasını da sağlar. Kromofor grupları nitro [R.NO₂], nitrozo [-N₂O], azo [-N=N-], karbonil [C=O], etilenik çifte bağ [-C=C-], tiyokarbonil [-C=S] gibi çifte bağlı gruplardan oluşur (Ölmez 1999).

Atık suyun renginin giderilmesinde; rengi oluşturan kromoforların ve çift bağların oksidatif yollarla parçalanması ve renksizleştirilmesi en temel yaklaşımdır.

Boyalar ya kimyasal yapılarına göre ya da boyama özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Bu iki sınıflandırma şekli arasında çok az ilişki vardır. Örneğin kimyasal yapı bakımından büyük bir grubu meydana getiren azo boya yapıları, boyama özelliklerine göre yapılan bir sınıflandırmada her grupta yer alırlar. Boyamada, boyaların kimyasal yapısından boyama özellikleri bakımından hangi gruba girdiği daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Ölmez 1999).

Klasik atık su arıtımının yanında tekstil boyama endüstrisi atık suyunun temel karakteristiği olan rengin giderilmesi için ilave tedbirler gerekmektedir. Çünkü klasik arıtma tesisleri atık suyun rengini gidermede ancak kısmi başarı sağlayabilmektedir. (Aniş ve Eren 1998) Boyalar organik yapıda olup, çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir reaksiyona girerek birleşirler ve cismin yüzey yapısını değiştirerek renk oluştururlar. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların, zararlı atık olarak kabul edilmektedirler. Boyalar kompleks organik bileşikler olup, biyolojik olarak indirgenmeye uygun değildirler.(Aniş ve Eren 1998)

Tekstil atık suları, boyaların yanı sıra boyamada kullanılan yardımcı kimyasal maddeler içermektedir. Tekstil atık suları biyolojik olarak ayrışabilmektedir fakat toksik bileşenlerden (kromat, sülfür, H₂O₂ gibi) dolayı biyolojik proseslerde olumsuzluklara neden olmaktadır.

Tekstil endüstrisi atık suları ve diğer renkli atık suların arıtılmasında kimyasal ve biyolojik yöntemler yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Konvansiyonel parametreler bakımından etkili olan bu sistemler, boyaların yüksek moleküllü bileşikler olması nedeniyle renk giderimi bakımından biyolojik arıtmanın fazla etkili olmadığını, kimyasal yöntemlerin daha verimli olduğunu göstermiştir.

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

4.2.1.Renk giderim yöntemleri

4.2.1.1. Adsorbsiyon

Adsorbsiyonla renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit ve odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorban maddeler de adsorbsiyonla renk giderimine uygundur. Ancak adsorbsiyonda ilk yatırım maliyeti de yüksektir ve adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi

gerekmektedir. Bu da işletim maliyetini arttırmaktadır. Her ne kadar ucuz adsorbanlar için yenilenme gerekmesede, adsorblanan maddenin sıvı fazdan katı faza geçirilmesi arıtma açısından çözüm değildir. Adsorbsiyondan sonra tam arıtma için organik maddenin oksitlenmesi gerekmektedir.

Günümüzde hala en yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma sistemi, aktif çamur ünitesidir. Aktif çamur ünitesine PAC ilavesi ile renk, fenol ve krezol gibi klasik aktif çamur sistemlerinde giderimi zor olan maddelerin arıtımında oldukça olumlu sonuçlar elde edilmiştir. PAC-aktif çamur olarak isimlendirilen bu sistemde, toz aktif karbon ilavesi ile toksik olan ve biyolojik parçalanabilirliği az olan organik maddeler aktif karbon üzerine adsorblanarak biyolojik sistemi etkilemeden giderilmekte ve sistem performansında artış meydana gelmektedir. Ayrıca, adsorblanan maddenin sistem içerisindeki kalış süresi artarak bakteri tarafından biyodegradasyonu da sağlanmaktadır. Ancak, toz aktif karbonun maliyetinin yüksek olmasından dolayı PAC-aktif çamur sisteminin uygulanabilirliği tartışma konusudur. Toz aktif karbon yerine daha ucuz adsorbanların bulunması bu sistemin gelişmesini sağlayacaktır.

Yapılan bir çalışmada aktif karbona alternatif olabilecek çeşitli ucuz adsorbanların renk giderme kapasiteleri incelenmiş ve seçilen adsorban aktif çamur ünitesinde havalandırma tankına ilave edilerek renk giderimi üzerine çalışılmıştır. Adsorban seçimi amacıyla zeolit, odun talaşı, odun külü gibi eldesi kolay ve ucuz adsorban maddeleri kullanılarak, toz ya da granüler aktif karbon (PAC ve GAC) gibi yaygın olarak kullanılan adsorbanlarla adsorbsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Odun külünün en uygun adsorban olduğu görülmüştür. (Kaptan ve Kargı 1998)

Adsorbsiyon teknikleri konvansiyonel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorbsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumunu sağlar. Adsorbsiyon proses, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır (Kocaer ve Alkan 2002).

Adsorbsiyon ile renk gideriminde kullanılan en önemli adsorban maddeler

- **Aktif karbon**

Adsorbsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir (Kocaer ve Alkan 2002). Aktif karbonun adsorbant olarak kullanılmasıyla boya gideriminde başarı sağlanmıştır ancak maliyeti oldukça yüksektir (Lee ve Diğerleri 1996).

Tekstil atık sularının arıtılmasında sabit yataklı kolonlar kullanılmaktadır. Aktif karbon, karbonun gaz aktivasyonu tarafından iki adımda üretilir; bunlar; karbonizasyon ve aktivasyondur. Proseste aktif karbon üretimi gözenekli yüzeylerden önemli bir taşınım ve iyi bir mekanik sertlik sağlamaktadır (Walker ve Weatherley 1997).

Kâr amaçlı aktif karbon eldesinde genellikle Hindistan cevizi kabuğu, odun ya da kömür gibi doğal materyaller kullanılabilir, fakat aktif karbonun hazırlanmasında neredeyse hiç karbon içermeyen maddeler de kullanılabilir (Rozada ve Diğerleri 2002).

Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, küp, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbonun pahalı bir malzeme olması bu durumu zorlaştırmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

- **Kil**

Tekstil atık sularında, boyaların gideriminde etkin ve ucuz materyallerin araştırılması son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır. Bu materyallerden biride kildir. Killerin çeşitli kirleticileri tutması adsorbsiyon olayı ile açıklanmaktadır (Turabik ve Kumbur 2002).

Kilin adsorbsiyon kapasitesi, ince tane yapılı silikat minerallerinde bulunan negatif yükten ileri gelmektedir. Bu negatif yük pozitif yüklü türlerin adsorbsiyonu ile nötralize olmaktadır. Killerin 800 m²/g'a ulaşan geniş yüzey alanı da yüksek adsorbsiyon kapasitelerine katkıda bulunmaktadır.

- **Zeolit**

Zeolit, adsorbant olarak kullanılan doğal kil mineralidir. Potansiyel adsorbantların kullanılarak endüstriyel atık sulardan renkli ve renksiz organik kirleticilerin giderilmesi, adsorbsiyon proseslerinin önemli bir uygulaması olarak gösterilebilir. Zeolit yapısındaki kanallar ve değişebilir katyonlar sayesinde iyon değiştirici, adsorban ve az oranda katalizör olarak uygulama alanına sahiptir. Doğal zeolitin formülü $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{30}] 24 \text{H}_2\text{O}$ olarak verilmektedir. Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi 1.8-2.5 miliekivalent/gr olup, iyon değiştirme özelliğine sahip diğer kil minerallerine göre 2-4 kat daha fazla iyon değiştirme kapasitesine sahiptir (Armağan ve Diğerleri 2004).

- **Bentonit**

Simektit grubu kil minerallerinin birini veya daha fazlasını büyük oranda içeren killere genel olarak “bentonit” adı verilir (Turabik ve Kumbur 2002). Bentonit, kile göre daha az kompleks arıtım işlemleri, sıcak ve asidik arıtmaları içerir. İnorganik ve organik molekül ya da iyonları adsorblama ve değiştirme güçleri yanında katalitik etkileri de yüksek olan bentonitler, en yaygın olarak kullanılan hammaddelerdir (Sarıkaya ve Diğerleri 1989).

4.2.1.2. Membran prosesler

Membran iki fazı birbirinden ayıran ve özel bir şekilde kimyasal veya organik bileşiklerin transferini sınırlayan bir filtrasyon aracıdır. Membran kullanılarak uygulanan filtrasyon teknikleri; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodializ olarak 4’e ayrılmaktadır. Membranlar çok ince olmakla beraber sahip oldukları boşluk yapısına bağlı olarak organik veya inorganik yapıdaki iyon veya moleküllere geçiş sağlarlar veya sağlamazlar. Membran sistemlerin çalışma prensibi, farklı iyon konsantrasyonuna sahip olan ve aralarında yarı geçirgen (bazı maddelerin geçişine izin verirken, bazılarına izin vermeyen) membran bulunan iki çözeltinin ozmatik basınç vasıtasıyla iyon konsantrasyonlarının eşitlenmesinden ibarettir (Topacık ve Koyuncu 1998).

Yöntemde boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır (Kocaer ve Alkan 2002).

Membran sistemleri kullanıldığı zaman ortaya çıkan oldukça önemli bir konu ise membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılmasıdır. Bu sistemin tekstil endüstrisinde kullanılabilmesi için membran sistemin ve membranda yoğunlaşan maddenin arıtımının beraber sunulması gerekir. Membran sistemi tek başına sorunu çözmeyecektir (Başibüyük ve Diğerleri 1998).

Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boya içeren tekstil endüstrisi suyunun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmemektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

Membran filtrasyon sistemi ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucu, süzüntü suyunun %97-99 oranında geri kazanıldığı ve boyaların %99-100 oranında tutulduğu rapor edilmektedir. Yine benzer olarak, küçük molekül ağırlığına sahip boyalar için kullanılan nanofiltrasyon (NF) prosesi ile oldukça yüksek KOI (%79-81), renk (%96) ve yüzey aktif madde (%99) giderimi elde edilmiştir (Çapar ve Diğerleri 2003).

4.2.1.3. İyon değişimi

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olmasıdır. Yöntemde atık su, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boya içeren atık sulardaki hem katyonik, hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları; rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson ve Diğerleri 2001).

4.2.1.4. Kimyasal çöktürme ve yumaklaştırma

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir. En çok kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan 2002). Tünay (1996) tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren

bir atık suda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorbsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alüminyum sülfatın nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

Ayrıca renk gideriminde kaba öğütülmüş kil, aktif silika ve kireç ile beraber Fe(II) ve Fe(III) tuzları kullanılmaktadır. Boyalar çöktürme esnasında flokların içinde tutularak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökerler. Metal hidroksitler hem çöktürücü hem de koagülant olarak etki ederler (Arıcı 2000).

Ancak son yıllarda boyaların yapılarında meydana gelen değişimler boyaların bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlamıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi ve daha az çamur oluşumunu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimini sağlayamamaktadır.

Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagule olmakta veya hiç koagule olamamaktadır. Asit, direkt, küp, mordant ve reaktif boyalar ise koagule olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave edilmesi bile çökeltme verimini pek arttırmamaktadır. Bu bakımdan yukarıda bahsedilen tipteki boyaların kimyasal çöktürme ve yumaklaştırma ile uzaklaştırılmasında pek iyi sonuçlar alınamamaktadır. Öte yandan kükürt ve dispers boyalar çok iyi koagule olmakta ve bu nedenle son derece kolay çökeltme olup iyi bir renk giderimi sağlanabilmektedir. Kimyasal çöktürme ve yumaklaştırma işlemi bu tür boyalar için oldukça uygun bir renk giderim yöntemidir (Başbüyük ve Diğerleri 1998).

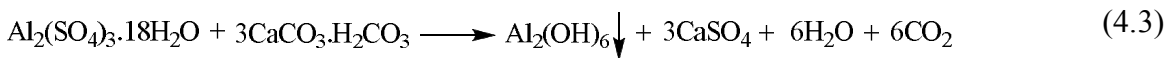
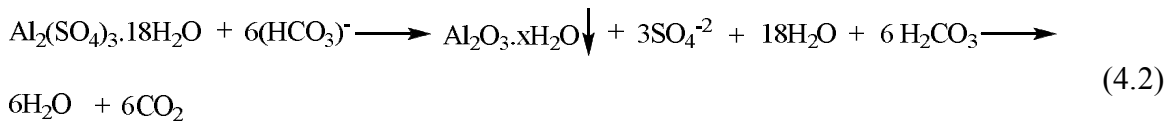
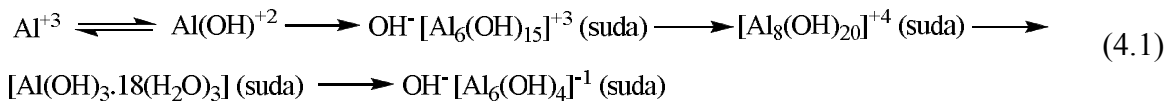
Sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, boya cinsi ve konsantrasyonu renk giderimini etkileyen parametrelerdir. Çöktürme ve yumaklaştırma ile optimum koşullar sağlandığında %80-90 renk giderim verimi elde edilebilmektedir (Arıcı 2000).

Çöktürme ve yumaklaştırma yönteminin dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Arıcı 2000):

- Optimum çöktürme/yumaklaştırma koşulları birçok denemeden sonra bulunur. Fakat bu denemeler genellikle pahalıdır, zaman alır ve renk giderimi gerektiren her atık su için tekrarlanır.
- Katyonik yumaklaştırıcıların fazlalığı amonyak konsantrasyonunun artmasına neden olur.
- Boyaya bağlı olarak % 4-10 oranında kalıntı renk oluşur.
- Dispers boyaların renginin giderilebilmesine karşılık çözünür haldeki boyaların rengi giderilememektedir.
- Aşırı koagülant kullanılması halinde büyük miktarda çamur oluşmaktadır.
- Devamlı olarak kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini artırmaktadır.

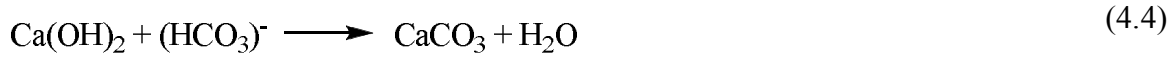
• Alüminyum sülfat çöktürmesi

Alüminyum sülfat kirlı, beyaz-gri kristaller şeklindedir. İri parçalar halinde pirinç büyüklüğünde daha ince taneler halinde veya toz halinde satılmaktadır. İçinde % 17 oranında $Al_2(SO_4)_3$ vardır. Bu, asidik bir tuzdur ve madenlerin çoğu ile bazı beton çeşitlerine korozif etki yapar. 100 kısım $0^\circ C$ suda 86,9 kısım alüminyum sülfat erir. Alüminyum sülfatın suda pıhtılaşma yapabilmesi suyun alkalinitesiyle doğrudan orantılıdır. Suyun alkalinitesi düşük olursa beklenenden daha az bir pıhtılaşma gerçekleşir. Eğer alkalinite düşükse böyle durumlarda alkaliniteyi yükseltmek için CaO veya soda ilave edilir. Reaksiyona ait denklemler aşağıdaki gibidir. (Kaptan 2002).

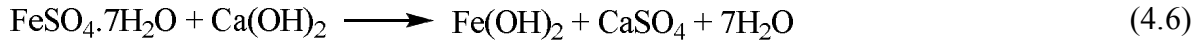


• Demir sülfat çöktürmesi

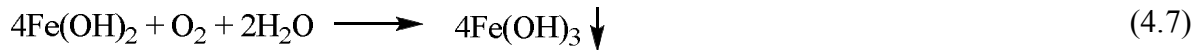
Demir sülfat yaklaşık $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ şeklinde, kolayca eriyebilen yeşil bir kristaldir. Demir sülfat asidik bir tuzdur. Suların alkaliniteleri ve pH dereceleri, pıhtı oluşumunu meydana getirmek üzere demir sülfat ile reaksiyona girebilmeleri için çok düşüktür. Zira reaksiyonlarda aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi suda eriyik halde mevcut olan oksijen tarafından sağlanacak oksidasyon işlemi meydana gelmez. Böylece koagülasyonu sağlamak üzere suya kireç ilave ederek, bikarbonat alkaliliği karbonat alkaliliğine çevrilir ve alkalilik yükseltilir. Reaksiyona ait denklem aşağıda verilmiştir. (Duran 1997).



Suda mevcut eriyik oksijenle fazla Ca(OH)_2 in etkisi altında, demir hidroksit pıhtılaşarak polimerize olur ve hidrodemiroksit meydana gelir. Reaksiyon aşağıdaki denkleme göre gerçekleşir.

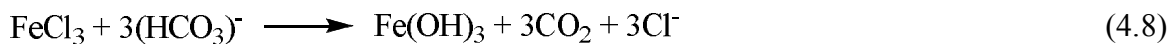


Şayet pH, ilave edilen kireç etkisi ile 9,5'un üstüne çıkarsa demir sülfat sudaki çözünmüş oksijen ile oksitlenerek aşağıdaki reaksiyonu verir (Kaptan 2002).



• Demir klorür çöktürmesi

Demir klorür suya eklendiği zaman aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



Demir hidroksit polimerize olarak hidrodemiroksit floklarını meydana getirir. Bu floklar alümandan daha ağırdır ve daha kısa zamanda meydana gelir. Pıhtılaşan demir hidroksit iyi bir koagülant meydana getirir (Kaptan 2002).

4.2.1.5. Kimyasal oksidasyon

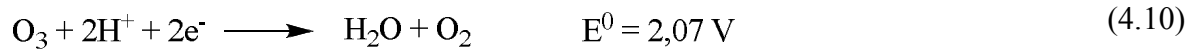
Kimyasal oksidasyon prosesleri kimyasal ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanır. Bu proses indirgenme-yükseltgenme prosesi olarak da bilinir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir. Bu amaçla oksidant olarak ozon (O₃), klor (Cl₂), hidrojen peroksit (H₂O₂), potasyum permanganat (KMnO₄) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır (Arıcı 2000).

Kimyasal oksidasyon istenmeyen kimyasal bileşiklerin ve beraberinde atık suyun içerdiği rengin oksitlenerek azaltılması ve uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla ozon, klor veya hidrojen peroksitin kullanıldığı işlemleri kapsamaktadır (Tünay 1996).

Kimyasal oksidasyon, genelde bir son arıtma olarak veya istenmeyen bileşiklerin azaltılarak daha sonraki arıtma işlemleri için kirlilik yükünün azaltılması için ön arıtma olarak uygulanmaktadır ve rengin yanında ilave organik madde giderimini de sağlamaktadır.

❖ Ozon

Ozon (O₃) oksijenin üç atomlu bir allotropu olup kendine has bir kokuya ve mavimsi renge sahiptir. Bazen “aktif” veya “atomik” oksijen olarak adlandırılır. Ozon oldukça kuvvetli bir oksidan olup, oksidasyon etkisini aşağıdaki denkleme göre gerçekleştirir.



Ozon hidroksil radikalinden daha zayıf ve dolayısıyla seçici bir oksitleyicidir. Bu nedenle birçok oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesinde denenen ve tercih edilen bir oksitleyicidir (Rice 1997).

Boyalarda ozonla oksidasyonu çok sayıda araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Boyalarda renk gideriminde kimyasal arıtıma alternatif olarak en yaygın olarak ozonlama prosesi kullanılmaktadır. Bu proses sadece suda çözünebilen, hidrofilik yapılı tekstil boya grubunun (reaktif, asit ve direkt boyalar) parçalanmasında etkili olmaktadır (Lin ve Liu 1997; Arslan ve Balcıoğlu 2000). Bu çalışmalar genel olarak birçok boya grubu ile denenmiş ancak sentetik numuneler, tek boya kullanılarak hazırlanmıştır. Tekstil endüstrisinde boyama prosesinde bir

veya birden fazla boyanın bir arada kullanıldığı unutulmamalıdır (Ölmez 1999). Çalışmalar genellikle azo boyaların üzerine yoğunlaşmıştır. Shu ve Hang (1995) sekiz değişik azo boyanın ozonla dekompozisyonunu inceledikleri çalışmalarında boyaların ozonla oksidasyonunun pseudo birinci derece kinetiğine uyduğunu, giriş ozon konsantrasyonunun oksidasyon hızını çok az etkilediğini ifade etmişlerdir. Giriş boya konsantrasyonunun dekompozisyon süresini etkilediğini belirten araştırmacılar, ozonlanma sonrası oluşan ara ürünlerin biyolojik indirgenabilirliğinin arttığını da ifade etmişlerdir. Araştırmacılar pH'ın ozonla oksidasyon üzerine fazla bir etkisinin olmadığını ancak yüksek pH değerlerinde sıcaklığın artırılması ile reaksiyon hızının arttığını, bazik çözeltilerin oksidasyon hızının asit çözeltilere oranla daha büyük olduğunu yüksek boya konsantrasyonlarında ve bazik ortamda ozon tüketiminin asit ortama göre daha fazla olduğunu belirtmişlerdir (Ölmez 1999).

C.I. Disperse Red 13 için 40 saniyede; C.I. Disperse Red 60 ve C.I. Disperse Orange 3 için ise 60 saniyede renk giderimi gerçekleşmiştir. 1 dakikada %70 'lik renk giderimi ve geri kalan kısmı ise 3 dakikada giderildiğini tespit etmişlerdir. 0.02 g/L disperse Red 13 ve Disperse Blue 60 için 160 mg/L, Red 60 ve Orange 3240 mg/L ozon tüketildiğinde % 100 renk giderimi sağlandığı sonucuna varmışlardır (Slokar ve Marechal 1998).

Szpyrkowicz ve diğerleri (2001), üç dispers boyanın karışımı sonucu elde edilen 1425 mg/l KOI'ye sahip sentetik atık suya 0,5 g/l ozon dozu uyguladıklarında %90 renk giderimi elde ederken, KOI giderim verimini % 10 bulmuşlardır. Oğuz ve Diğerleri (2005), Bomaplex Red C-RL tekstil boyasının 1000 ppm'lik çözeltisi ile yarı kesikli ozon reaktöründe sıcaklık, pH, ozon-hava karışımı debisi, elektrik potansiyeli gibi farklı parametreler kullanarak yaptıkları çalışmaların sonucunda KOI giderim verimini %53 olarak bulmuşlardır.

Dispers tekstil boyaları dışındaki tüm boyaların ozonlama ile gideriminde yüksek arıtım verimleri elde edilmektedir. Tekstil endüstrisinde çok fazla atık su oluşmakta olup, ozon ile tekstil atık sularının arıtım maliyetinin yüksek olması bu işlemin en önemli dezavantajıdır. Bir diğer dezavantaj ise, boyaların ozonlanması sonucu oluşan parçalanma ürünlerinin su ekosistemindeki flora ve fauna üzerine toksik etkisinin gözlenmesidir. Bazı boyalar ozonla hemen reaksiyona girmektedir. Metal içeren ve antrakinin boyalar ise ozonla parçalanmaya direnç göstermektedir. Birçok boya kükürt, klorür ve klor içermekte olup, toksik parçalanma ürünleri açığa çıkabilmektedir.

Ozonlamada etkili faktörler

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

• *pH'in etkisi:*

Ozonun materyal ile reaksiyonu pH'a bağlıdır. Direkt (pH 2 ve altında) ve indirekt (pH 7 ve üzerinde) olmak üzere iki tip reaksiyon oluşabilmektedir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır. Bununla birlikte yüksek pH'larda oluşan tek radikal türü HO[•] radikali değildir. HO[•] radikali 2.8 V'luk oksidasyon potansiyeli ile en kuvvetli radikal olsa da, HO₂, HO₃ ve HO₄ radikalleri de oluşmaktadır. Ortam alkalinitesinin yanında kullanılan alkalinin cinsi de önemlidir. Tekstil ürünlerinin boyanmasında yaygın olarak soda (sodyumkarbonat-Na₂CO₃) ve kostik (sodyumhidroksit-NaOH) kullanılır. Sodyumkarbonat kullanılması durumunda ortamdaki bikarbonat (HCO₃⁻) ve karbonat iyonlarının (CO₃⁻) HO[•] radikalleri ile reaksiyon verdiği rapor edilmiştir. Bununla birlikte, başka bir çalışmada karbonat ilavesinin ozonlama etkinliğini artırdığı rapor edilmiştir. Bunun nedeni karbonat mevcudiyetinde oluşan bikarbonat ve karbonat radikallerinin reaksiyonlara girmesidir. Karbonat ilavesi ile renk gideriminde oluşan artış KOİ gideriminde de gözlenmiştir.

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

• *Sıcaklığın etkisi*

Sıcaklık ozonun çözünürlüğü üzerinde etkilidir, artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğü azalır. Çözünürlüğün düşmesi nedeniyle ozonlama etkinliğinin azaldığı söylenemez çünkü sıcaklık artışı reaksiyon hızını da artırmaktadır. Oğuz ve diğerleri (2005) yaptıkları çalışmada sıcaklığın artırılmasıyla başlangıçta (5 dk.) ozonlama etkinliğinin (renk giderim oranının) azaldığı ancak artan uygulama süresiyle birlikte (15 dak.) ozonlama etkinliğinin düşük sıcaklıktaki etkinlikle eşitlendiği rapor edilmiştir. Wu ve Wang (2001)'in yaptığı diğer bir çalışmada da artan sıcaklıkla (10-40°C) birlikte ozonlama etkinliğinin arttığı rapor edilmiştir.

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

- *Çözelti Bileşenlerinin Etkisi*

Boya konsantrasyonunun artmasıyla ozonlama etkinliğinin düştüğü birçok literatürde rapor edilmiştir. Banyoda bulunabilecek diğer kimyasalların oluşturabileceği başlıca sorun; renk giderimi reaksiyonlarında rol alan moleküler ozonun, ya da yüksek pH'larda hidroksil radikallerinin, renk haricindeki kimyasallar tarafından tüketilmesidir.

Reaktif boyalarla yapılan başka bir çalışmada temel reaktif boyama yardımcıları olan tuz (sodyum klorür veya sodyum sülfat) ve sodyum karbonatın (Na_2CO_3) renk giderimi verimine etkisinin olmadığı, bununla birlikte sodyum karbonatın organik kirlilik uzaklaştırmada engelleyici etkisinin olduğu rapor edilmiştir.

- *Ozon dozunun etkisi*

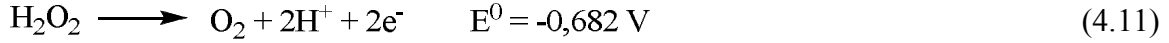
Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiğinden ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama etkinliğinin artacağı açıktır.

- ❖ **Sodyum hipoklorit (NaOCl)**

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl^- boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metalkompleks boya çözeltileri arıttıktan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar ve Marechal 1998). Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boya giderimi için sodyum hipoklorit kullanımını azalmıştır.

❖ Hidrojen peroksit (H₂O₂)

Hidrojen peroksit, suda çözünen ve sulu çözeltide oldukça kararlı olan bir bileşiktir. Ekonomiktir ve elde edilmesi kolaydır. Oksidasyon gücü oldukça yüksek olan hidrojen peroksitin asidik ortamdaki reaksiyonu aşağıda verilmektedir (Arıcı 2000).



Hidrojen peroksit sudaki organik maddeleri oksitleyerek zarar vermeyecek hale dönüştürür. Hidrojen peroksit reaksiyona girdiğinde oluşan OH. radikali aktif görev görür ve oksidasyon olayını gerçekleştirir (Arıcı, 2000). Renkli organik maddelerdeki kromofor grupları parçalayarak renk giderimi işlevini yerine getirir. Hidrojen peroksit, çeşitli organik maddelerin metal iyonları katalizliğinde oksidasyonu için kullanılmaktadır (Soyhan 1998). Demir oksidasyonunda, klor gideriminde, renk gideriminde ve metal iyonları katalizi eşliğinde çeşitli organik maddelerin oksidasyonu için kullanılır (Tünay 1996).

4.2.1.6. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)

Bir ışık kaynağının varlığında veya yokluğunda, güçlü oksidasyon elemanlarının (O₃, H₂O₂) ve/veya katalizörlerin (Fe, Mn, TiO₂) kullanıldığı prosesler ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılabilir. Konvansiyonel oksidasyon proseslerindeki sorunlar ileri oksidasyon prosesleri ile aşılabılır. İleri oksidasyon prosesleri genellikle, ayrışmaya karşı dirençli ve tehlikeli kirleticileri içeren yeraltı suyu, yüzey suyu ve endüstriyel atık suları arıtmak için çok güçlü ve seçici olmayan oksitleyici elemanların (hidroksil radikalleri) oluşumunu kapsar (Balcioglu ve Diğerleri 2001).

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), birincil oksidasyon türleri olarak hidroksil radikalleri (OH•) kullanan oksidasyonlardır. Hidroksil radikaller eşleşmemiş elektronlarından dolayı oldukça reaktiftirler ve seçici değildirler. Hidroksil radikaller, çoğu organik madde için ozon gibi diğer oksidanlara göre oldukça yüksek kinetik hız sabitlerine sahiptir. Sulu sistemlerde hidroksil radikallerin üretilmesi için hidrojen peroksit/ozon (H₂O₂/O₃), H₂O₂/ultraviyole (UV), O₃/UV, TiO₂/UV, O₃/OH⁻, Fe⁺²/H₂O₂ (Fenton reaksiyon), Fe⁺²/H₂O₂/UV (foto-Fenton reaksiyon), gama ışınlanması gibi arıtma prosesleri kullanılmaktadır. Son yıllarda heterojen katalitik oksidasyon işlemleri kapsamında hidrojen peroksit/metal oksitler ve ozon/metal oksitler ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Metal oksitler (MnO₂, TiO₂, Al₂O₃,

FeOOH) ve metal oksit destekleri üzerindeki metaller (Cu-Al₂O₃, Cu-TiO₂, Ru-CeO₂, V-O/TiO₂, V-O/silika jel, TiO₂/Al₂O₃, Fe₂O₃/Al₂O₃) ozonlama işlemlerinde araştırılan katalizörlerdir. Ozonun bu katalizörler ile oluşturduğu reaksiyon mekanizmaları halen araştırılmakla birlikte sudan organik madde gideriminde ozonun katı yüzeyde parçalanması sonucunda oluşabilen reaktif radikallerin rolü olduğu belirtilmiştir. Çizelge 4.2’de bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Pera-Titus ve Diğerleri 2004). En yüksek oksitleme gücüne sahip olan oksidan flordur. Ancak bu gaz yüksek toksik etkisinden dolayı su arıtımında kullanılamaz. Bu sebeple en güçlü oksidanın OH[•] olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.2. Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri (Pera-Titus ve Diğerleri 2004)

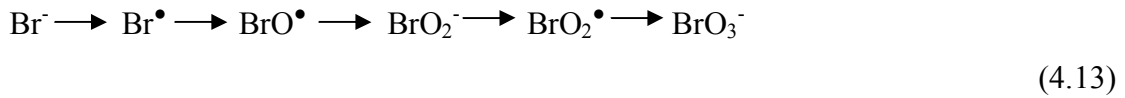
Oksidan	Standart oksidasyon potansiyeli (volt)
Hidroksil radikal	2.80
Atomik oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.77
Klor	1.36
Brom	1.09

Hedef kirlenici için kullanılacak İOP prosesinin verimi, prosesin OH[•] üretim verimi ile doğru orantılıdır. Ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidanların tek başına kullanıldığı kimyasal oksidasyon teknolojilerinin bozunma hızları İOP ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bu oksidanların birlikte kullanıldığı hibrit arıtma teknikleri, daha kısa arıtma süreleri sağlar. Bu hibrit proseslerin maliyeti enerji verimi, işletim koşulları ve çıkış suyu tipine bağlıdır.

İOP proseslerinin su ve atık su arıtımında kullanımı son yıllarda artmaktadır. Ayrıca ozonlama, ozon/H₂O₂, UV radyasyonu ve bu oksidanların kombinasyonu, su arıtımında dezenfeksiyon amacıyla uzun yıllardır kullanılmaktadır. İOP, klor ve H₂O₂ gibi geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında yüksek maliyetlidir. Ancak, bu prosesler aktif karbon adsorpsiyonu gibi üçüncül arıtma prosesleri ile mali olarak rekabet edebilir. Diğer bir dezavantaj ise serbest radikaller oldukça reaktiftir ancak seçici değildirler. Bu yüzden hedef kirleniciler dışında su ortamında bulunan diğer bileşikler ile reaksiyona girer ve oluşan bu

radikallerin tüketici maddeler tarafından kullanılması oksidasyon verimini düşürür. Hümik maddeler, karbonat-bikarbonat alkalinitesi, fosfat iyonu, demir, mangan, klorür ve bakır iyonu sucul ortamda oluşan radikalleri tüketen maddelerdir.

İOP ile tam mineralizasyon gerçekleşmemesi durumunda organik ve inorganik oksidasyon yan ürünleri oluşur. İnorganik yan ürünlerin en önemlisi, ozon tabanlı İOP'lerde bromat oluşmasıdır.



İleri oksidasyon proseslerinin verimini etkileyen su kalitesi parametreleri

Alkalinite: Hidroksil radikaller seçici olmadıkları için hedef kirletici dışında organik ve inorganik bileşikleri de okside ederler. Hem karbonat hem de bikarbonat oluşan hidroksil radikallerini tüketir ve sonuçta karbonat radikalleri oluşur. Oluşan bu radikaller de organik ve inorganik maddeler ile reaksiyona girebilir ancak reaksiyon hızları oldukça düşüktür. Bikarbonat ve OH^\bullet arasındaki reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir. (Morel ve Hering 1993)



Karbonat ve birkarbonat ile hidroksil radikalleri arasındaki reaksiyonun hız sabiti, k sırasıyla $3,8 \times 10^8$ ve $8,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Örneğin metil tersiyer bütül eter (MTBE) ile OH^\bullet arasındaki reaksiyon hız sabiti $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'dir ve bu değer karbonat ve bikarbonatın hız sabitlerinden oldukça yüksektir. Ancak dikkate alınması gereken husus; özellikle yüksek alkalinite değerine sahip sularda karbonat ve bikarbonat iyonlarının konsantrasyonu hedef kirletici konsantrasyonundan yüksek olması durumudur. Yüksek alkaliniteli sularda, bu iyonlar OH^\bullet ile hedef kirleticiden daha hızlı reaksiyona girerler. Bu yüzden İOP verimini arttırmak için yüksek alkaliniteli sularda, alkalinite değerinin düşürülmesi, reaksiyon süresinin veya oksidan dozunun arttırılması gerekir.

Doğal organik madde (DOM): DOM, makromoleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır (McKnight ve Aiken

1998). Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik maddeler, OH[•]'ı tüketerek İOP verimini düşürür. DOM ile OH[•] radikalleri arasındaki reaksiyon hız sabitleri $1,9 \times 10^4$ ile $1,3 \times 10^5$ (mg/L)⁻¹s⁻¹ aralığında değişmektedir (AWWARF 1998). Yüksek DOM konsantrasyonları, oluşan OH[•] miktarını azaltacağı için hedef kirleticinin giderim verimini de azaltır. Sularda yüksek konsantrasyonlarda DOM bulunması halinde etkin bir İOP uygulanabilmesi için daha yüksek oksidan dozu ve uzun temas süresi gerektirir.

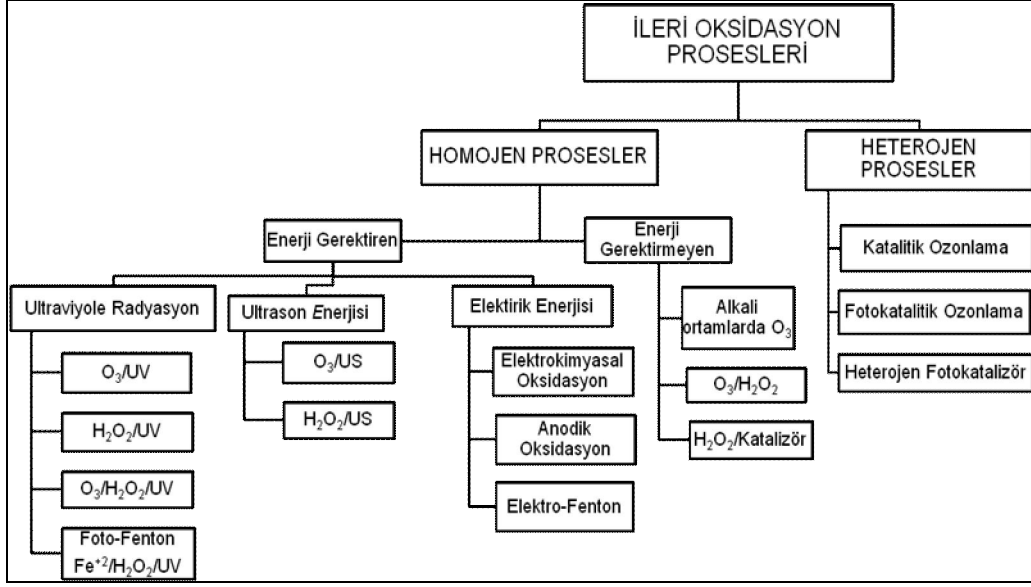
Nitrat ve nitrit: Hidrojen peroksit ve UV fotooksidasyonu sonucu OH[•] oluşur. Su kaynağında UV absorbe edebilen bileşiklerin bulunması, hidroksil radikallerin üretimini azaltır ve daha az OH[•] oluştuğu için oksidasyon verimi de düşer. Nitrit ve nitrat, sırasıyla 230-240 nm ve 300-310 nm arasında UV ışığını absorblar. Yüksek nitrat veya nitrit konsantrasyonlarının bulunması (>1 mg/L) halinde, UV tabanlı İOP'lerin verimi önemli ölçüde azalmaktadır.

Fosfat ve sülfat: Su kaynaklarında fosfat ve sülfat genellikle düşük konsantrasyonlardadır ancak OH[•] tüketici olduklarından dolayı girişim yaparlar. OH[•] ile reaksiyonları oldukça yavaş olduğundan ozon/ H₂O₂/UV sistemleri için bu iyonların etkisi ihmal edilebilir. Ancak TiO₂ katalizörü kullanıldığı sistemlerde sülfat organik kirleticilerin bozunmasını önemli miktarda azaltmıştır.

Bulanıklık: UV radyasyonu kullanılan İOP için suyun bulanıklığının artması oksidasyon verimini düşürür. Bulanıklık sudaki ışık geçirimsizliğini azalttığı için UV ışığının absorblanması azalacak ve UV tabanlı İOP'lerde daha az OH[•] üretilmesine sebep olacaktır.

İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması

İleri oksidasyon prosesleri genel olarak OH[•] üreten prosesler olarak tanımlanır. İOP'lerin sınıflandırılması şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir (Poyatos ve Diğerleri 2009).



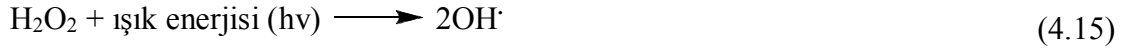
Şekil 4.1. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması

UV oksidasyon prosesleri

En yaygın kullanılan ticari UV prosesleri, H_2O_2 ve O_3 içeren klasik oksidantların UV ile fotokimyasal ayrışması sayesinde hidroksil radikallerinin üretimini kapsamaktadır. UV radyasyonu ile gerçekleştirilen proseslerde pH için en uygun değerin 7 (nötral) olması öngörülmektedir. Direkt foto-oksidasyon yönteminin ilk 15-30 dakikada daha etkili olduğu, daha sonraki sürelerde oksidasyon hızının azaldığı, ek olarak TOC giderimi gözlenmediği belirtilmektedir (Çatalkaya ve Diğerleri 2003).

UV/ H_2O_2 Oksidasyonu

Bu yöntemde boya molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürülür. Parçalanma yüksek konsantrasyondaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Arıtmada sadece hidrojen peroksit kullanıldığında oksijenin dekompozisyonu problemlidir ve peroksit UV ile aktive edilebilmektedir. H_2O_2 - UV arıtma yöntemine etki eden faktörler; hidrojen peroksit konsantrasyonu, UV radyasyonunun şiddeti, pH, boya yapısı ve boya banyo dekompozisyonudur. Genellikle pH 7'de, dekolorizasyon daha iyidir. Yüksek radyasyon şiddetlerinde optimal hidrojen peroksit konsantrasyonu farklı boya sınıfları için değişmekte olup, eğer boya banyoları oksidasyon temsilcisi bulundurmuyorsa peroksidin oksidasyon potansiyeli de artacaktır (Slokar ve Diğerleri, 1996). H_2O_2 'in UV ile uyarılması sonucu hidroksil radikalleri oluşur.



UV/H₂O₂ prosesi etkili renk giderimi için asidik ortamlara ihtiyaç duymaktadır ve kullanılan hidrojen peroksit miktarının aşırı dozajı renk giderimini olumsuz etkilemektedir. Azbar ve Diğerleri (2003) tarafından yapılan çalışmaya göre, polyester ve asetat elyaf boyalı atık sularına UV/H₂O₂ oksidasyonu uygulanmış ve pH 3'de gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda % 90 KOI ve %85'lik bir renk giderim verimine ulaşılmıştır. Ancak pigment boyalar için bu arıtma yöntemi uygun değildir. Çünkü bu boyalar film tabakası şeklindedir ve bunların giderilmesi oldukça güçtür (Üstün 2003).

UV/TiO₂ Oksidasyonu

Çeşitli organik bileşiklerin heterojen fotokatalitik oksidasyonu ile ilgili yapılmış çok sayıda deneysel çalışma bulunmaktadır. Bazı çalışmalar reaksiyon hızındaki değişikliklerin ekstrem pH değerlerinde göz ardı edilebileceğini göstermektedir. Ancak pH değerlerinin adsorbsiyon ve fotokatalitik ayrışma etkinliği üzerine önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bu etki, tüm yüzey yükünün güçlü bağıllığıyla ve çözelti pH'ına TiO₂ partiküllerinin adsorblayıcı özellikleri ile açıklanmaktadır. pH 4, 7, 9 ve 11'de gerçekleştirilen çeşitli adsorbsiyon testlerinde, anyonik reaktif boyaların, toz haldeki TiO₂ ile belirli bir reaksiyon süresi sonunda asidik pH'da iyi bir adsorbsiyon gerçekleştiği gösterilmiştir (Balcıoğlu ve Diğerleri 2001).

TiO₂ foto-oksidasyonu ile boyalı atık suların biyolojik olarak ayrışabilirliğinin ve renk gideriminin artırabileceği belirlenmiş ve bu proses ile yaklaşık olarak %95'lik renk giderim verimi elde edilmiştir.

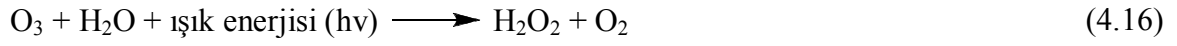
Kuşvuran ve Diğerleri (2004), UV/TiO₂ tarafından Reactive Red 120 azo esaslı reaktif boyasının farklı pH'larda ve boya konsantrasyonlarında fotokatalitik bozunmasını inceledikleri bir seri deneysel çalışma yürütmüşlerdir. 30 dakikalık zamanda ve pH 3'te % 90'lık maksimum bozunma gözlenmiştir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda UV/TiO₂'nin atık su arıtımı için O₂ bulunan ortamda kullanılabilmesini ve kompleks organik maddeler halinde makul sürelerde tatmin edici giderim sağlaması için H₂O₂ kullanımı gerekebileceğini, bunun dozunun da bir optimumda tutulması gerektiğini göstermektedir. Uygulamalarda atık su içerisinde renk ve bulanıklık sorunları ile karşılaşılabilmesi söz konusu olabilmektedir (Tünay 2002).

UV/O₃ Oksidasyonu

Ozon UV ışığını son derece hızlı absorbe eder ve UV verildiği anda suda ozon konsantrasyonu 0,2 mg/l'nin altına düşer. Absorbsiyonun maksimum olduğu dalga boyu düşük basınçlı civa buharlı lamba emisyonuna (253.7 nm) karşı gelir. 220 nm'nin altı ve 300 nm'nin üstünde pratik olarak absorpsiyon gerçekleşmez. Reaksiyon sonucunda oluşan hidroksil radikalleri organik maddelerle bilinen şekilde reaksiyon verirler. Aslında oluşan reaksiyonlar ozonun direkt reaksiyonu ile radikal reaksiyonlarının toplamıdır. Ancak radikal reaksiyonları yanında ozonun direkt reaksiyonları daha yavaş ve daha hızlıdır (Tünay 2002).

Ozonun UV ($\lambda=254$) ile fotolizi;



olarak verilir. Hidrojen peroksitin fotolizi çok yavaştır. Reaksiyonlar esas olarak O₃ ile H₂O₂ arasında geçer (Tünay 2002).

O₃/UV prosesi sonucunda oluşan hidroksil radikallerinin ürünleri ve arıtım sonucu çökelen madde miktarları çok fazla değildir. Bu oksidasyon sistemleri, ozon ve UV ışığının yüksek üretim maliyetleriyle birlikte çok fazla teknik uzmanlık gerektirmektedir.

Azbar ve Diğerleri (2003), UV/O₃ sistemleri ile pH= 3-9 aralığında polyester ve elyaf boyalı atık sularla yürüttükleri deneysel çalışmalarda, pH=9 da optimum %94 KOI ve %93 renk giderim verimi elde etmişlerdir.

O₃/H₂O₂ Oksidasyonu

Hidrojen peroksit zayıf bir asittir. İyonlaşma reaksiyonu



$$K_A = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 2,24 \times 10^{-12} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (4.19)$$

olarak verilir (Paillard ve Diğerleri 1988).

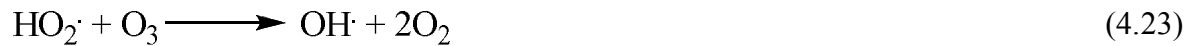
Ozon hem hidrojen peroksit ile hem de hidroperoksit iyonu ile reaksiyon verir. Ancak hidroperoksit ile olan reaksiyon, hidrojen peroksit ile olan reaksiyona göre çok hızlıdır. Bu nedenle hidrojen peroksit ile olan reaksiyon ihmal edilebilir. Hidroperoksit ile reaksiyon



şeklinde verilebilir. Reaksiyon hızı

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3][\text{HO}_2^-] \quad (4.21)$$

ifadesi ile belirlenir. $K_1 = (2.8 \pm 0.5)10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ dir (25°C). Reaksiyon hızı hidroperoksit (veya hidrojen peroksit), pH ve ozon konsantrasyonuna bağlıdır. Oluşan radikaller :



reaksiyonları ile hidroksil radikallerini verirler. Meydana gelen hidroksil radikali organik madde (M) ile reaksiyon verir. Buna paralel olarak ozon da M ile reaksiyon verir ve M oksidasyonu için hız,

$$\frac{d[M]}{dt} = k_{M.OH}[OH\cdot] + k_{M.O3}[O_3] \quad (4.24)$$

şeklinde ifade edilir. Ancak hidroksil radikali ile reaksiyon hızı ozonla reaksiyon hızından çok büyük olduğundan ozonla reaksiyon terimi ihmal edilir (Tünay 2002).

Fenton prosesi (FeSO₄/H₂O₂)

Fenton metodu, 1894 yılında H.J.H Fenton tarafından keşfedilmiştir. Fe(II) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) arasındaki birim reaksiyonu açıklamakta, zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin (OH[·]) meydana geldiğini belirtmektedir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksit – ferro iyonu sistemi Fenton reaktifi olarak bilinmektedir.

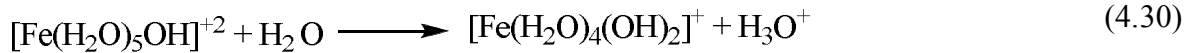
Son yıllarda atık suların arıtımı için, Fenton prosesleri gibi fotokimyasal ileri oksidasyon yöntemleri üzerine odaklanılmıştır. Fenton prosesi tekstil endüstrisi atık sularında renk giderimi amacıyla en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu proses oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarını aynı anda içermektedir. Fenton oksidasyon prosesi 4 evrede meydana gelir. Bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon, koagülasyon ve çöktürmedir (Kuo 1992).

Bu proseste organik madde, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinde olmak üzere iki aşamada giderilir. Fenton ayırıcının oksidasyon yeteneği, asit ortamda hidrojen peroksidin demir iyonları katalizi ile dekompozisyonu sonucu hidroksil radikallerinin (OH[·]) oluşumuna bağlıdır. Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin yüksek oksidasyon potansiyeli ile istenmeyen kirletici madde tamamıyla giderilebilmektedir (Muruganandham ve Swaminathan 2004).

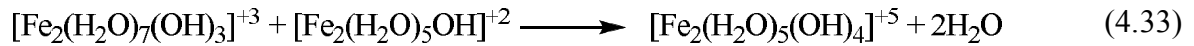
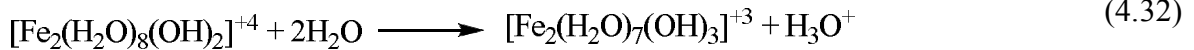
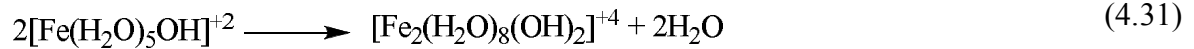
Hidrojen peroksit ve demir iyonları asidik ortamda daha karardır. Asidik koşullar altında, aşırı demir iyonlarının bulunduğu ve organik madde içeren sulu bir sisteme hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki redoks reaksiyonları meydana gelir (Walling ve Kato 1971).



Oluşan hidroksil radikali (OH) RH gibi doymamış boya molekülünü parçalayarak boya molekülündeki kromofor veya kromojen yapıyı yok ederler. Böylece bu boyalar kimyasal olarak bozunarak renksiz hale gelirler. Yukarıdaki redoks reaksiyonlarında oluşan demir iyonları hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girerek demir hidroksit komplekslerini oluşturur ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelir (Kuo 1992).



pH 3,5 - 7 aralığında yukarıdaki kompleksler oluşur.



Atık suda geriye kalan rengi giderilmiş olan boya molekülleri yumaklaştırılarak çöktürülmektedir. Bu nedenle proses KOI'yi düşürerek oksidasyonun dezavantajını kapatır ve arıtma sonrasında çamur oluşumunu minimize ederek koagülasyonun etkisini arttırabilir (Kaptan, 2002). Çizelge 4.4'de Fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları verilmektedir.

Çizelge 4.3 Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları (Üstün 2003)

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım maliyetinin düşük olması	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirliliğin indirgenmesi	Çamur oluşumu ve bunun uzaklaştırılması masrafı
KOI azaltılması	Tuz oluşumu
Kısmi oksitlenme, toksik erimeyen bileşiklerin tamamıyla etkisizleştirilmesi	Uygun kimyasal reaksiyon ortamlarının sürdürülmesinin güçlüğü
Hidrolik bekleme süresinin az olması	Köpüklenme
	Demir katalizörlerin hidroksil lekeleri meydana getirmesi

Günümüzde kullanılmakta olan birçok metot tek başına rengin giderilmesinde etkili olamamaktadır. Örneğin, koagülasyon prosesi, dispers boyalardan kaynaklanan rengin giderilmesinde etkilidir, ancak suda çözünebilen boya türlerinde aynı verimi elde edilememektedir. Koagülasyon prosesi sırasında çok büyük miktarda çamur oluşmakta (Fenton çamuru) ve arıtma maliyetini arttırmaktadır. Sonuç olarak bir metodun boya atık sularının hepsini etkili bir şekilde renksizleştirilmesi ve ekolojik bakımdan güvenli olması beklenmemelidir. Bunun yanı sıra, hidrojen peroksit boyama işleminde sık kullanılan bir ön işlem kimyasal maddesidir, bu nedenle bu metodun atık su arıtımında diğerlerine göre ekonomik bakımdan daha etkili bir metot olması beklenmektedir (Kuo 1992).

Fenton reaksiyonu genellikle dizi şeklinde ilerlemekte ve genelde aşağıdaki şekilde uygulanmaktadır.

- Başlangıçta asidik koşullar sağlanır, pH değeri asitle 2-4 aralığına getirilir
- Demir (II) tuzu eklenir.
- Daha sonra hidrojen peroksit ilave edilir ve hidroksil radikalleri oluşur.
- Reaksiyon (Oksidasyonla organik kimyasallar daha hafif moleküllere dönüşür. Demir (II), demir (III)'e yükseltgenir).
- Kostik soda solüsyonu veya kireç sütü ile nötralizasyon sağlanır. pH 7-8 aralığına getirilir.
- Katıların ayrılması işlemi (1-1.5 saat bekletme süresi sonunda çökeltme gerçekleştirilir. Çökeltme sonucunda Fenton çamuru oluşur).

Lin ve Lo (1997) Fenton prosesini 0,2 g/l olarak hazırlanan polivinil alkol (PVA) ve direkt boya ya da polivinil alkol reaktif boya sentetik tekstil numunelerine uygulamışlar, iki basamaklı Fenton prosesinin tek basamaklı Fenton prosesine oranla KOI ve renk gideriminde

daha başarılı olduğunu görmüşlerdir. Bu çalışmada optimum pH 3, optimum sıcaklık 30°C olarak gözlenmiştir. FeSO₄/H₂O₂ oranının konsantrasyon bazında 400/1000 olması halinde %86'lık bir KOI giderimi elde edilmiştir.

Kang ve Chang (1997) gerçek ve sentetik tekstil atık suyu üzerinde Fenton prosesinin verimliliğini araştırmışlardır. Optimum pH 3-5 aralığında bulunmuştur. Hidrojen peroksit eklenmesizin pH 8'de 100 mg/l FeSO₄ ilavesiyle %83'lük KOI giderimi elde edilmiştir. Diğer taraftan 100 mg/l H₂O₂ ilavesiyle pH 4'de KOI giderimi %96'ya artmıştır.

Solozenko ve Diğerleri (1995) Fenton reaksiyonu ile azo boyalarında renk giderimini çalışmışlardır. Azo boyaların renginin gideriminde Fenton reaksiyonunun pH'dan etkilendiğini, sıcaklığın artmasıyla ve güneş ışığı altında reaksiyonlarının hızlandığını belirtmişlerdir.

Park ve Diğerleri (1999) renkli atık sularda ön arıtma veya aktif çamur işlemlerinden sonra Fenton prosesi ile biyolojik olarak ayrışamayan organik maddelerin ve rengin giderilmesi üzerine çalışmışlardır. pH 3, sıcaklık 30°C, karıştırma süresi 30 dakika ve 0,4 FeSO₄/H₂O₂ oranı için % 58,9 KOI, % 45,7 renk giderimi elde etmişlerdir.

Meriç ve Diğerleri (2004) Fenton oksidasyon prosesini kullanarak 100 ve 200 mg/L konsantrasyonunda, C.I. Reactive Black 5 (RB5) içeren atık sudan renk ve KOI giderimini incelemişler. Buna göre 100 mg/L RB5 konsantrasyonu için optimum pH 3,0, sıcaklık 40 °C, FeSO₄ 100 mg/L ve H₂O₂ 400 mg/L konsantrasyonlarında %71 KOI ve %99 renk giderimi elde edilmiştir. 200 mg/L RB5 konsantrasyonunda pH 3, 40°C sıcaklık ve 0,05 FeSO₄ / H₂O₂ molar oranında % 84 KOI ve % 99'dan fazla renk giderimine ulaşılmıştır.

Tekstil ve boyama proseslerinde yaygın olarak kullanılan dispers ve reaktif boyaların kimyasal koagülasyon ve Fenton oksidasyonu tarafından KOI ve renk giderimlerinin karşılaştırılması Kim ve Diğerleri (2004) tarafından yapılmıştır. Buna göre Fe⁺³ koagülasyonu ile birlikte Fenton oksidasyonu %90 KOI ve %99 boya giderimi sağlanmıştır. Reaktif boyalara kıyasla dispers boyaların daha düşük çözünürlüğe, yüksek süspansiyon katı madde konsantrasyonuna ve düşük KOI_{çöz} / KOI_{top} oranına sahip olduğu, ilave edilen Fe⁺³ koagülant madde başına KOI ve renk gideriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden kimyasal koagülasyonla dispers boyalar reaktif boyalardan daha hızlı bir şekilde renksizleştirilebilmektedir. Buna karşın reaktif boyalar yüksek çözünürlüğü, düşük süspansiyon

madde konsantrasyonu ve yüksek $KOI_{\text{çöz}} / KOI_{\text{top}}$ oranları nedeniyle dispers boyalara kıyasla Fenton oksidasyonuna daha kolay uygulanabilirliğe sahiptir.

Düşük demir konsantrasyonlarında (≤ 10 mg/L), Fenton ve fenton benzeri sistemlerde üç farklı ticari azo boyayı okside etmek için optimum pH 2.5 - 3.0 ve H_2O_2 konsantrasyonu 200 ppm değerinde iken %28 - %37 arasında TOC giderimi elde edilmiştir.

Fenton prosesini etkileyen faktörler

Sıcaklık, pH, demir sülfat ve hidrojen peroksit miktarlarındaki değişiklikler Fenton prosesinin arıtma verimliliğini etkileyen parametrelerdir.

pH'in Etkisi

Asidik koşullarda Fenton reaksiyonunun verimi daha yüksektir. pH değeri 3,5'tan düşük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve Fe^{+2} daha karardır. Diğer taraftan pH >4 olduğunda Fe^{+2} iyonları kararsızdır ve Fe^{+3} iyonlarına dönüşebilir. Bunun yanı sıra hidrojen peroksit, alkali şartlarda kararsız haldedir ve oksitleme kapasitesini kaybedip bozularak oksijen ve suya dönüşür (Kuo 1992). Düşük pH'larda giderim oranı hidrojen iyonunun etkisi ile hidroksil radikallerinin azalması nedeniyle sınırlanmaktadır (Muruganandham ve Swaminathan 2004).

Sıcaklığın etkisi

Yüksek sıcaklıklarda renk giderimi düşük sıcaklıklara göre daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksidin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalmaktadır. Fenton prosesinde 30°C veya 40°C sıcaklık iyi bir seçimdir (Arıcı 2000).

Demir sülfat miktarının etkisi

Demir sülfat miktarının artması veya azalması renk giderme veriminde etkilidir. Daha yüksek dozaj, daha iyi etki demektir. Demir sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonlarının tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olmaktadır (Arıcı 2000). Fe^{+2} dozajının renk giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada 10 ile 100 mg/L arasında

değişen konsantrasyonlarda yapılan deneyler sonucunda en iyi renk gideriminin 60 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda %85 olduğu tespit edilmiştir. (Hanay ve Hasar 2007)

Hidrojen peroksit miktarının etkisi

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında renk giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması girişim yaparak KOI değerinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek miktarlarda hidrojen peroksitin suda bulunması ise, yüksek KOI demektir (Arıcı 2000). Yapılan bir çalışmada 1,18'den 8,53 mM'a kadar artan H₂O₂ konsantrasyonlarının uygulanması sonucunda gözlenen renk giderim verimi H₂O₂'in konsantrasyonu ile paralel bir artış göstermiştir. Bu çalışmada da en yüksek renk giderim verimi %85 olarak bulunmuştur (Hanay ve Hasar 2007).

Foto-Fenton prosesi (UV/H₂O₂/Fe⁺² prosesi)

Son yıllarda diğer ileri oksidasyon yöntemlerinden birisi olan, Foto-Fenton prosesi oldukça önem kazanmıştır. Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları, Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir (Balcioglu ve diğerleri 2001).

Foto-Fenton prosesinin esası, Fe⁺² ve H₂O₂'in reaksiyona girmesi sonucu, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. UV radyasyonu ile gerçekleşen Foto-Fenton prosesinin reaksiyonu ise şöyledir;



Sonuç olarak, Foto-Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin daha fazla oluşması nedeni ile gerekli olan reaksiyon süresi daha kısadır (Çatalkaya ve Diğerleri 2003).

Foto-Fenton prosesi ile tehlikeli ve toksik madde içeren atık suların, optimum reaksiyon koşullarının (pH, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve demir konsantrasyonu gibi) sağlanması durumunda, kısa sürelerde etkili bir şekilde arıtılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca ileri oksidasyon proseslerinin, biyolojik arıtma ünitelerine ön arıtma olarak entegre edilmesi ile, biyolojik arıtma ünitelerinin stabilitesi arttırılabilmekte ve özellikle toksik endüstriyel atık suların giderme verimliliklerinin iyileştirilmesi mümkün olabilmektedir (Çatalkaya ve Diğerleri 2003).

Arslan ve Diğerleri (2000), UV destekli fotokatalitik metodu 75 mg/l RB5 çözeltilisinin rengini gidermek için uygulamışlar ve pH 3, 0.5 mM FeSO₄ ve 5 mM H₂O₂ konsantrasyonunda % 97 KOI giderimi elde etmişlerdir.

Muruganandham ve Swaminathan (2004) tarafından yapılan çalışmada, C.I. Reaktif Orange 4 azo esaslı reaktif boyası ile optimum koşullar altında gerçekleştirilen renk giderimi çalışmalarında Foto-Fenton prosesinin Fenton prosesine göre daha etkili olduğu bulunmuştur.

4.2.1.7. Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atık suları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılmıyor olmaları, uygulamalarının sınırlı olmasına neden olmuştur (Kocaer ve Alkan 2002).

Literatürde biyolojik arıtma esnasında renk giderimi konusunda yapılmış çalışmalar mevcuttur. Biyolojik arıtmadaki sınırlı renk giderimi temel olarak yumaklaştırma ve aktif çamurdaki katı maddelere adsorbsiyon ile gerçekleşir (Porter ve Diğerleri 1976).

Pagga ve Brown (1986) farklı tipteki 87 boya üzerinde yürüttükleri kısa süreli biyolojik parçalanma deneysel çalışmalarında, bu boyaların biyolojik arıtmaya karşı dayanıklı olduğunu ve renk gideriminin adsorbsiyon mekanizması ile gerçekleştiğini bulmuşlardır. Grau (1992), biyolojik arıtmadaki kısmi renk gideriminin boyaların aktif çamura adsorbsiyon ile gerçekleştiğini belirtmiştir (Ölmez 1999).

Biyolojik yöntemler hem maliyet hem de çevre açısından daha uygun arıtma teknikleri olarak karşımıza çıkmakta ancak boyaların kolay parçalanabilir olmamalarından dolayı arıtmadaki etkinlikleri düşük olmaktadır. Bu sebeple uygun mikroorganizma türlerinin tespiti/izolasyonu ve bunları kullanan yeni arıtım süreçlerinin araştırılması son yıllarda büyük önem kazanmıştır (Acuner ve Dilek 2002).

Aerobik yöntemler

Tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı, yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik ve direkt boya atıklarının olması durumunda bazı mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Azo boyalar gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boyaların kimyasal ve ışık kaynaklı oksitatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlemeleridir. Boyaların aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarlarından geçişlerin zor olmasıdır. Ancak bazı boyaların aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur. Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küflerin lignin, peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyaları parçalayabildiği bilinmektedir. Ancak beyaz küflerin ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4,5 – 5) aktif olması ve atık sularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kocaer ve Alkan 2002).

Anaerobik yöntemler

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler, karbonhidratlar, yağlar ve proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ana ürünlere dönüştürebilirler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbondioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir (Kocaer ve Alkan 2002).

Boyalarla yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Anaerobik

olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir. Böylece anaerobik bağlanma sonucunda azo boyalardaki renkten sorumlu azo bağını kırmakta ve renk giderimi sağlamaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle, boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır (Robinson ve Diğerleri 2001).

Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmaktadır.

Sponza ve Diğerleri (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 boyasının anaerobik arıtma ile renksizleştirilebileceği, kullanılan mikroorganizma kültürlerine ve boya derişimine bağlı olarak % 23 ile % 78 arasında değişen KOI giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilebilmesi azo boyaların renk veren -N=N- yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOI'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasından kaynaklanmaktadır.

Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyalar genelde sitotoksik, mutojenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedir. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedir. Böylece boya içeren atık suların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (Kocaer ve Alkan 2002).

Son zamanlarda, tekstil atık sularının arıtımında anaerobik ve aerobik sistemlerin birlikte kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşamada azo boyaların sahip olduğu çift azo bağının parçalanması ve ortaya çıkan parçalanma ürünlerinin ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmesinden oluşmaktadır. Aerobik biofilm sistemler ise tekstil atık sularının arıtımındaki en uygun sistemlerdir.

Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında ise renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, bir takım problemler mevcuttur. Gerçek bir tekstil atık suyunda sülfat ve nitrat gibi iyonların bulunması sistemin verimini azaltabilmektedir. Ayrıca anaerobik arıtımda oluşan H₂S gazı diğer önemli bir problemdir. Tekstil atık sularının anaerobik arıtımında azo boyaların parçalanması sonucu aromatik aminlerin oluşumu ancak anaerobik bir ortamda gerçekleşmektedir (Başbüyük ve Diğerleri 1998). Anaerobik arıtma işleminin azo boyası içeren karışımlardan renk giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, orijinal atığın anaerobik arıtımında 5 gün içerisindeki KOI değerinde % 58 bir azalma gözlemlendiği tespit edilmiştir. Hazırlanan sentetik numunelerde ise boya miktarı arttıkça KOI giderim oranının azaldığı görülmüştür. Renk parametrelerinde kısa sürede meydana gelen değişim azo çift bağlarının anaerobik arıtımı esnasında oluştuğu sonucuna varılmıştır (Takımcı 1996)

Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal biyokütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi “biyosorpsiyon” olarak ifade edilebilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boya atık sularının renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyasal yapısı geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasal yapısına ve mikrobiyal kütlelerin spesifik yapısına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmaların cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boya içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002)

5. İNCELENEN TESİSİN ÖZELLİKLERİ

5.1. Genel Bilgiler

İncelenen tesiste kullanılan kumaş çeşitleri polyester, ipek, pamuk ve poliamid kumaşlar olup bu kumaşlar üzerine boya ve baskı işlemleri yapılmaktadır. Çizelge 5.1’de tesisin kapasite bilgileri verilmektedir.

Çizelge 5.1 – İncelenen Tesisin Yıllık Kapasite Bilgileri

Ürün Adı	Yıllık Üretim (kg)	(%)
Polyester Kumaş Boyama	455,000.0	30.1
İpek Kumaş Boyama	180,000.0	11.9
İpek Kumaş (Eşarp) Baskı	82,800.0	5.5
Polyester Kumaş (Eşarp) Baskı ve Muhtelif Baskı	792,000.0	52.5
TOPLAM	1,509,800.0	100.0

Tesiste yapılan üretim;

- Zemin boyalı polyester baskı (% 25,2)
- Ön yıkamalı polyester baskı (% 24,4)
- İpek kumaş (eşarp) baskı (% 8,9)
- Zemin boyalı reaktif baskı (% 9,2)
- Ön yıkamalı reaktif baskı (% 32,3)

olmak üzere 5 alt prosesten oluşmaktadır.

5.2. Tesiste Kullanılan Boyalar

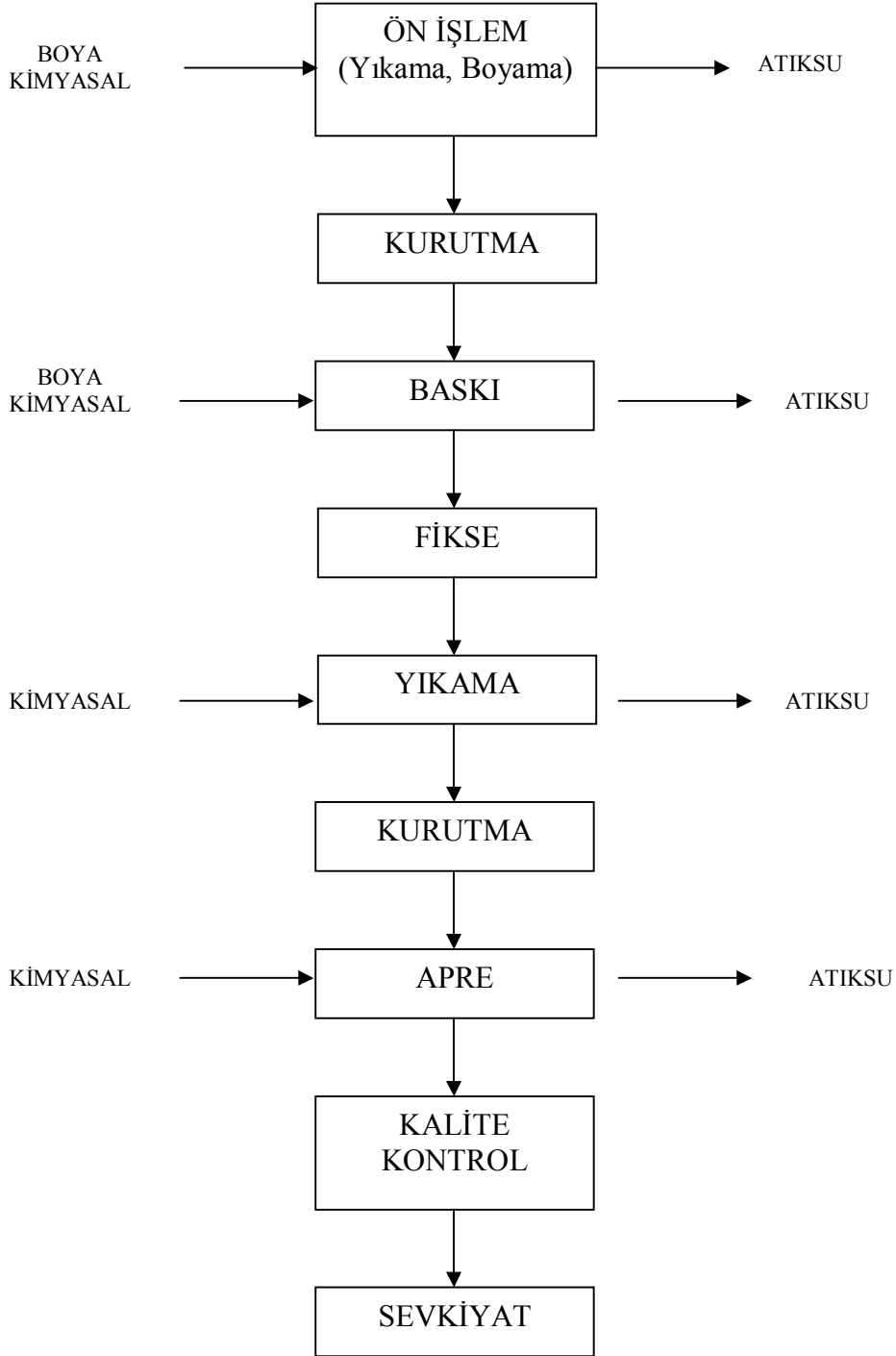
İncelenen tesiste kullanılan boya grupları Çizelge 5.2’de görülmektedir.

Çizelge 5.2 – İncelenen tesiste kullanılan boya grupları

Ticari İsim	Üretici Firma	Kullanıldığı Kumaşlar
Lanasyn	Clariant	İpek, Nylon
Sandolan	Clariant	İpek, Nylon
Nylosan	Clariant	İpek, Nylon
Optilan	Clariant	İpek, Nylon
Drimaren	Clariant	Pamuk
Foron	Clariant	Polyester
Neoprint	Lamberti	Her tür kumaş (Pigment)
Tiacidol	Lamberti	İpek, Nylon
Reaktoset	Setaş	Pamuk
Dianix	Dystar	Polyester
Procion	Dystar	Reaktif

5.3. Genel İş Akım Şeması

Şekil 5.1’de incelenen tekstil işletmesine ait genel iş akım şeması verilmiştir.



Şekil 5.1 – Genel iş akım şeması

Ön İşlem (Yıkama Boyama): Bu aşamada kumaşlara ön yıkama veya boyama yapılmaktadır. Kumaşlara ön yıkama yapılması durumunda bu aşamadan kaynaklanan sular renksizdir. Ön boyama yapılması durumunda ise genel olarak krem, bej, açık gri gibi çok açık renkler boyanmakta ve bu aşamadan kaynaklanan sular çok düşük bir renk yoğunluğu içermektedir. Ön işlem esnasında kullanılan su miktarı üretim proseslerinde kullanılan toplam su miktarının %25'i kadardır.

Kurutma: Ön işlem sonrası uygulanan kurutma işleminde su kullanımı ve atıksu oluşumu yoktur.

Baskı : Baskı aşamasında kullanılan su miktarı üretim proseslerinde kullanılan toplam su miktarının %10'u kadardır ve yoğun bir renk içeriğine sahiptir.

Fikse : Baskı sonrası uygulanan fikse işleminde su girişi ve atıksu çıkışı yoktur.

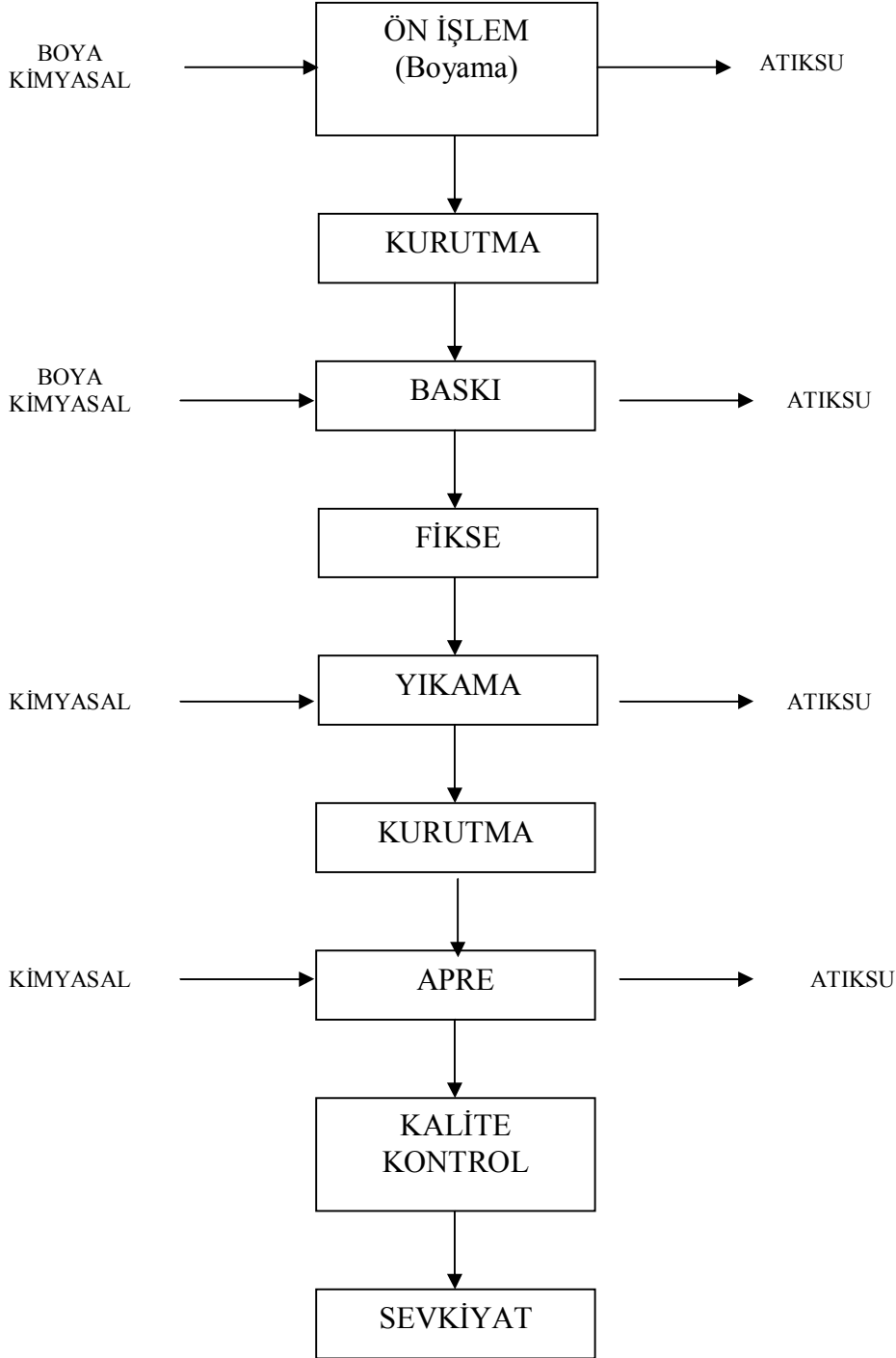
Yıkama : Fikse sonrası uygulanan yıkama işleminde kumaş üzerinde bulunan fazla boya ve kimyasallar kumaş üzerinden uzaklaştırılmaktadır. Yıkama aşamasında kullanılan su miktarı üretim proseslerinde kullanılan toplam su miktarının %60'ı kadardır. Yıkama işlemi kademeli olarak yapılmaktadır. Her defasında makineye bir miktar su alınmakta ve kimyasal ilavesi ile yıkama işlemi yapılmaktadır. Bu işlem kumaş haslığı ölçülerek ve atıksu rengi gözlemlenerek tekrarlanmaktadır. İstenen renk haslığı sağlandığında ve renksiz atıksu gözlemlendiğinde yıkama işlemi sonlandırılır. İstenen haslığa ve atıksu rengine yaklaşık 6 yıkamada ulaşılmaktadır. Her aşamada atıksudaki renk ve kirlilik azalmaktadır.

Apren : Yıkama sonrasında uygulanan apre işleminde kullanılan su miktarı üretim proseslerinde kullanılan toplam su miktarının %10'u kadardır. Bu aşamada oluşan atıksular renksiz atıksulardır.

Kalite Kontrol ve Sevkiyat : Bu aşamalarda su kullanımı ve atıksu oluşumu yoktur.

5.3.1.Zemin boyalı polyester baskı akım şeması

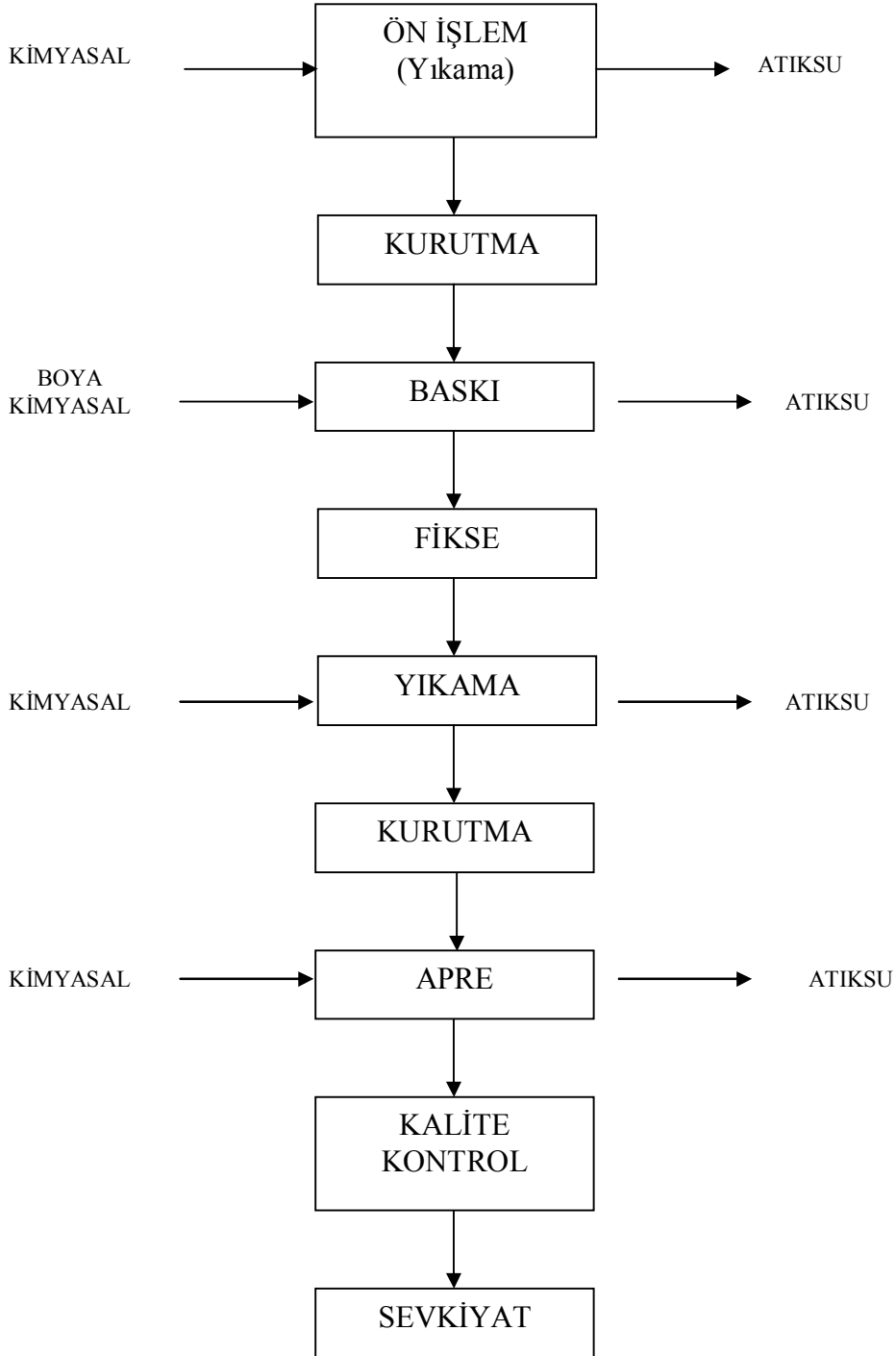
Toplam üretimin % 25,2'lik kısmını oluşturan zemin boyalı polyester baskı prosesinin akım şeması Şekil 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.2 – Zemin boyalı polyester baskı akım şeması

5.3.2.Ön yıkamalı polyester baskı akım şeması

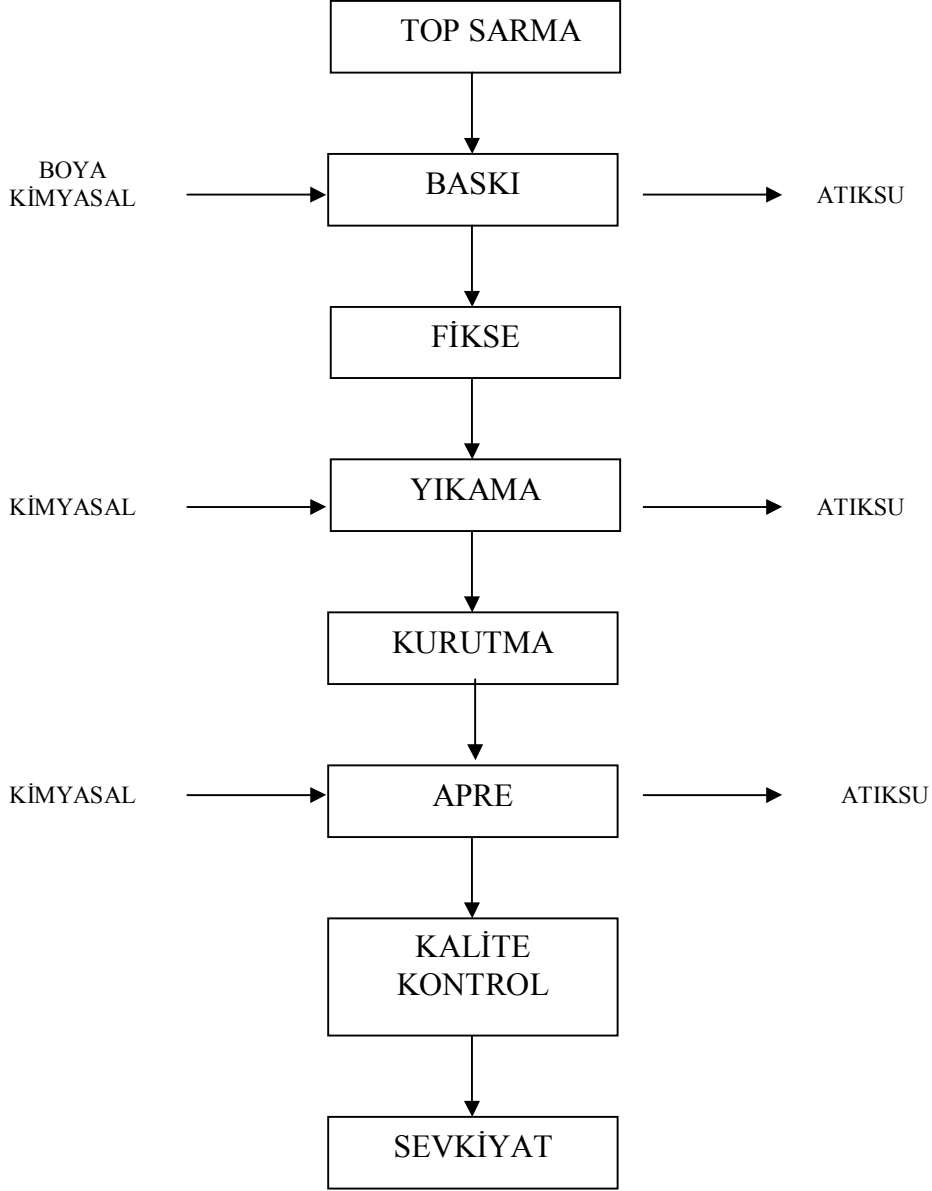
Toplam üretimin % 24,4'lük kısmını oluşturan ön yıkamalı polyester baskı prosesinin akım şeması şekil 5.3'te görülmektedir.



Şekil 5.3 - Ön yıkamalı polyester baskı akım şeması

5.3.3.İpek kumaş (eşarp) baskı akım şeması

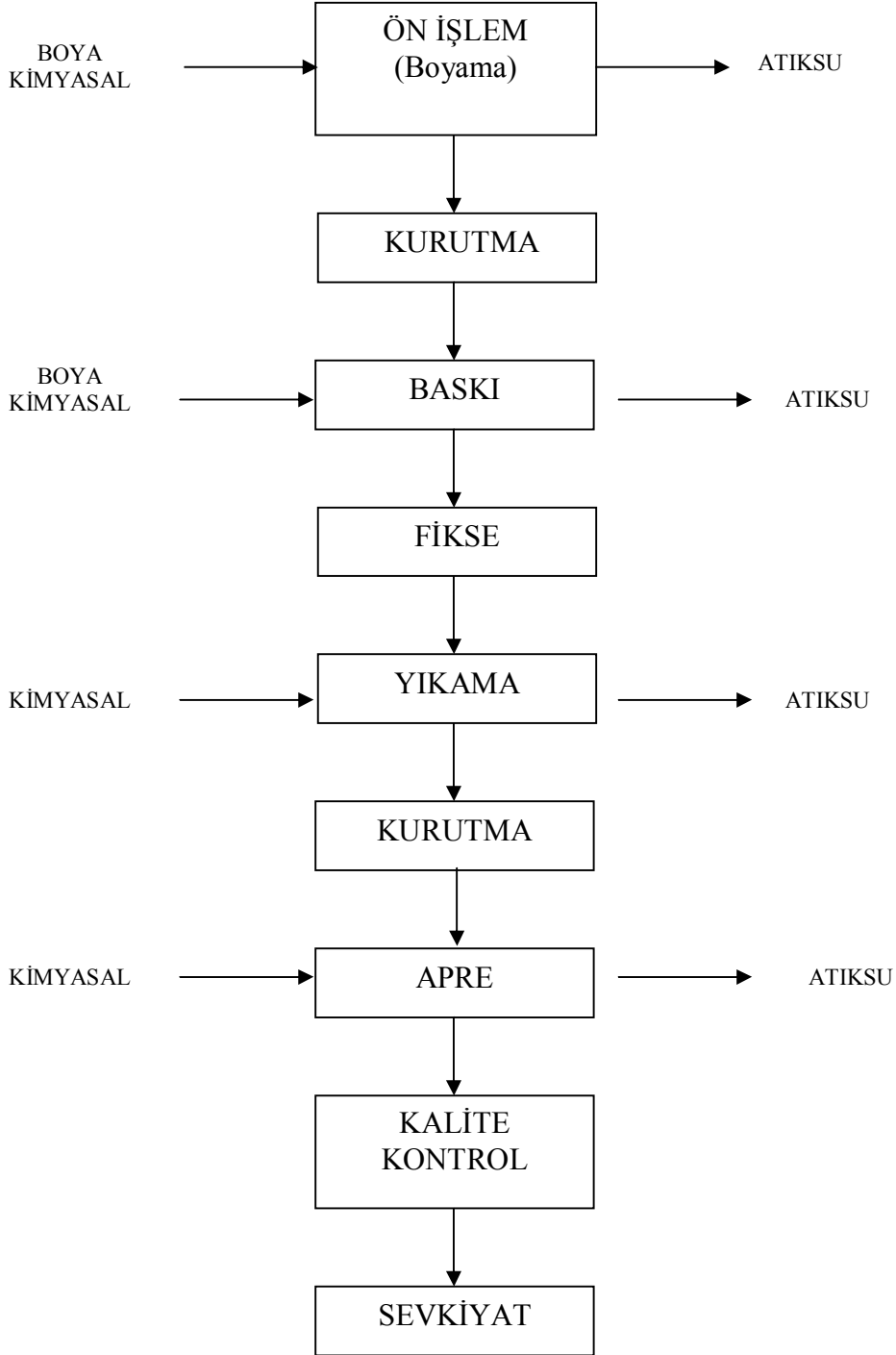
Toplam üretimin % 8,9'luk kısmını oluşturan ipek kumaş (eşarp) baskı prosesinin akım şeması şekil 5.4'te görülmektedir.



Şekil 5.4 - İpek kumaş (eşarp) baskı akım şeması

5.3.4.Zemin boyalı reaktif baskı akım şeması

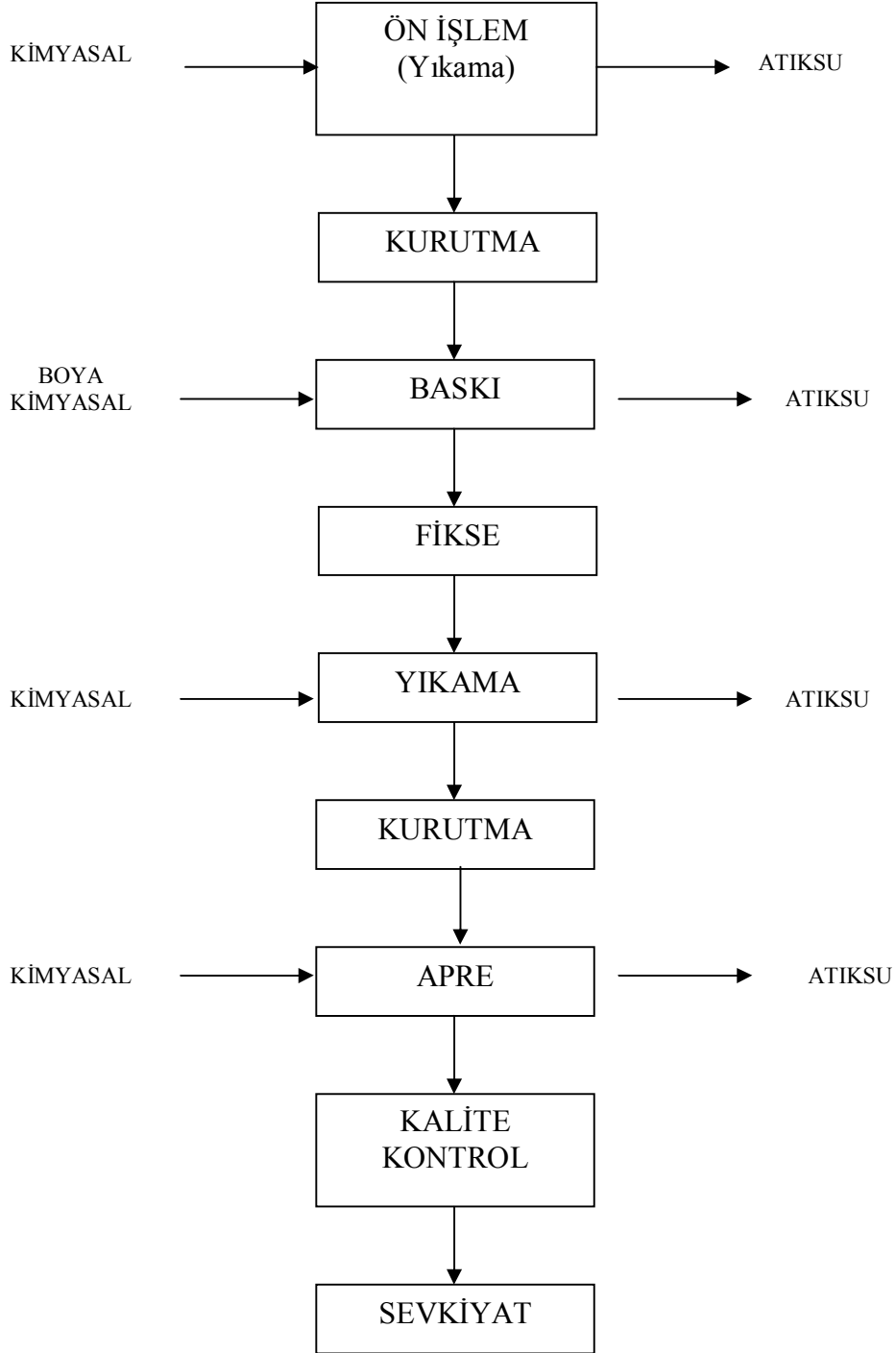
Toplam üretimin % 9,2'lik kısmını oluşturan zemin boyalı reaktif baskı prosesinin akım şeması Şekil 5.5'te görülmektedir.



Şekil 5.5 - Zemin boyalı reaktif baskı akım şeması

5.3.5.Ön yıkamalı reaktif baskı akım şeması

Toplam üretimin % 32,3'lük kısmını oluşturan ön yıkamalı reaktif baskı prosesinin akım şeması Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6 - Ön yıkamalı reaktif baskı akım şeması

5.4. Proses Profili

Bir endüstriyel sistem içinde proseslerin her biri için bu proseslerdeki su kullanımı ve atık su oluşumunun hacimsel veya kütsel olarak zaman ve üretim bazında ifade edildiği çizelgelere Proses Profili denir.

Evsel Nitelikli Su Kullanımı:

Personel kullanımı;

$$182 \text{ kişi} * 200 \text{ l/gün} = 36,4 \text{ m}^3/\text{gün}$$

Yemekhane kullanımı;

$$182 \text{ kişi} * 100 \text{ l/gün} = 18,2 \text{ m}^3/\text{gün}$$

$$\text{Toplam} = 54,6 \text{ m}^3/\text{gün}$$

Çizelge 5.3 – İncelenen tekstil işletmesinin atıksu oluşumu açısından genel proses profili

Prosesler	Günlük Üretim			Su Kullanımı		Atıksu Oluşumu		
	m/şarj	m/gün	ton/gün	m ³ /gün	m ³ /ton	m ³ /gün	m ³ /ton	%
Zemin Boyalı Polyester Baskı *	1000	2000	0,2	130	650	130	650	5.1
Ön Yıkamalı Polyester Baskı *	1000	10000	1	650	650	650	650	25.4
İpek Kumaş (Eşarp) Baskı **	3500	3500	0,175	140	800	140	800	5.5
Zemin Boyalı Reaktif Baskı ***	2000	10000	1,5	435	290	435	290	17.0
Ön Yıkamalı Reaktif Baskı ***	1000	10000	1,5	1100	366	1100	366	43.0
Kazan Dairesi				50		50		2.0
Evsel Nitelikli Kullanım				54.6		54.6		2.1
TOPLAM				2559.6		2559.6		100

* 1 m Kumaş 0,1 kg

** 1 m Kumaş 0,05 kg

*** 1 m Kumaş 0,15 kg

Proseslerden kaynaklanan atıksuların renklilik durumunun ortaya konulması için prosesler devam ettiği esnada çeşitli kademelerde anlık numuneler alınarak Pt-Co olarak renk

ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlere ilişkin sonuçlar Çizelge 5.4’te verilmiştir. İncelenen tesiste yıkama işlemi her defasında temiz su alınarak yaklaşık 6 defa yapılmaktadır. Numune alınırken her 2 yıkama bir aşama kabul edilerek her aşamadan numune alınmıştır.

Çizelge 5.4 – İncelenen tekstil işletmesinde proseslerden kaynaklanan atıksuların renklilik açısından değerlendirilmesi

	Ön İşlem	Baskı	Yıkama			Apre
			1 Aşama	2 Aşama	3 Aşama	
	Pt-Co	Pt-Co	Pt-Co	Pt-Co	Pt-Co	Pt-Co
Zemin Boyalı Polyester Baskı	66 - 42	752 - 825 699 - 568	892 - 915 672	299 - 287 312 - 249	42 - 48 49	Boya Kullanımı Yok
Ön Yıkamalı Polyester Baskı	Boya Kullanımı Yok	688 - 596 789 - 767	775 - 792 885	325 - 258 241	61 - 52 53 - 45	Boya Kullanımı Yok
İpek Kumaş (Eşarp) Baskı	Boya Kullanımı Yok	887 - 841	761 - 777 713 - 892	226 - 199 185	41 - 49	Boya Kullanımı Yok
Zemin Boyalı Reaktif Baskı	45 32	779 - 963	621 - 865	193 - 203	46 - 59	Boya Kullanımı Yok
Ön Yıkamalı Reaktif Baskı	Boya Kullanımı Yok	728 - 843	854 - 769	142 - 197	75 - 57	Boya Kullanımı Yok

Çizelge 5.5 İncelenen tekstil işletmesinin renk karakteri açısından değerlendirilmesi

	Genel Toplam			Ön İşlem			Baskı		
	Toplam	> 110 Pt-Co	< 110 Pt-Co	Toplam	> 110 Pt-Co	< 110 Pt-Co	Toplam	> 110 Pt-Co	< 110 Pt-Co
	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün
Zemin Boyalı Polyester Baskı	130	65	65	32.5		32.5	13	13	
Ön Yıkamalı Polyester Baskı	650	325	325	162.5		162.5	65	65	
İpek Kumaş (Eşarp) Baskı	140	70	70	35		35	14	14	
Zemin Boyalı Reaktif Baskı	435	217.5	217.5	108.75		108.75	43.5	43.5	
Ön Yıkamalı Reaktif Baskı	1100	550	550	275		275	110	110	
Kazan Dairesi	50	0	50						
Evsel Nitelikli Kullanım	54.6	0	54.6						
TOPLAM	2559.6	1227.5	1332.1	613.75	0	613.75	245.5	245.5	0

	Yıkama			Apre			Evsel + Kazan Dairesi		
	Toplam	> 110 Pt-Co	< 110 Pt-Co	Toplam	> 110 Pt-Co	< 110 Pt-Co	Toplam	> 110 Pt-Co	< 110 Pt-Co
	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün	m ³ /gün
Zemin Boyalı Polyester Baskı	78	52	26	6.5		6.5			
Ön Yıkamalı Polyester Baskı	390	260	130	32.5		32.5			
İpek Kumaş (Eşarp) Baskı	84	56	28	7		7			
Zemin Boyalı Reaktif Baskı	261	174	87	21.75		21.75			
Ön Yıkamalı Reaktif Baskı	660	440	220	55		55			
Kazan Dairesi							50		50
Evsel Nitelikli Kullanım							54.6		54.6
TOPLAM	1473	982	491	122.75	0	122.75	104.6	0	104.6

5.4.1. Atıksu karakterizasyonu

Tesisten kaynaklanan atıksuyun karakterize edilebilmesi için çeşitli tarihlerde 24 saatlik kompozit numuneler alınarak KOI, pH ve renk ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 5.6'da tesisten kaynaklanan atık suya ait analiz sonuçları verilmiştir. Tesisten kaynaklanan atıksuda KOI'nin 600 mg/l ile 900 mg/l arasında, pH'nin 8 ile 10 arasında ve rengin ise 180 Pt-Co ile 350 Pt-Co arasında olduğu tespit edilmiştir.

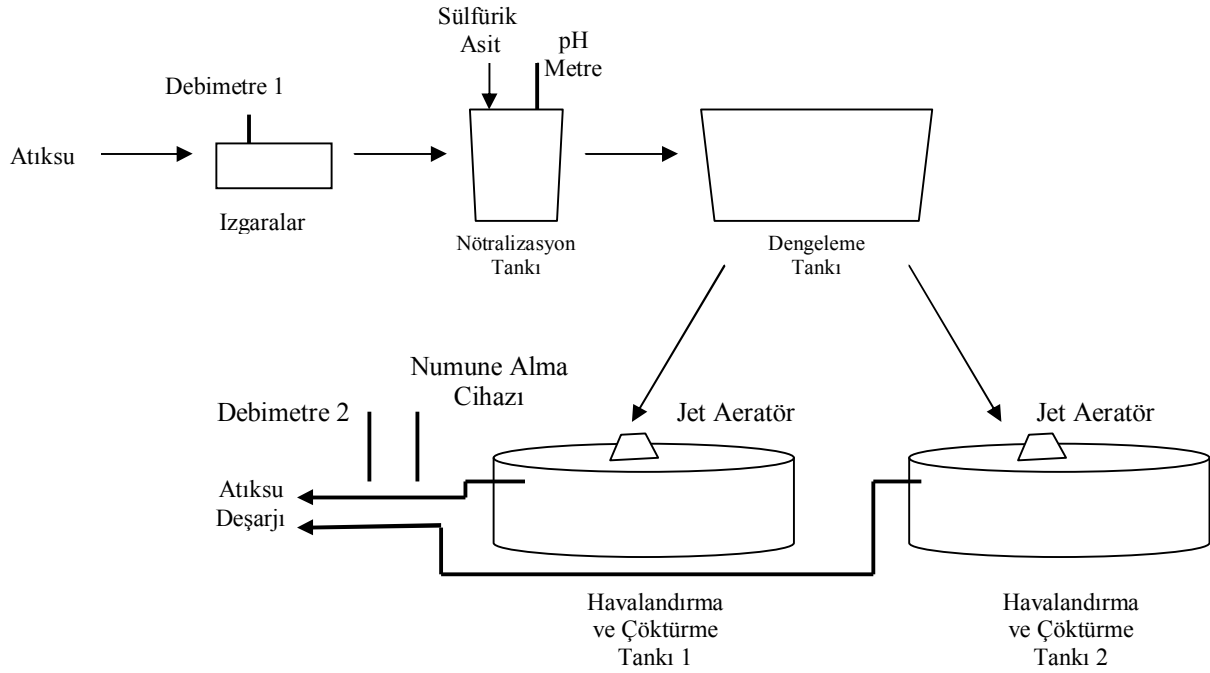
Çizelge 5.6 İncelenen tekstil işletmesine ait arıtma tesisine giriş atıksu analiz sonuçları

Parametre	Birim	02.06.10	04.06.10	14.06.10	21.06.10	08.03.07*	07.02.07*
KOI	mg/l	862	775	942	663	852	622
pH	-	9.2	9.5	9.3	8.2	9.3	8.9
Renk	Pt-Co	315	239	222	188	-	-

* 07.02.2007 ve 08.03.2007 Tarihli ölçüm sonuçları incelenen tekstil işletmesinin arıtma tesisi projelendirilirken akredite laboratuara yaptırılmış analiz sonuçlarıdır. Arıtma tesisi projelendirme kriterleri arasında renk giderimi olmadığı için ölçüm sonuçlarında renk parametresi yoktur.

5.4.2.Arıtma tesisi

Tesis atıksuyunu “Ardışık Kesikli Aktif Çamur Sistemi”nde arıtmaktadır. Mevcut arıtma sistemi 5000 m³/gün kapasitesine sahip olup KOI giderim verimi %60–70 renk giderim verimi ise %10-12 civarındadır. İncelenen tesise ait atıksu arıtma tesisi şematik olarak Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7 İncelenen tesisin mevcut arıtma tesisi

Arıtma tesisine gelen atıksular ilk aşamada aralık genişliği 20 mm olan kaba ızgaralardan, sonra aralık genişliği ince 10 mm olan ızgaralardan ve son aşamada ise 0,5 mm aralıklı elekten geçirilerek nötralizasyon tankına alınmaktadır.

Hacmi 41 m³ olan Nötralizasyon tankına pH 8 - 8,5 aralığında çalışan bir pH metre ve buna bağlı dozaj pompası ile sülfürik asit dozlaması yapılmaktadır. Nötralizasyon tankından çıkan atıksular hacmi 741 m³ olan dengeleme tankına alınmaktadır.

Dengeleme tankından çıkan atıksular her birinin hacmi 2533 m³ olan epoksi kaplı emaye prefabrik havalandırma tanklarına alınmakta ve oksijenmetre kontrollü olarak jet aeratörler kullanılarak havalandırma yapılmaktadır. Tanktaki atıksu seviyesi belli bir seviyeye geldiğinde giriş otomatik olarak kapanmaktadır. Daha sonra 1 saat oksijenmetre kontrollü olarak havalandırma yapılmakta ve son olarak 2 saatlik bir çöktürme sonrası üst faz deşarj edilmektedir. Bu esnada gelen atıksu diğer tanka alınmaktadır. Ancak tesisten gelen atıksu debisi yaklaşık 2500 m³/gün olduğu için tanklardan sadece 1 tanesi çalıştırılmakta ve tank dolduktan sonra tanktaki işlemler tamamlanıncaya kadar gelen atıksu 741 m³'lük ön dengeleme tanklarında toplanmaktadır. Arıtma tesisinde tüm atıksu akışları kendi cazibesinde olup herhangi bir aşamada pompa kullanılmamaktadır.

Arıtma tesisine gelen atıksu debisinin kontrol altında tutulabilmesi için giriş ve çıkışta debimetreler ve numune alınması için çıkışta otomatik numune alma cihazı bulunmaktadır.

Atıksu arıtma tesisi çamur yaşı 25 gün olacak şekilde çalıştırılmaktadır. Sistemden belli aralıklarla çamur çekilmekte ve filtrepres ünitesinde susuzlaştırılarak bertarafı sağlanmaktadır.

Ayrıca arıtma tesisinde daha önce yapılmış fakat revizyon sonrasında kullanım ihtiyacı kalmamış olan 700 m³'lük 1 adet ve 100 m³'lük 2 adet betonarme tank boş olarak bulunmaktadır. Bunlar ileride ortaya çıkabilecek ihtiyaçlarda kullanılmak üzere muhafaza edilmektedir. Buna ek olarak mevcut havalandırma tankları prefabrik olup ihtiyaç halinde hacimleri 2533 m³'ten 3369 m³'e artırılabilir şekilde tasarlanmıştır.

6. METERYAL ve METOD

6.1. Kullanılan Atıksu

Fenton, kimyasal çöktürme ve ozon oksidasyonu deneylerinde kullanılan atıksu tekstil terbiyesi alanında faaliyet gösteren bir kumaş boya baskı tesisinin ardışık kesikli reaktör (AKR) prensibi ile çalışan biyolojik arıtma tesisi çıkışından alınmıştır. Biyolojik arıtma ve adsorbsiyon deneylerinde kullanılan atıksu ise aynı tesisin arıtma tesisi girişinden alınmıştır.

6.2. Kullanılan Ekipman ve Malzemeler

- Merck Spectroquant Nova 60
- Merck TR 420 Termoreaktör
- Phipps Bird 6'lı Jar Testi Cihazı
- Triogen Degremont Tech. Lab. ZB Laboratuar Tipi Ozon Cihazı
- Tetra Tec APS 400 Çift Çıkışlı Hava Motoru
- Tunçmatik UPS 2400 Kesintisiz Güç Kaynağı
- WTW pH 330 pH metre
- pH : 4, pH : 7 ve pH : 9 Kalibrasyon Çözeltileri
- Merck pH Kağıdı
- Sartorius Süzme Seti ve Vakum Pompası
- Brand Mikropipet (500 – 5000 µl)
- Brand Mikropipet (100 – 1000 µl)
- Nuve FN 400 Etüv
- Kern ABS 120-4 Analitik Terazisi (0,0001 gr – 120 gr)
- Quantofix Peroxid 100 Peroksit Kağıdı
- Sartorius 45 µm Filtre Kağıdı
- 10 mm, 20 mm ve 50 mm'lik Quartz Küvet
- Merck 14541 KOI Test Kiti (25 mg/l – 1500 mg/l)
- Hidrojen peroksit (%35 w/w, Merck)
- FeSO₄.7H₂O (%99,5'lik; Merck)
- FeCl₃.6H₂O (Merck)
- KI (Merck)
- Na₂S₂O₃.5H₂O (Merck)
- NaOH (Merck)

- H₂SO₄ (Merck)
- Al₃(SO₄)₂.18H₂O (Merck)
- Granüler Aktif Karbon (Merck)
- Muhtelif Plastik Laboratuvar Malzemesi
- Muhtelif Cam Laboratuvar Malzemesi

6.3. Renk Ölçümleri

Renk ölçümleri hem absorbans hem de Pt-Co olarak ölçülmüştür. Pt-Co ölçümleri APHA 2120B DIN 53409 standardına, absorbans ölçümleri ise EN ISO 7887 standardına uygun olarak yapılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen su numuneleri Sartorius 45 µm filtre kağıdı kullanılarak Sartorius marka süzme setinde süzölmüş daha sonra renk ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 10 ve 20 mm'lik quartz küvetler kullanılarak Merck Nova 60 cihazında yapılmıştır. Absorbans ölçümleri 410 nm, 445 nm, 525 nm, 620 nm dalga boylarında yapılmış ve ortalaması alınarak değerlendirilmiştir.

6.4. KOI Ölçümleri

KOI ölçümleri, ölçüm aralığı 25 mg/lt – 1500 mg/lt olan Merck 14541 KOI kitleri kullanılarak “Merck 14541 Cell Test” metodu kullanılarak yapılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen su numunelerinden Brand marka mikropipet kullanılarak 3 ml numune alınmış ve Merck KOI kitine eklenmiştir. Kitin kapağı kapatıldıktan sonra çalkalanmış ve Merck TR 420 Termoreaktörde 148°C'de 2 saat bekletilmiştir. Bekleme süresinin sonunda kit soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğuyan kit Merck Nova 60 cihazına yerleştirilmiş ve KOI değeri okunmuştur.

6.5. pH Ölçümleri

Deneyler süresince WTW pH 330 marka pH metre kullanılarak pH ölçümleri yapılmıştır. pH metre her gün pH 4, pH 7 ve pH 9 standart çözeltileri kullanılarak kalibre edilmiştir. Ayrıca deneyler süresince Merck pH kağıtları kullanılarak pH ölçümlerinin doğruluğu takip edilmiştir.

6.6. Askıda Katı Madde (AKM) Ölçümleri

Askıda katı madde ölçümleri SM 2540 D:2005 metoduna göre yapılmıştır. Buna göre biyolojik arıtma deneylerinde sistemden numuneler alınmış, önceden standart tartıma getirilmiş olan filtre kağıtları kullanılarak Sartorius süzme setinde süzülmüş, Nuve FN 400 Etüv'de 105°C'de kurutulmuş ve Kern ABS 120-4 Analitik Terazisi (0,0001 gr – 120 gr)'de tartılarak AKM ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 6.1 Renk ve KOI Ölçüm Cihazları

6.7. Fenton Prosesi

Deneyler, 6'lı Jar Testi düzeneğinde 500 mL hacminde atıksu numunesi ile gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada optimum pH belirlenmiş daha sonra pH'sı ayarlanan numuneye değişik konsantrasyonlarda FeSO_4 ve H_2O_2 eklenerek optimum dozlar belirlenmiş ve KOI ile renk giderim verimleri değerlendirilmiştir. Reaktörlerde H_2O_2 kalıp kalmadığı Quantofix Peroxid 100 marka peroksit kağıdı kullanılarak belirlenmiştir.

6.8. Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme çalışmalarında uygulanacak kimyasal dozları, çalışılacak pH aralığı ve deney koşulları; Birgül ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılmış olan çalışmadaki uygulanan çalışma şartları dikkate alınarak belirlenmiştir.

Deneyle, 6'lı Jar Testi düzeneğinde 500 mL hacminde atıksu numunesi ile gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada optimum pH belirlenmiş daha sonra pH'sı ayarlanan numuneye değişik konsantrasyonlarda koagülant eklenerek optimum dozlar belirlenmiştir.

$FeCl_3$ çöktürmesi için pH 6 – 8,5'da çalışılmış ve $FeCl_3$ 'ün 200 - 1200 mg/l arasında değişen konsantrasyonları uygulanmıştır. $FeSO_4$ çöktürmesi için, pH 9 – 11,5 arasında $FeSO_4$ 'ün 200 mg/L'den, 1200 mg/l'ye artan konsantrasyonları kullanılmıştır. $Al_2(SO_4)_3$ çöktürmesi için pH değeri olarak 6,5 – 9 arası seçilmiş, 200 - 1200 mg/l dozajı kullanılmıştır.

Jar-test deneylerinde 5 dakika 100 dev/dak'lık hızlı ve 30 dakika 30 dev/dak'lık yavaş karıştırma işlemi uygulandıktan sonra atık su 1 saat çökmeye bırakılmış ve çökme sonrasında üst fazdan alınan numuneye KOI ve renk ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 6.2 Fenton ve kimyasal çöktürme deneylerinde kullanılan jar testi düzeneği

6.9. Biyolojik Yöntem ve Adsorbsiyon

Adsorbsiyon çalışmalarında uygulanacak adsorban dozları ve deney koşulları Kapdan ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılmış olan çalışmadaki uygulanan çalışma şartları dikkate alınarak belirlenmiştir.

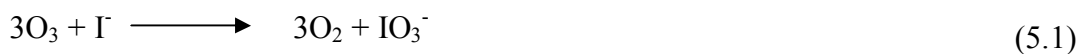
Deneyler 2 lt'lik reaktörlerde yapılmıştır. Reaktörler Tetra Tec APS 400 Çift Çıkışlı Hava Motoru kullanılarak sürekli hava beslemesi yapılmıştır. Sistemin elektrik kesintilerinden etkilenmemesi için hava motorunun elektrik beslemesi Tunçmatik UPS 2400 ile desteklenmiştir. Reaktörlere ardışık kesikli reaktör prensibi ile çalışan atık su arıtma tesisinden alınan aktif çamur beslenmiş daha sonra arıtma tesisi girişinden alınan ham su ile besleme yapılmıştır. Sistemler stabil hale gelinceye kadar eşit koşullarda çalıştırılmış daha sonra ise her bir reaktör farklı çamur yaşlarında çalıştırılarak KOI ve renk giderim verimleri takip edilmiştir.

Adsorbsiyon deneylerinde ise reaktörlere granüler aktif karbon (GAC), poli alüminyum klorür (PAC) ve alüminyum çamuru eklenmiştir. Sistem stabil hale gelinceye kadar çalıştırılarak KOI ve renk giderim verimleri takip edilmiştir. Adsorbsiyon deneylerinde kullanılan GAC, merck firmasından; PAC çevre kimyasalları satan bir firmadan; alüminyum çamuru ise bir alüminyum tesisi arıtma tesisinden alınmıştır. GAC ve PAC çalışmalarda direkt kullanılmıştır. Alüminyum çamuru ise önce kurutulmuş sonra havanda dövülmüş daha sonra gözenek çapı 0,1 mm olan elekten elendikten sonra kullanılmıştır.

6.10. Ozon Oksidasyonu

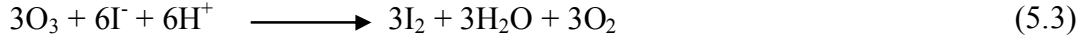
Baban ve arkadaşları 2003 yılında yaptıkları bir çalışmada tekstil atıksularına 1,1 gr/saat dozunda ozon vererek ozonlama işlemi yapmışlardır. Diğer bir çalışmada ise Birgül ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada tekstil atıksularına 1,38 gr saat dozunda ozon vererek ozonlama işlemi yapmışlardır. Bu çalışmalardan hareketle ozon oksidasyonu prosesinde ozon dozu olarak 1 gr/saat dozu seçilmiş ve ozonlama işlemi yapılmıştır.

Ozon oksidasyonu deneyleri 2 lt atıksu kullanılarak kapalı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre 1 gr/saat dozunda ozon verilmiş ve belirli zaman aralıklarında numune alınarak KOI ve renk ölçümleri yapılmıştır. Kullanılmadan sistemden çıkan ozonun tutulması için reaktör çıkışına 2 adet içinde KI çözeltisi bulunan cam şişe yerleştirilmiştir. Bu şişelerde tutulan ozon 0,1 N Na₂S₂O₃ çözeltisi ile titre edilerek kullanılmayan ozon miktarı belirlenmiştir. Gaz fazındaki ozon ölçümü, Standard Methods (1995)'deki 2350 E numaralı iyodometrik metoda göre yapılmıştır. Metod, iyodürün ozon oksidasyonu ile iyodata yükseltgenmesi ve asidik ortamda tiyosülfatla geri titrasyonu prensibine dayanmaktadır. Ozon ve iyodürün reaksiyonları aşağıdaki gibidir:





2 reaksiyonun toplu ifadesi ise



şeklinindedir. Tiyosülfatla geri titrasyon denklemi ise denklem 5.4'te verilmiştir.



Bu denklemlere göre ise 0,1 N 1 ml tiyosülfat 2,4 gr O_3 'e karşılık gelmektedir.



Şekil 6.3 Ozon Oksidasyonu Deneş Düzeneği

7. DENEYSEL SONUÇLAR

7.1. Fenton Prosesi (1.Çalışma)

Deneyler 1000 ml'lik beherlerde 500 ml atık su numuneleri kullanılarak Phipps Bird 6'lı Jar Testi Cihazın kullanılarak yapılmıştır.

Proses uygulama adımları;

- İlk aşamada optimum pH'ın belirlenmesi için pH 2,5–4 aralığında, sabit Fe^{+2} (50 mg/l) ve H_2O_2 (100 mg/l) konsantrasyonları ile Fenton prosesi uygulanmıştır.
- İkinci aşamada optimum pH değerinde ve 100 mg/l sabit H_2O_2 konsantrasyonunda proses verimine etki eden faktörler sabit tutularak Fe^{+2} konsantrasyonu 5 mg/l'den 75 mg/l'ye kadar artırılarak fenton prosesi uygulanmıştır.
- Üçüncü aşamada daha önce belirlenen pH ve optimum Fe^{+2} konsantrasyonları kullanılarak ve bunun dışındaki değerler sabit tutulup H_2O_2 konsantrasyonu 10 mg/l'den 100 mg/l'ye kadar artırılarak optimum peroksit konsantrasyonu belirlenmiştir.

Fenton prosesinin uygulama adımları

- pH'sı ayarlanan numuneye ilk aşamada Fe(II) tuzları ikinci aşamada hidrojen peroksitin uygun dozları ilave edilmiştir.
- $FeSO_4$ ve H_2O_2 ilavesinden sonra numuneler Jar testi cihazında 120 rpm'de 2 dakika hızlı karıştırma (HK) ve 30 rpm'de 20 dakika yavaş karıştırma (YK) uygulanmıştır.
- Redoks reaksiyonlarının bitmesi için minimum 1,5 saat bekletildikten sonra numunenin üst fazı alınarak pH'sı sodyum hidroksit ile 7,5–8 aralığına getirilmiştir. 30 dakika daha bekledikten sonra üst fazdan alınan numuneler üzerinde KOI ve renk ölçümleri yapılmıştır.

1. Aşama: Optimum pH'ın Belirlenmesi:

Çalışma sabit Fe^{+2} (50 mg/l) ve H_2O_2 (100 mg/l) konsantrasyonunda farklı pH'larda yapılmıştır.

Giriş Suyu Özellikleri:

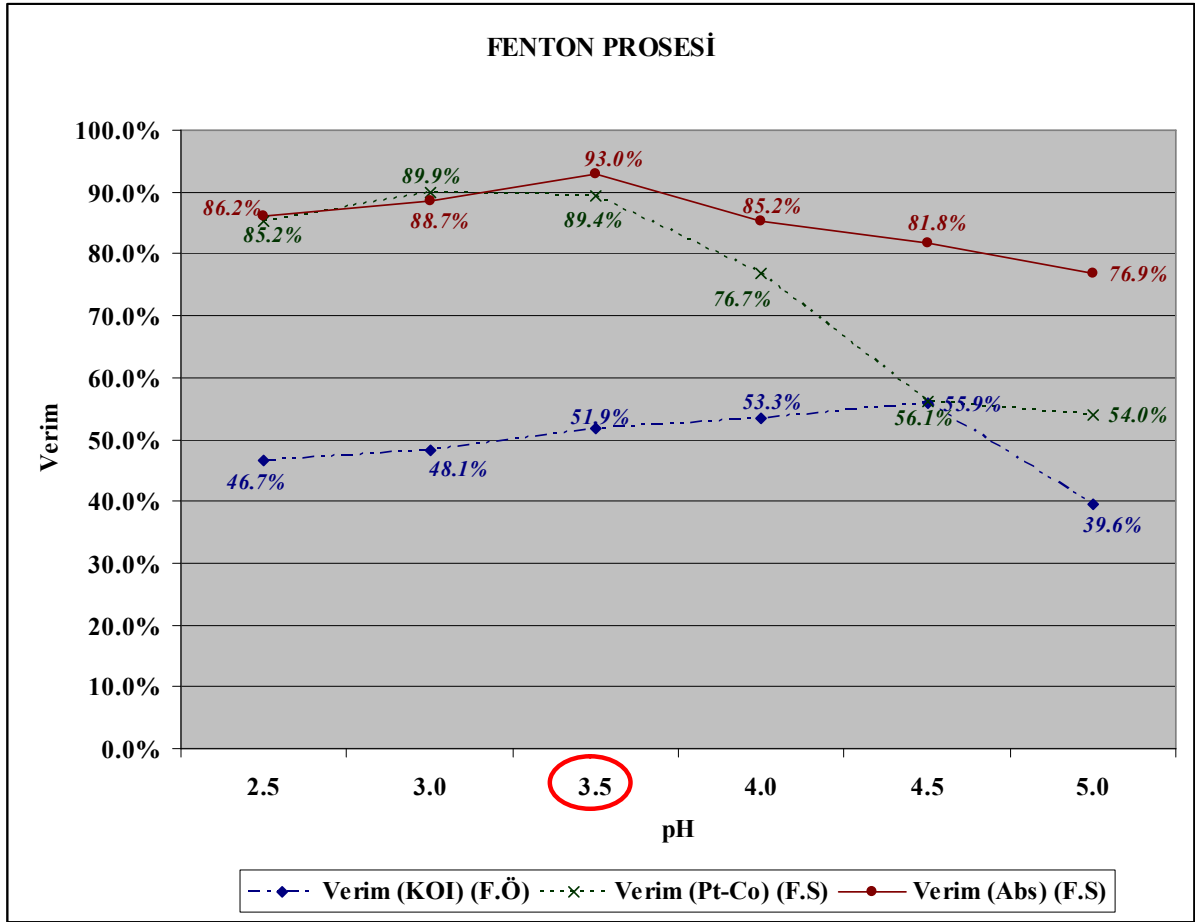
Çizelge 7.1 Fenton prosesi deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (pH)

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
270	189	0.24275	0.346	0.306	0.214	0.105

Deneyel Çalışma:

Çizelge 7.2 Fenton prosesi deneyinde pH'ın etkisi

pH	2.5	3	3.5	4	4.5	5
KOI (mg/l)	144	140	130	126	119	163
Verim (KOI)	46.7%	48.1%	51.9%	53.3%	55.9%	39.6%
H_2O_2	0	0	0	0	0	0
Renk (Pt-Co)	28	19	20	44	83	87
Verim (Pt-Co)	85.2%	89.9%	89.4%	76.7%	56.1%	54.0%
Absorbans Ort.	0.034	0.028	0.017	0.036	0.044	0.056
Absorbans 410 nm	0.066	0.053	0.033	0.074	0.085	0.116
Absorbans 445 nm	0.048	0.039	0.024	0.054	0.062	0.085
Absorbans 525 nm	0.010	0.008	0.005	0.009	0.023	0.016
Absorbans 620 nm	0.010	0.010	0.006	0.007	0.007	0.007
Verim (Abs)	86.2%	88.7%	93.0%	85.2%	81.8%	76.9%



Şekil 7.1 Fenton prosesi deneyinde pH'ın etkisi

Bu aşamada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.2 ile Şekil 7.1'de verilmiştir. Şekil ve çizelge incelendiğinde pH 3,5 noktasında verim; absorbansa göre % 93, Pt-Co'a göre %89,4 ve KOI giderimine göre % 51,9 olarak tespit edilmiştir. Her üç parametre beraber değerlendirilerek en uygun pH değeri 3,5 olarak belirlenmiştir.

2. Aşama: Optimum Fe^{+2} Konsantrasyonunun Belirlenmesi:

Çalışma ilk aşamada belirlenen optimum pH:3,5'de ve sabit H_2O_2 (100 mg/l) konsantrasyonunda farklı Fe^{+2} konsantrasyonlarında yapılmıştır.

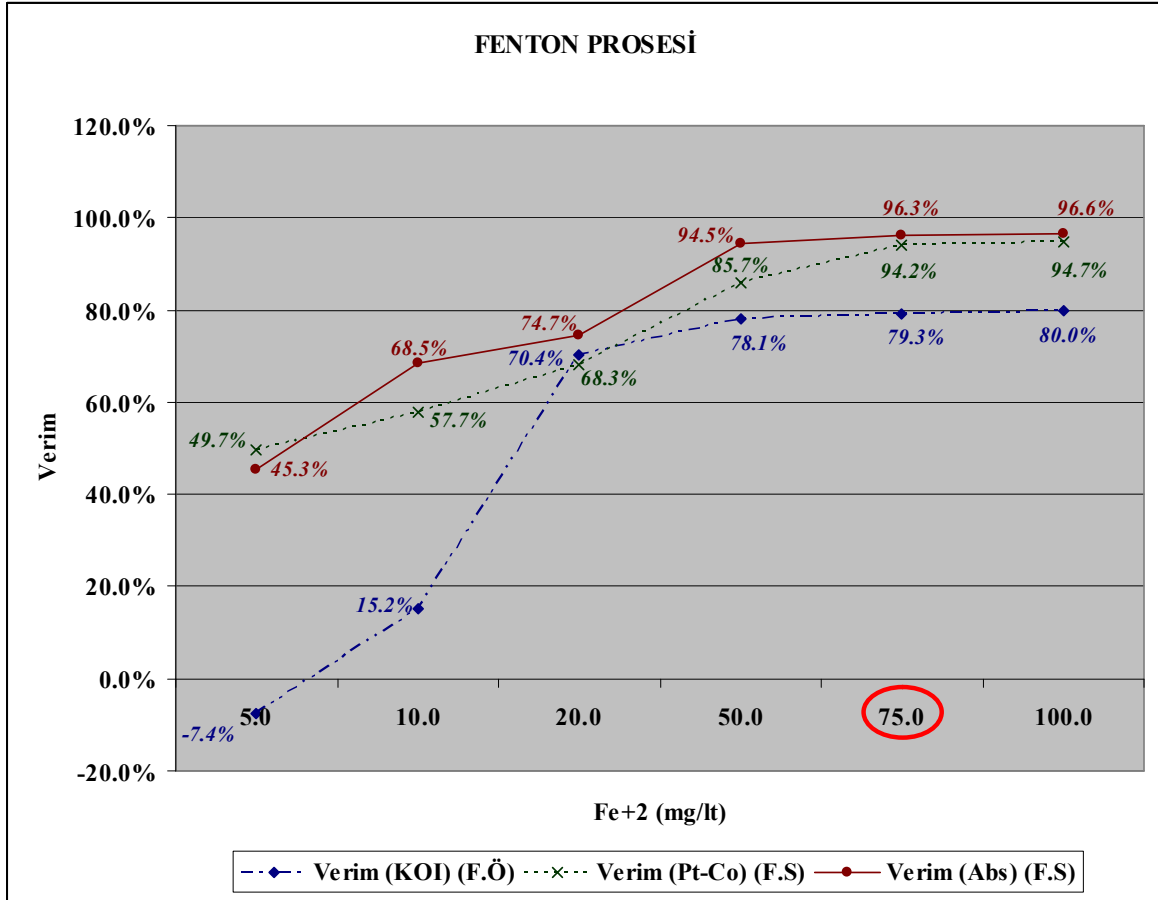
Çizelge 7.3 Fenton prosesi deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (Fe^{+2})

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
270	189	0.24275	0.346	0.306	0.214	0.105

Deneysel Çalışma:

Çizelge 7.4 Fenton prosesi deneyinde Fe⁺² etkisi

Fe (mg/l)	5	10	20	50	75	100
KOI (mg/l)	290	229	80	59	56	54
Verim (KOI)	-7.4%	15.2%	70.4%	78.1%	79.3%	80.0%
H ₂ O ₂	100	30	0	0	0	0
Renk (Pt-Co)	95	80	60	27	11	10
Verim (Pt-Co)	49.7%	57.7%	68.3%	85.7%	94.2%	94.7%
Abs. Ort.	0.133	0.077	0.062	0.013	0.009	0.008
Abs. 410 nm	0.226	0.141	0.124	0.022	0.014	0.014
Abs. 445 nm	0.165	0.096	0.078	0.023	0.018	0.015
Abs. 525 nm	0.089	0.042	0.029	0.004	0.001	0.000
Abs. 620 nm	0.051	0.027	0.015	0.004	0.003	0.004
Verim (Abs)	45.3%	68.5%	74.7%	94.5%	96.3%	96.6%



Şekil 7.2 Fenton prosesi deneyinde Fe⁺²'nin etkisi

Bu aşamada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4 ile Şekil 7.2’de verilmiştir. Şekil ve çizelge incelendiğinde Fe⁺² konsantrasyonunun 75 mg/lt olduğu çalışmadaki verim; absorbansa göre % 96,3, Pt-Co’a göre %94,2 ve KOI giderimine göre % 79,3 olarak tespit edilmiştir. Her üç parametre beraber değerlendirilerek en uygun Fe⁺² konsantrasyonu 75 mg/lt olarak belirlenmiştir.

3.Aşama: Optimum H₂O₂ Konsantrasyonunun Belirlenmesi:

Çalışma, ilk iki aşamada belirlenen optimum pH:3,5’da ve Fe⁺²:75mg/l konsantrasyonunda farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında yapılmıştır.

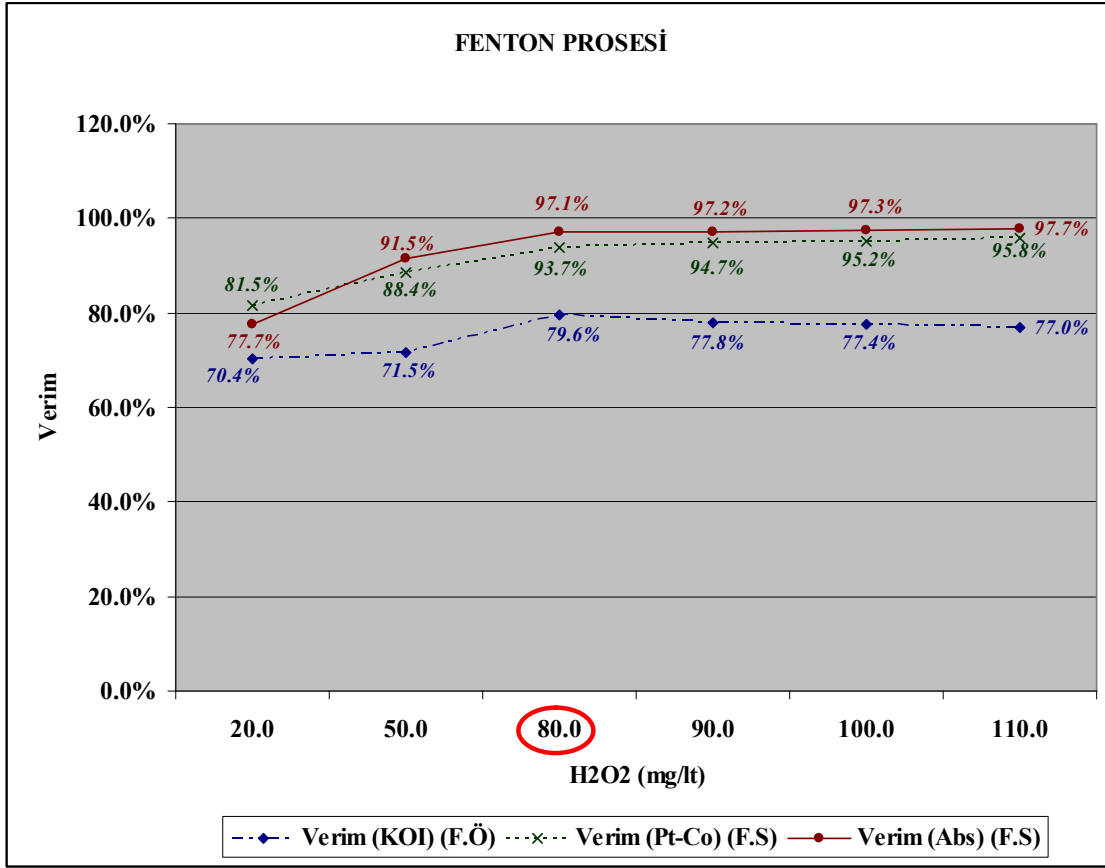
Çizelge 7.5 Fenton prosesi deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (H₂O₂)

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
270	189	0.24275	0.346	0.306	0.214	0.105

Deneyel Çalışma:

Çizelge 7.6 Fenton prosesi deneyinde H₂O₂ etkisi

H ₂ O ₂ (mg/lt)	20	50	80	90	100	110
KOI (mg/lt)	80	77	55	60	61	62
Verim (KOI)	70.4%	71.5%	79.6%	77.8%	77.4%	77.0%
H ₂ O ₂	0	0	0	0	0	0
Renk (Pt-Co)	35	22	12	10	9	8
Verim (Pt-Co)	81.5%	88.4%	93.7%	94.7%	95.2%	95.8%
Absorbans Ort.	0.054	0.021	0.007	0.007	0.007	0.006
Absorbans 410 nm	0.091	0.034	0.014	0.012	0.010	0.008
Absorbans 445 nm	0.074	0.034	0.007	0.004	0.014	0.012
Absorbans 525 nm	0.036	0.008	0.003	0.005	0.000	0.000
Absorbans 620 nm	0.016	0.007	0.004	0.006	0.002	0.002
Verim (Abs)	77.7%	91.5%	97.1%	97.2%	97.3%	97.7%



Şekil 7.3 Fenton prosesi deneyinde H₂O₂ etkisi

Bu aşamada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.6 ile Şekil 7.3’de verilmiştir. Şekil ve çizelge incelendiğinde H₂O₂ konsantrasyonunun 80 mg/l olduğu çalışmadaki renk giderim verimi; absorbansa göre % 97,1; Pt-Co’a göre %93,7 olarak, KOI giderim verimi ise % 79,6 olarak bulunmuştur. Her üç parametre beraber değerlendirilerek en uygun H₂O₂ konsantrasyonu 80 mg/l olarak belirlenmiştir.

Yapılan 3 aşamalı çalışma sonunda incelenen tesisten kaynaklanan atıksu için en uygun Fenton Prosesi uygulama şartları; pH: 3,5; Fe⁺²: 75 mg/l; H₂O₂: 80 mg/l olarak belirlenmiştir.

7.2. Fenton Prosesi (2.Çalışma)

Yapılan ikinci fenton prosesi çalışmasında pH ayarlaması için sülfürik asit ve sodyum hidroksit yerine alüminyum üretim tesislerinde eloksal banyolarında sülfürik asitin geri kazanımı sırasında oluşan konsantre asidik atıksu ve matlaştırma banyolarının boşaltımı

sonucu oluşan konsantre bazik atıksu kullanılmıştır. Çalışma, 1. çalışmada belirlenen optimum pH:3,5'da, Fe⁺²:75mg/l ve H₂O₂ : 80 mg/l konsantrasyonunda yapılmıştır.

Giriş Suyu Özellikleri:

Çizelge 7.7 Fenton prosesi deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (Atık asit ve baz çalışması)

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
292	295	0.252	0.356	0.314	0.221	0.117

DeneySEL Çalışma:

Çizelge 7.8 Fenton prosesi çıkış suyu özellikleri (Atık asidik su ve bazik su çalışması)

KOI (mg/l)	Verim (KOI)	Renk (Pt-Co)	Verim (Pt-Co)	Abs. Ort.	Abs. 410 nm	Abs. 445 nm	Abs. 525 nm	Abs. 620 nm	Verim (Abs)
64	78.1%	14	92.7%	0.008	0.015	0.009	0.005	0.003	96.8%

Yapılan çalışma sonunda renk giderim verimi; Pt-Co'a göre % 92,7 absorbansa göre % 96,8 olarak bulunmuştur. KOI giderim verimi ise %78,1 olarak tespit edilmiştir. 7.1 numaralı çalışmadaki renk giderim verimi absorbansa göre % 97,1; Pt-Co'a göre %93,7 olarak, KOI giderim verimi ise % 79,6 olarak bulunmuştu. Her iki çalışmadaki sonuçlar karşılaştırılarak aralarında önemli bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Buna göre fenton prosesinin uygulanması esnasında atık asidik su ve atık bazik su kullanılması halinde verimde düşüşe sebep olmadığı tespit edilmiştir.

7.3. Kimyasal Çöktürme

Deneyler 1000 ml'lik beherlerde 500 ml atık su numuneleri kullanılarak Phipps Bird 6'lı Jar Testi Cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kimyasal çöktürme deneylerinde farklı pH değerlerinde ve farklı dozlarda FeSO₄, FeCl₃ ve Al₂(SO₄)₃ kullanılmıştır.

- İlk aşamada optimum pH değerinin belirlenmesi için FeSO_4 , FeCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 400 mg/L dozunda sabit tutularak pH değeri 7 - 12 arasında değiştirilerek deneyler yapılmıştır.
- Optimum pH değeri belirlendikten sonra 200-1200 mg/L arasında değişen dozlarda koagülantlar atık suya uygulanmıştır.

Numuneler 100 dev/dk'da 5 dk hızlı karıştırma, 30 dev/dk'da 30 dk karıştırıldıktan sonra 1 saat çökelmeye bırakılmıştır. Çökelme sonrası alınan numuneler üzerinde KOI ve renk ölçümleri yapılmıştır.

7.3.1. FeCl_3 çöktürmesi

1. Aşama: Optimum pH'ın belirlenmesi:

Çalışma sabit FeCl_3 (400 mg/l) konsantrasyonunda farklı pH'larda yapılmıştır.

Giriş Suyu Özellikleri:

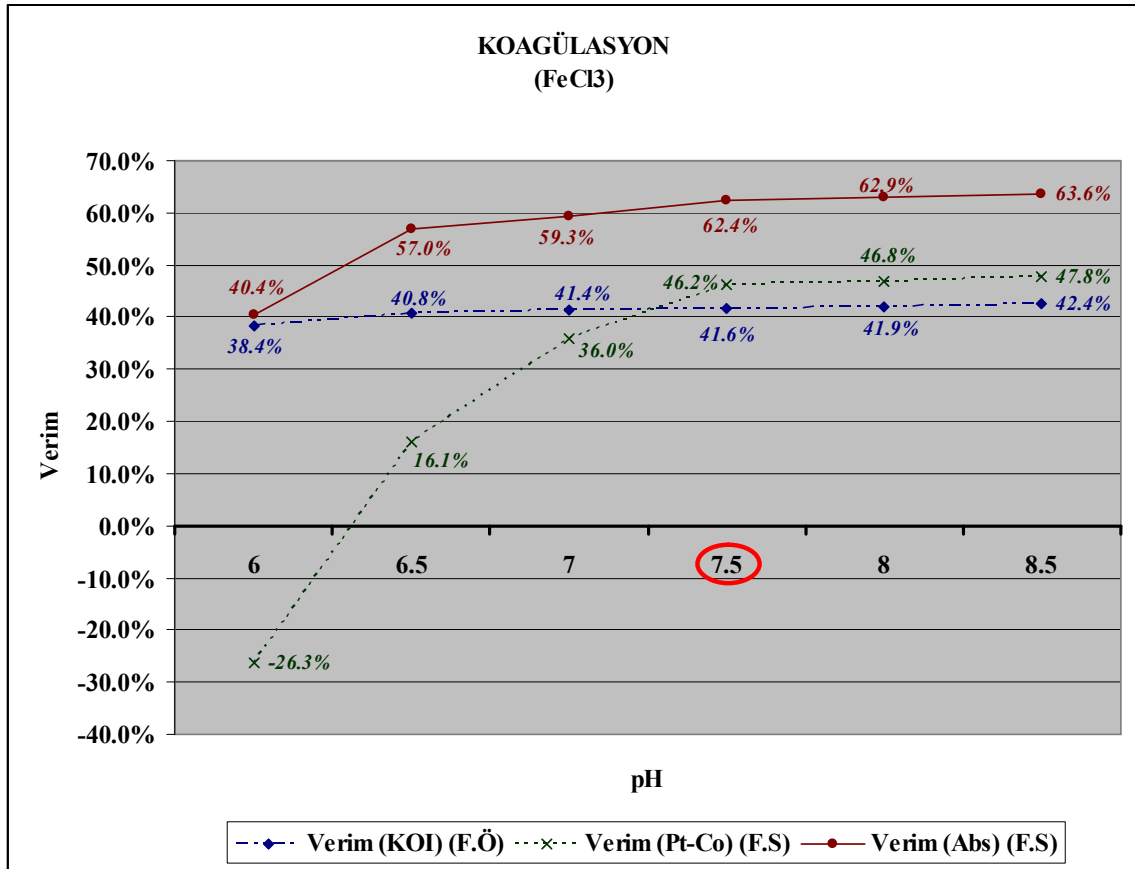
Çizelge 7.9 FeCl_3 çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (pH)

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
370	186	0.175	0.229	0.2	0.17	0.101

Deneysel Çalışma:

Çizelge 7.10 FeCl₃ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi

pH	6	6.5	7	7.5	8	8.5
KOI (mg/lt)	228	219	217	216	215	213
Verim (KOI)	38.4%	40.8%	41.4%	41.6%	41.9%	42.4%
Çıkış pH	2.8	2.85	2.9	2.95	3	3
Renk (Pt-Co)	235	156	119	100	99	97
Verim (Pt-Co)	-26.3%	16.1%	36.0%	46.2%	46.8%	47.8%
Abs. Ort.	0.104	0.075	0.071	0.066	0.065	0.064
Abs. 410 nm	0.205	0.143	0.131	0.118	0.116	0.115
Abs. 445 nm	0.145	0.112	0.108	0.104	0.103	0.101
Abs. 525 nm	0.047	0.033	0.032	0.029	0.028	0.027
Abs. 620 nm	0.020	0.013	0.014	0.012	0.013	0.012
Verim (Abs)	40.4%	57.0%	59.3%	62.4%	62.9%	63.6%



Şekil 7.4 FeCl₃ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi

Bu aşamada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.10 ile Şekil 7.4’de verilmiştir. Şekil ve çizelge incelendiğinde pH’ın 7,5 olduğu çalışmadaki renk giderim verimi; absorbansa göre % 62,4; Pt-Co’a göre %46,2 olarak, KOI giderim verimi ise % 41,6 olarak bulunmuştur. Her üç parametre beraber değerlendirilerek en uygun pH değerinin 7,5 olduğu tespit edilmiştir.

2. Aşama: Optimum FeCl₃ Konsantrasyonunun Belirlenmesi:

Çalışma ilk aşamada belirlenen optimum pH:7,5’da farklı FeCl₃ konsantrasyonlarında yapılmıştır.

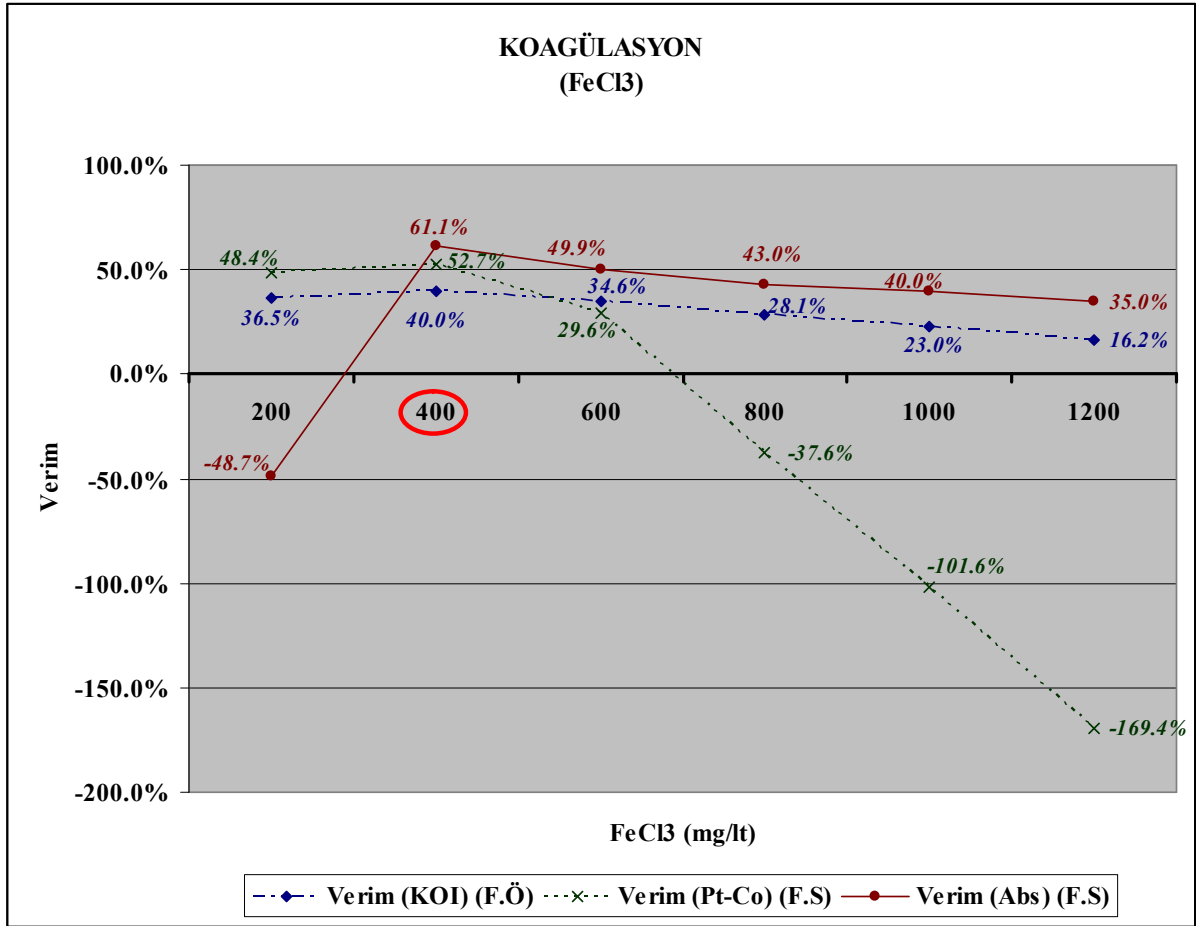
Çizelge 7.11 FeCl₃ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (FeCl₃)

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
370	186	0.175	0.229	0.2	0.17	0.101

DeneySEL Çalışma:

Çizelge 7.12 FeCl₃ çöktürme deneyinde FeCl₃ dozunun etkisi

FeCl ₃ (mg/lt)	200	400	600	800	1000	1200
KOI (mg/lt)	235	222	242	266	285	310
Verim (KOI)	36.5%	40.0%	34.6%	28.1%	23.0%	16.2%
Çıkış pH	7.00	4.02	2.73	2.42	2.28	2.21
Renk (Pt-Co)	96	88	131	256	375	501
Verim (Pt-Co)	48.4%	52.7%	29.6%	-37.6%	-101.6%	-169.4%
Abs. Ort.	0.260	0.068	0.088	0.100	0.105	0.114
Abs. 410 nm	0.282	0.101	0.125	0.173	0.177	0.186
Abs. 445 nm	0.274	0.094	0.105	0.141	0.148	0.157
Abs. 525 nm	0.272	0.054	0.065	0.060	0.068	0.071
Abs. 620 nm	0.213	0.023	0.056	0.025	0.027	0.041
Verim (Abs)	-48.7%	61.1%	49.9%	43.0%	40.0%	35.0%



Şekil 7.5 FeCl₃ çöktürme deneyinde FeCl₃ dozunun etkisi

Bu aşamada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.12 ile Şekil 7.5’de verilmiştir. Şekil ve çizelge incelendiğinde FeCl₃ konsantrasyonunun 400 mg/l olduğu çalışmadaki renk giderim verimi; absorbansa göre % 61,1; Pt-Co’a göre % 52,7 olarak, KOI giderim verimi ise % 40,0 olarak bulunmuştur. Her üç parametre beraber değerlendirilerek en uygun FeCl₃ konsantrasyonunun 400 mg/l olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan 2 aşamalı çalışma sonunda incelenen atıksu için en uygun proses şartları; pH:7,5 ve FeCl₃ : 400 mg/l olarak tespit edilmiştir.

7.3.2.FeSO₄ çöktürmesi

1. Aşama: Optimum pH'ın belirlenmesi:

Çalışma sabit FeSO₄ (400 mg/l) konsantrasyonunda farklı pH'larda yapılmıştır.

Giriş Suyu Özellikleri:

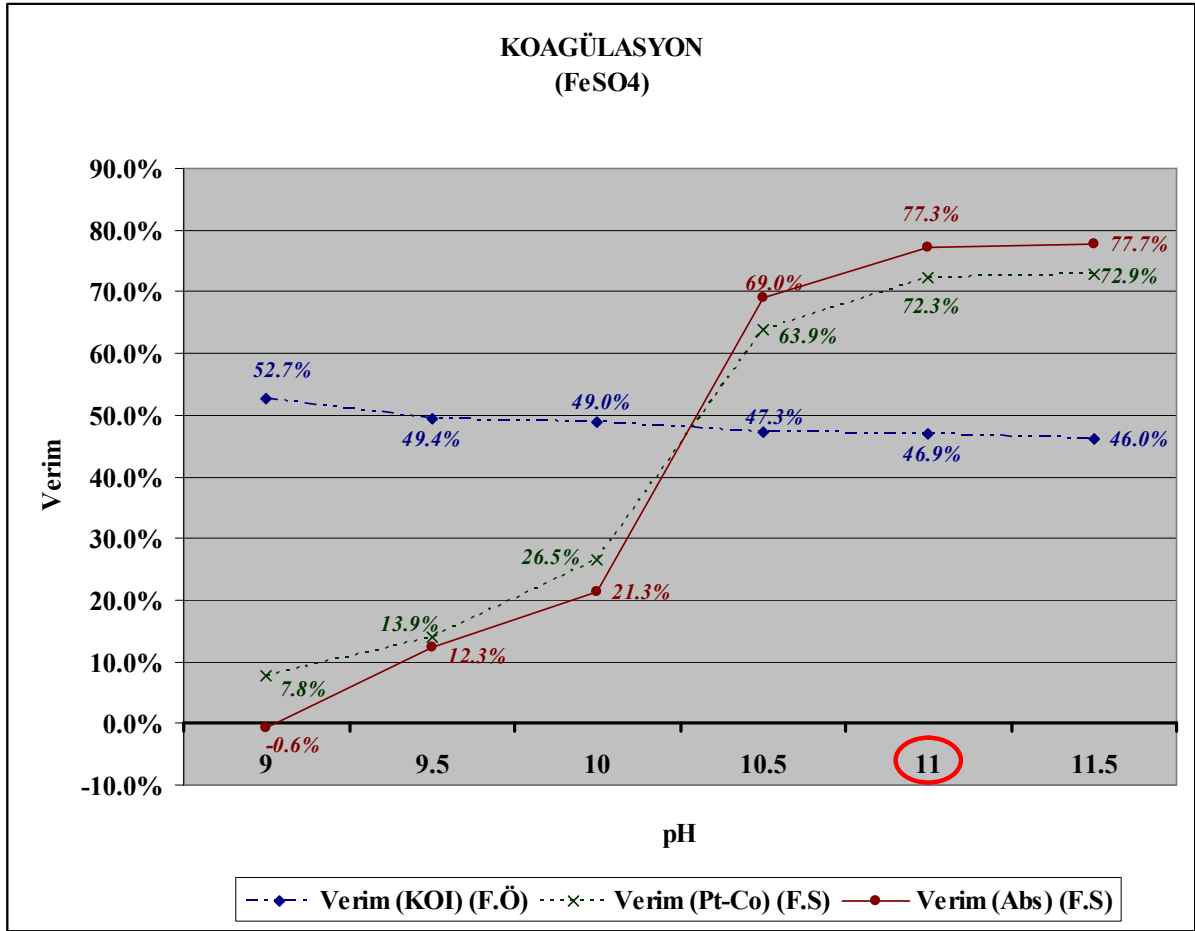
Çizelge 7.13 FeSO₄ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (pH)

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
239	166	0.34975	0.396	0.365	0.344	0.294

Deneyisel Çalışma:

Çizelge 7.14 FeSO₄ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi

pH	9	9.5	10	10.5	11	11.5
KOI (mg/l)	113	121	122	126	127	129
Verim (KOI)	52.7%	49.4%	49.0%	47.3%	46.9%	46.0%
Çıkış pH	6.7	6.94	7.73	8.89	9.69	10.03
Renk (Pt-Co)	153	143	122	60	46	45
Verim (Pt-Co)	7.8%	13.9%	26.5%	63.9%	72.3%	72.9%
Abs. Ort.	0.352	0.307	0.275	0.109	0.080	0.078
Abs. 410 nm	0.497	0.461	0.416	0.167	0.125	0.122
Abs. 445 nm	0.415	0.371	0.345	0.145	0.101	0.099
Abs.525 nm	0.309	0.262	0.214	0.075	0.059	0.060
Abs. 620 nm	0.187	0.133	0.126	0.047	0.033	0.031
Verim (Abs)	-0.6%	12.3%	21.3%	69.0%	77.3%	77.7%



Şekil 7.6 FeSO₄ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi

Bu aşamada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.14 ile Şekil 7.6'da verilmiştir. Şekil ve çizelge incelendiğinde pH'ın 11 olduğu çalışmadaki renk giderim verimi; absorbansa göre % 77,3; Pt-Co'a göre %72,3 olarak, KOI giderim verimi ise % 46,9 olarak bulunmuştur. Her üç parametre beraber değerlendirilerek en uygun pH değerinin 11 olduğu belirlenmiştir.

2. Aşama: Optimum FeSO₄ Konsantrasyonunun Belirlenmesi:

Çalışma ilk aşamada belirlenen optimum pH:11'de farklı FeSO₄ konsantrasyonlarında yapılmıştır.

Giriş Suyu Özellikleri:

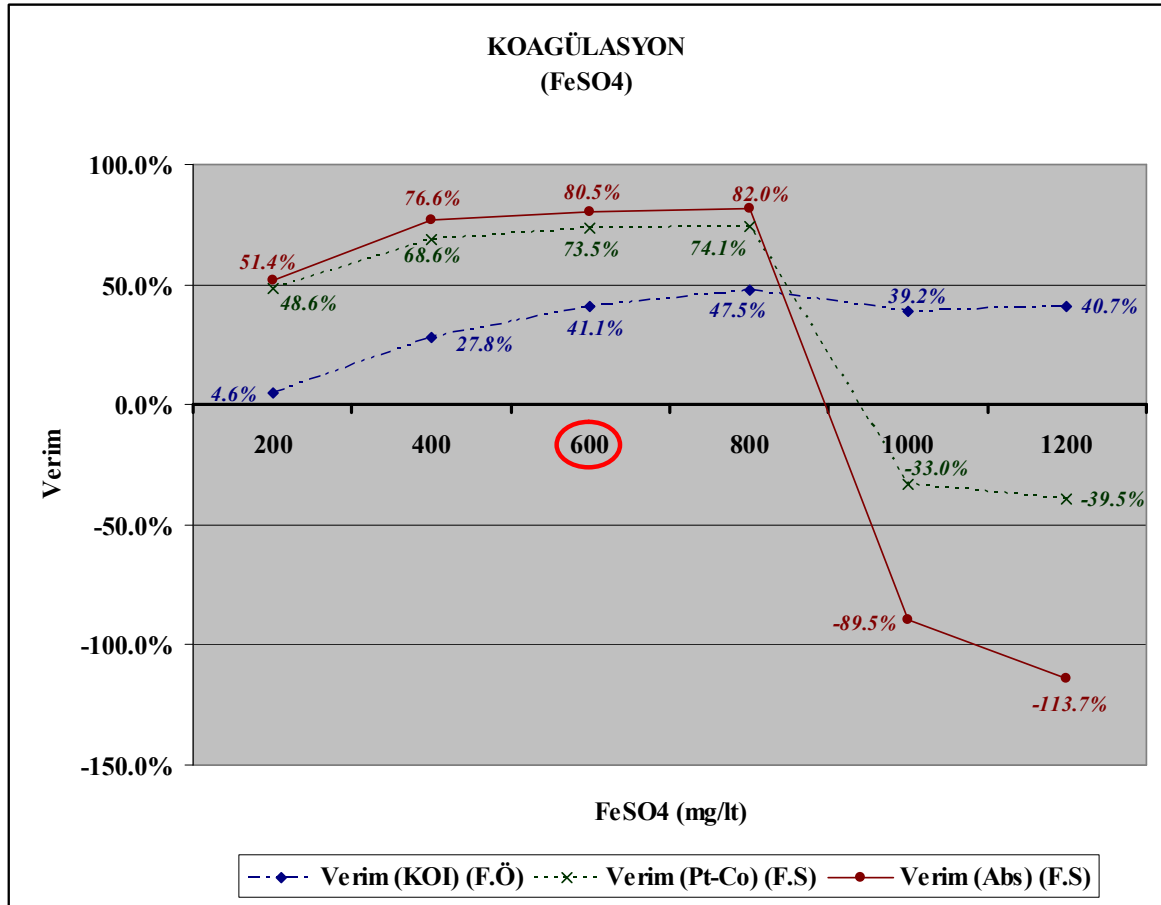
Çizelge 7.15 FeSO₄ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (FeSO₄ konsantrasyonunun etkisi)

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
263	185	0.5245	0.552	0.528	0.581	0.437

Deneysel Çalışma:

Çizelge 7.16 FeSO₄ çöktürme deneyinde FeSO₄ dozunun etkisi

FeSO ₄ (mg/l)	200	400	600	800	1000	1200
KOI (mg/l)	251	190	155	138	160	156
Verim (KOI)	4.6%	27.8%	41.1%	47.5%	39.2%	40.7%
Çıkış pH	9.83	9.53	8.94	7.75	6.72	6.59
Renk (Pt-Co)	95	58	49	48	246	258
Verim (Pt-Co)	48.6%	68.6%	73.5%	74.1%	-33.0%	-39.5%
Abs.Ort.	0.255	0.123	0.103	0.095	0.994	1.121
Abs.410 nm	0.330	0.181	0.160	0.145	1.270	1.369
Abs. 445 nm	0.304	0.161	0.147	0.131	1.212	1.335
Abs. 525 nm	0.234	0.094	0.065	0.060	0.891	1.035
Abs. 620 nm	0.151	0.055	0.038	0.042	0.602	0.744
Verim (Abs)	51.4%	76.6%	80.5%	82.0%	-89.5%	-113.7%



Şekil 7.7 FeSO₄ çöktürme deneyinde FeSO₄ dozunun etkisi

Bu aşamada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.16 ile Şekil 7.7’de verilmiştir. Şekil ve çizelge incelendiğinde FeSO₄ konsantrasyonunun 600 mg/l olduğu çalışmadaki renk giderim verimi; absorbansa göre % 82; Pt-Co’a göre %74,1 olarak, KOI giderim verimi ise % 47,5 olarak bulunmuştur. Her üç parametre beraber değerlendirilerek en uygun FeSO₄ dozunun 600 mg/l olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan 2 aşamalı çalışma sonunda incelenen atıksu için en uygun proses şartları; pH:11 ve FeSO₄ : 600 mg/l olarak tespit edilmiştir.

7.3.3.Al₂(SO₄)₃ çöktürmesi

1. Aşama: Optimum pH’ın belirlenmesi:

Çalışma sabit Al₂(SO₄)₃ (400 mg/l) konsantrasyonunda farklı pH’larda yapılmıştır.

Giriş Suyu Özellikleri:

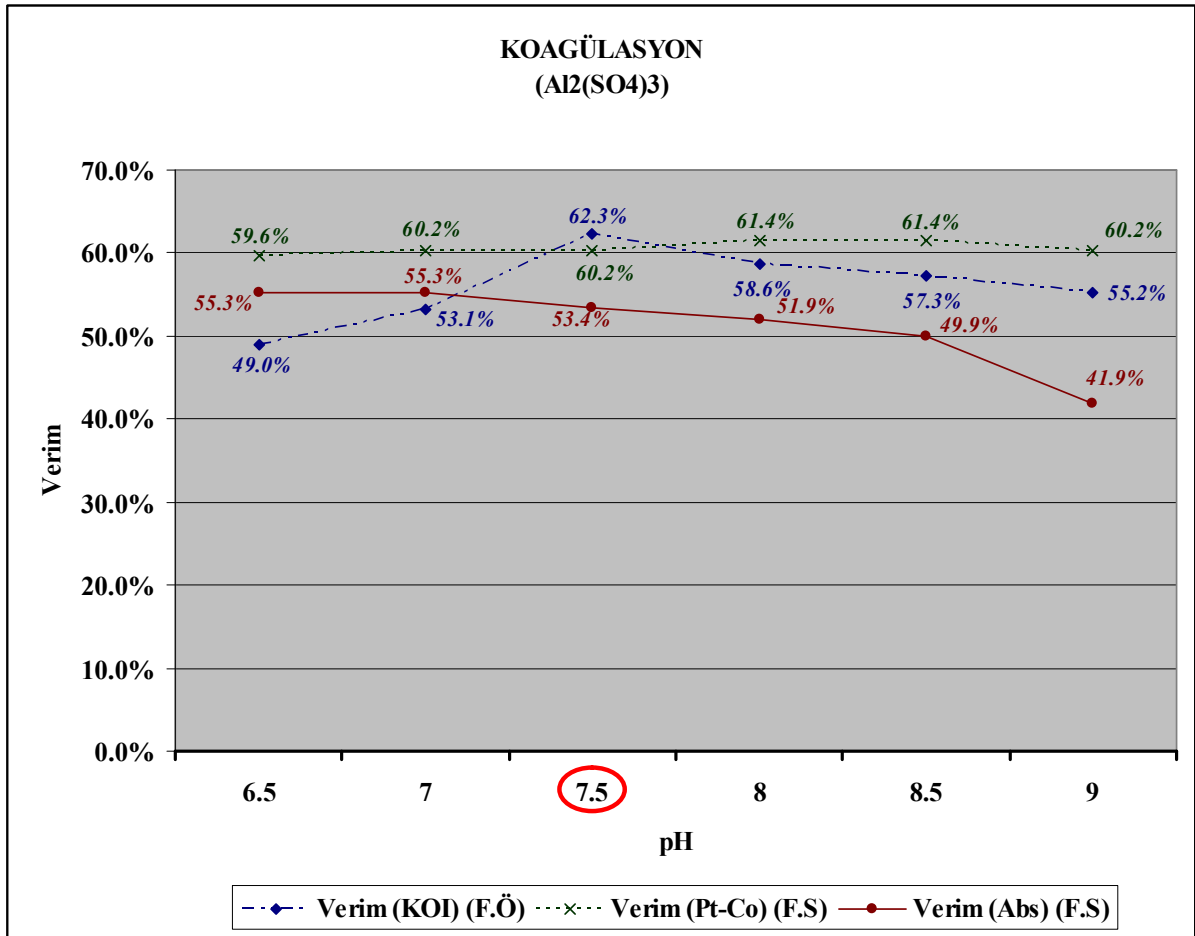
Çizelge 7.17 Al₂(SO₄)₃ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri (pH’in etkisi)

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
239	296	0.34975	0.396	0.365	0.344	0.294

Deneysel Çalışma:

Çizelge 7.18 $Al_2(SO_4)_3$ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi

pH	6.5	7	7.5	8	8.5	9
KOI (mg/lt)	122	112	90	99	102	107
Verim (KOI)	49.0%	53.1%	62.3%	58.6%	57.3%	55.2%
Çıkış pH	4.32	4.49	4.61	4.87	5.32	6.73
Renk (Pt-Co)	67	66	66	64	64	66
Verim (Pt-Co)	59.6%	60.2%	60.2%	61.4%	61.4%	60.2%
Abs. Ort.	0.157	0.157	0.163	0.168	0.175	0.203
Abs. 410 nm	0.201	0.201	0.207	0.213	0.218	0.243
Abs. 445 nm	0.186	0.182	0.193	0.202	0.209	0.225
Abs. 525 nm	0.147	0.152	0.158	0.161	0.171	0.207
Abs. 620 nm	0.092	0.091	0.094	0.097	0.103	0.138
Verim (Abs)	55.3%	55.3%	53.4%	51.9%	49.9%	41.9%



Şekil 7.8 $Al_2(SO_4)_3$ çöktürme deneyinde pH'ın etkisi

Bu aşamada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.18 ile Şekil 7.8’de verilmiştir. Şekil ve çizelge incelendiğinde pH’ın 7,5 olduğu çalışmadaki renk giderim verimi; absorbansa göre % 53,4; Pt-Co’a göre %60,2 olarak, KOI giderim verimi ise % 62,3 olarak bulunmuştur. Her üç parametre beraber değerlendirilerek en uygun pH’ın 7,5 olduğu tespit edilmiştir.

2. Aşama: Optimum $Al_2(SO_4)_3$ Konsantrasyonunun Belirlenmesi:

Çalışma ilk aşamada belirlenen optimum pH:7,5’da farklı $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonlarında yapılmıştır.

Giriş Suyu Özellikleri:

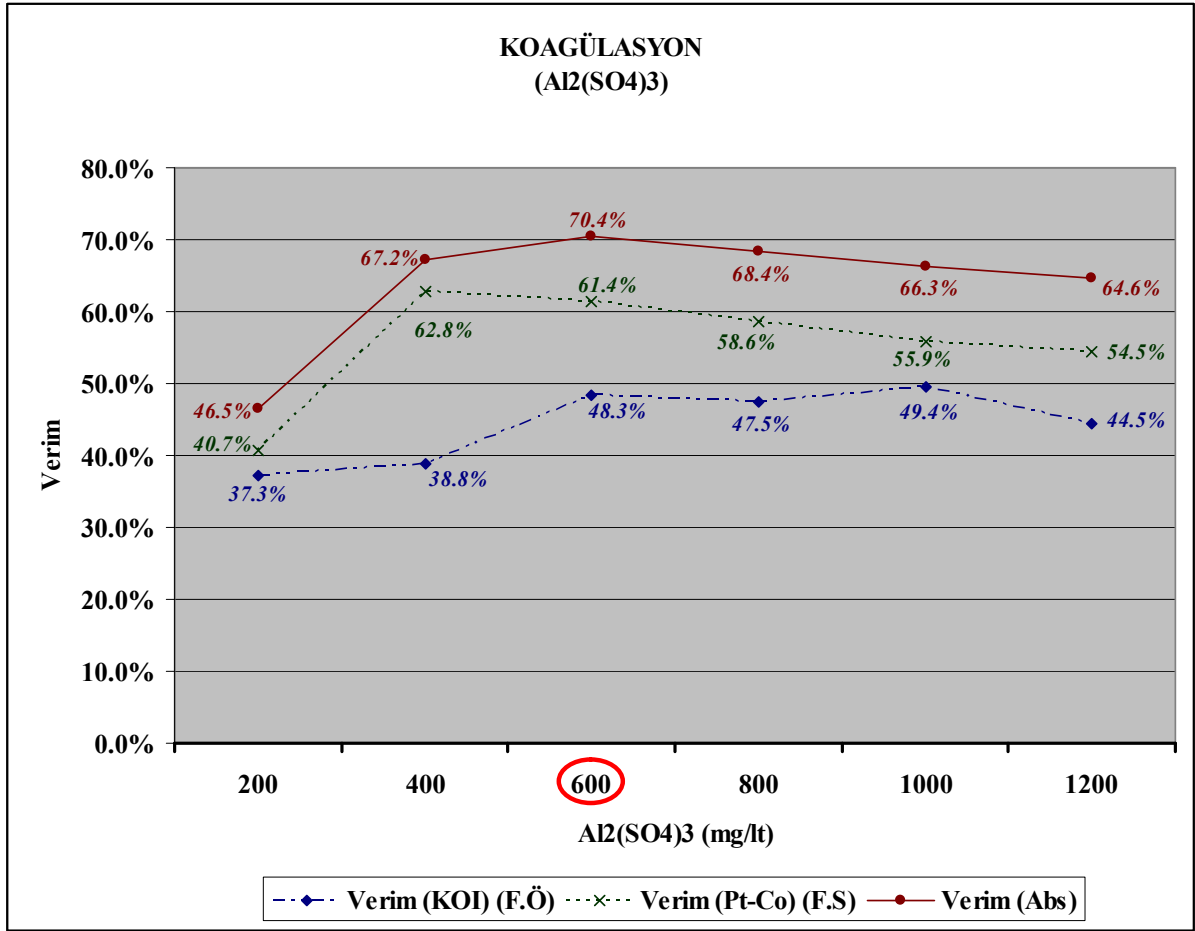
Çizelge 7.19 $Al_2(SO_4)_3$ çöktürme deneyinde kullanılan atık suyun özellikleri ($Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonunun etkisi)

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
263	145	0.5245	0.552	0.528	0.581	0.437

Deneysel Çalışma:

Çizelge 7.20 $Al_2(SO_4)_3$ çöktürme deneyinde $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonunun etkisi

$Al_2(SO_4)_3$ (mg/l)	200	400	600	800	1000	1200
KOI (mg/l)	165	161	136	138	133	146
Verim (KOI)	37.3%	38.8%	48.3%	47.5%	49.4%	44.5%
Çıkış pH	6.92	5.32	4.21	4.06	3.98	3.93
Renk (Pt-Co)	86	54	56	60	64	66
Verim (Pt-Co)	40.7%	62.8%	61.4%	58.6%	55.9%	54.5%
Abs. Ort.	0.281	0.172	0.155	0.166	0.177	0.186
Abs. 410 nm	0.316	0.213	0.199	0.212	0.225	0.235
Abs. 445 nm	0.300	0.206	0.190	0.200	0.211	0.221
Abs. 525 nm	0.293	0.168	0.144	0.154	0.164	0.172
Abs. 620 nm	0.213	0.101	0.087	0.097	0.106	0.115
Verim (Abs)	46.5%	67.2%	70.4%	68.4%	66.3%	64.6%



Şekil 7.9 Al₂(SO₄)₃ çöktürme deneyinde Al₂(SO₄)₃ konsantrasyonunun etkisi

Bu aşamada elde edilen sonuçlar Çizelge 7.20 ile Şekil 7.9'da verilmiştir. Şekil ve çizelge incelendiğinde Al₂(SO₄)₃ konsantrasyonunun 600 mg/Lt olduğu çalışmadaki renk giderim verimi; absorbansa göre % 70,4; Pt-Co'a göre %61,4 olarak, KOI giderim verimi ise % 48,3 olarak bulunmuştur. Her üç parametre beraber değerlendirilerek en uygun Al₂(SO₄)₃ dozunun 600 mg/Lt olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan 2 aşamalı çalışma sonunda incelenen atıksu için en uygun proses şartları; pH:7,5 ve Al₂(SO₄)₃ : 600 mg/L olarak tespit edilmiştir.

7.4. Biyoloji Yöntem ve Adsorbsiyon

Kullanılan Aktif Çamur:

Çalışmalarda kullanılan aktif çamur ardışık kesikli reaktör prensibine göre çalışan arıtma tesisinin havalandırma havuzundan alınmıştır. Çamurun AKM'si 7410 mg/lt, UAKM'si ise 6910 mg/lt'dir. Çalışma süresinde F/M : 0,5 olacak şekilde günlük olarak atıksu beslemesi yapılmıştır.

7.4.1. Biyolojik yöntem

Deneyle 2000 ml'lik 3 er adet hava beslemeli cam reaktörden oluşan 2 set deney düzeneğinde yapılmıştır.

- İlk aşamada her bir reaktöre eşit miktarda aktif çamur konulmuş ve sistem stabil duruma gelene kadar atık su beslenerek çalışma devam ettirilmiştir.
- Sistem stabiliteye ulaştıktan sonra farklı çamur yaşlarında sistem çalıştırılmaya devam edilmiş ve bu şekilde aktif çamur sisteminin renk giderim ve KOI giderim verimleri araştırılmıştır.
- Sonraki aşamada reaktörlere bir alüminyum üretim tesisinden alınan alüminyum çamuru, granüler aktif karbon ve poli alüminyum klorür isimli kimyasal maddeler adsorban olarak ilave edilmiştir.
- Kapdan ve Kargı (1998) tarafından yapılan çalışma dikkate alınarak ilave edilecek adsorban madde miktarı 1 gr/lt olarak belirlenmiştir. Daha sonra adsorban madde miktarının artırılması ile elde edilecek verim artışını görebilmek için 1,5 gr/lt adsorban ilavesi ile de bir çalışma yapılmıştır.
- Sistemden günlük olarak numuneler alınarak KOI ve renk ölçümleri yapılmıştır.
- İçerisinde aktif çamur bulunan reaktörler farklı çamur yaşlarında çalıştırılarak renk ve KOI giderim verimleri değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışma:

Çizelge 7.21 Biyolojik arıtma deneyine ait veriler

Biyolojik										
Çamur Yaşı	Giriş KOI	Çıkış KOI	Verim KOI	Giriş Pt-Co	Çıkış Pt-Co	Verim Pt-Co	Giriş Abs	Çıkış Abs	Verim Abs	AKM mg/lt
θc : 15 g	663	265	60%	188	169	10%	0.375	0.328	13%	740
θc : 20 g	663	215	68%	188	164	13%	0.375	0.312	17%	770
θc : 25 g	663	235	65%	188	167	11%	0.375	0.322	14%	800

Yapılan çalışma sonunda en yüksek verim çamur yaşı 20 gün (θc : 20 g) olduğu reaktörde elde edilmiştir. Bu şartlarda renk giderim verimi; absorbansa göre % 17; Pt-Co'a göre % 13 olarak, KOI giderim verimi ise % 68 olarak bulunmuştur.

7.4.2. Biyolojik + Alüminyum çamuru

Bu çalışmada içerisinde aktif çamur bulunan sistemlere bir alüminyum üretim tesisinin arıtma tesisi çıkışından alınan alüminyum çamuru adsorban madde olarak iki farklı konsantrasyonda ilave edilmiştir. Alüminyum çamuru kurutulmuş, havanda dövülmüş ve 0,1 mm elek çaplı elekte elendikten sonra adsorban olarak kullanılmıştır.

Deneysel çalışma:

Çizelge 7.22 1 gr/l Alüminyum çamuru ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler

Biyolojik + Alüminyum Çamuru (1 gr/lt)										
	Giriş KOI	Çıkış KOI	Verim KOI	Giriş Pt-Co	Çıkış Pt-Co	Verim Pt-Co	Giriş Abs	Çıkış Abs	Verim Abs	AKM
θc : 15 g	682	301	56%	293	221	25%	0.695	0.511	26%	1,540
θc : 20 g	682	264	61%	293	199	32%	0.695	0.462	34%	1,570
θc : 25 g	682	292	57%	293	210	28%	0.695	0.491	29%	1,610

Çizelge 7.23 1,5 gr/l Alüminyum çamuru ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler

Biyolojik + Alüminyum Çamuru (1.5 gr/lt)										
	Giriş KOI	Çıkış KOI	Verim KOI	Giriş Pt-Co	Çıkış Pt-Co	Verim Pt-Co	Giriş Abs	Çıkış Abs	Verim Abs	AKM
θc : 15 g	682	327	52%	293	197	33%	0.695	0.495	29%	1,910
θc : 20 g	682	276	60%	293	181	38%	0.695	0.443	36%	1,940
θc : 25 g	682	309	55%	293	184	37%	0.695	0.461	34%	2,010

Bu çalışmada en yüksek verim, çamur yaşının 20 gün olduğu ve 1,5 gr/lt alüminyum çamuru ilave edilen sistemde elde edilmiştir. Bu şartlarda renk giderim verimi; absorbansa göre % 36; Pt-Co'a göre %38 olarak, KOI giderim verimi ise % 60 olarak bulunmuştur.

7.4.3.Biyolojik + Granüler aktif karbon

Bu çalışmada içerisinde aktif çamur bulunan sistemlere granüler aktif karbon adsorban madde olarak iki farklı konsantrasyonda ilave edilmiştir.

Deneysel çalışma:

Çizelge 7.24 1 gr/l Granüler aktif karbon ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler

Biyolojik + Granüler Aktif Karbon (1 gr/lt)										
	Giriş KOI	Çıkış KOI	Verim (KOI)	Giriş Pt-Co	Çıkış Pt-Co	Verim (Pt-Co)	Giriş Abs	Çıkış Abs	Verim (Abs)	AKM
θc : 15 g	682	242	65%	293	155	47%	0.695	0.287	59%	1,790
θc : 20 g	682	152	78%	293	112	62%	0.695	0.215	69%	1,820
θc : 25 g	682	192	72%	293	126	57%	0.695	0.238	66%	1,910

Çizelge 7.25 1,5 gr/l Granüler aktif karbon ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler

Biyolojik + Granüler Aktif Karbon (1.5 gr/lt)										
	Giriş KOI	Çıkış KOI	Verim (KOI)	Giriş Pt-Co	Çıkış Pt-Co	Verim (Pt-Co)	Giriş Abs	Çıkış Abs	Verim (Abs)	AKM
θc : 15 g	682	195	71%	293	88	70%	0.695	0.227	67%	2,120
θc : 20 g	682	118	83%	293	59	80%	0.695	0.146	79%	2,180
θc : 25 g	682	135	80%	293	66	77%	0.695	0.167	76%	2,240

Bu çalışmada en yüksek verim, çamur yaşının 20 gün olduğu ve 1,5 gr/lt aktif karbon ilave edilen sistemde elde edilmiştir. Bu şartlarda renk giderim verimi; absorbansa göre % 79; Pt-Co'a göre %80 olarak, KOI giderim verimi ise % 83 olarak bulunmuştur.

7.4.4.Biyolojik + PAC (Poli alüminyum klorür)

Bu çalışmada içerisinde aktif çamur bulunan sistemlere PAC adsorban madde olarak iki farklı konsantrasyonda ilave edilmiştir.

Deneysel çalışma:

Çizelge 7.26 1 gr/l Poli alüminyum klorür ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler

Biyolojik + PAC (1 gr/l)										
	Giriş KOI	Çıkış KOI	Verim (KOI)	Giriş Pt-Co	Çıkış Pt-Co	Verim (Pt-Co)	Giriş Abs	Çıkış Abs	Verim (Abs)	AKM
θc : 15 g	712	352	51%	288	211	27%	0.734	0.524	29%	1,790
θc : 20 g	712	275	61%	288	182	37%	0.734	0.473	36%	1,820
θc : 25 g	712	285	60%	288	188	35%	0.734	0.488	34%	1,910

Çizelge 7.27 1,5 gr/l Poli alüminyum klorür ilaveli biyolojik arıtma deneyine ait veriler

Biyolojik + PAC (1.5 gr/l)										
	Giriş KOI	Çıkış KOI	Verim (KOI)	Giriş Pt-Co	Çıkış Pt-Co	Verim (Pt-Co)	Giriş Abs	Çıkış Abs	Verim (Abs)	AKM
θc : 15 g	712	284	60%	288	192	33%	0.734	0.533	27%	2,120
θc : 20 g	712	245	66%	288	161	44%	0.734	0.442	40%	2,180
θc : 25 g	712	248	65%	288	167	42%	0.734	0.451	39%	2,240

Bu çalışmada en yüksek verim, çamur yaşının 20 gün olduğu ve 1,5 gr/l PAC ilave edilen sistemde elde edilmiştir. Bu şartlarda renk giderim verimi; absorbansa göre % 79; Pt-Co'a göre %44 olarak, KOI giderim verimi ise % 66 olarak bulunmuştur.

7.5. Ozon Oksidasyonu

Bu çalışma içinde 2 litre atıksu bulunan kapalı bir reaktör içine 1 gr/saat ozon verilerek yapılmıştır. Belli zaman aralıkları ile sistemden numune alınarak renk ve KOI ölçümleri yapılmıştır. Deney toplam 90 dakika süresince devam ettirilmiştir. Deney sonunda kullanılmadan sistemden atılan ozon miktarının belirlenmesi için içinde KI bulunan şişelerdeki çözeltiler sodyum tiyosülfat ile titre edilmiş ve sarfiyat 125 ml bulunmuştur. Bu sarfiyattan ozon miktarı hesaplanmış ve kullanılmadan sistemden atılan ozon miktarı 300 mg olarak tespit edilmiştir.

Giriş Suyu Özellikleri:

Çizelge 7.28 Ozon oksidasyonu deneyinde kullanılan atıksu özellikleri

Giriş KOI	Pt-Co	Abs (Ort)	410 nm	445 nm	525 nm	620 nm
237	388	0.88325	1.088	1.041	0.801	0.603

Deneysel çalışma:

Çizelge 7.29 Ozon oksidasyonu deneyine ait veriler

	5 dk	10 dk	15 dk	20 dk	25 dk	30 dk	45 dk	60 dk	90 dk
Ozon Dozu (gr/saat)	1 gr/saat	1 gr/saat	1 gr/saat	1 gr/saat	1 gr/saat	1 gr/saat	1 gr/saat	1 gr/saat	1 gr/saat
KOI	225	225	239	254	244	238	235	232	233
Pt-Co	198	176	164	136	126	115	101	92	84
Abs (Ort)	0.569	0.509	0.438	0.336	0.274	0.218	0.184	0.154	0.127
410 nm	0.787	0.721	0.651	0.469	0.405	0.352	0.305	0.266	0.225
445 nm	0.715	0.632	0.486	0.381	0.326	0.277	0.241	0.211	0.177
525 nm	0.581	0.499	0.442	0.340	0.256	0.163	0.123	0.088	0.065
620 nm	0.192	0.183	0.172	0.152	0.107	0.081	0.065	0.051	0.040
Kullanılan Ozon (gr/lt)	0.040	0.080	0.120	0.160	0.200	0.240	0.360	0.480	0.600
Verim KOI	5%	5%	-1%	-7%	-3%	0%	1%	2%	2%
Verim Pt-Co	49%	55%	58%	65%	68%	70%	74%	76%	78%
Verim Abs	36%	42%	50%	62%	69%	75%	79%	83%	86%

7.6. İlk Yatırım ve İşletme Maliyetlerinin Değerlendirilmesi

Renk giderim yöntemlerinin maliyetlerinin karşılaştırılması amacı ile yapılan çalışmada aynı atık suya fenton prosesi, kimyasal çöktürme ve ozon oksidasyonu yöntemleri uygulanmış ve işletme maliyeti çıkarılmıştır.

Yöntemlerini ilk yatırım maliyetleri açısından değerlendirecek olursak fenton prosesi ve kimyasal çöktürme proseslerinde karıştırma ve çöktürme tanklarına ihtiyaç olacaktır. Biyolojik yöntemde ise adsorban maddelerin direkt havalandırma tankına ilave edilecek olması nedeni ile herhangi bir ilk yatırım maliyeti olmayacaktır. Ozonlamada ise ozon cihazı, yardımcı ekipmanlar ve ozonun uygulanacağı tank maliyeti ilk yatırım maliyeti olarak karşımıza çıkmaktadır.

İncelenen tekstil tesisinin sahip olduğu teknik altyapı göz önünde bulundurularak ilk yatırım maliyetleri değerlendirildiğinde;

- Tesisin faal bir biyolojik arıtma sistemine sahip olduğu ve adsorbsiyonla arıtım

sisteminin seçilmesi halinde adsorban maddenin direkt havalandırma havuzuna ilave edileceği göz önünde bulundurularak ilk yatırım maliyetinin olmayacağı belirlenmiştir.

- Kimyasal çöktürme ve fenton proseslerinde karıştırma ve dengeleme tanklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Tesiste 700 m³'lük 1 adet ve 100 m³'lük 2 adet betonarme tank boş olarak durmaktadır. Bu tanklar karıştırma ve dengeleme tankı olarak kullanılabilir. Bu nedenle kimyasal oksidasyon ve fenton proseslerinde ilave bir inşaat maliyeti ortaya çıkmayacaktır. Böyle bir sistem kullanılması halinde kullanılmakta olan prefabrik tanklardan bir tanesine yapılacak olan 35.000 Euro'luk bir yatırımla kapasitesinin artırılması ihtiyacı ortaya çıkacaktır. Ek olarak terfi pompası, dozaj pompası, karıştırıcı gibi ekipmanlara ihtiyaç duyulacaktır. Sonuç olarak tankın kapasitesinin büyütülmesi ve diğer masraflar dikkate alındığında maksimum 50.000 Euro'luk bir ilk yatırım maliyeti ortaya çıkmaktadır.

- Ozonlama sistemi için ihtiyaç duyulan birim ozon miktarı ve atıksu debisi kullanılarak yapılan hesaplamada 900 kg/gün ozon ihtiyacının olacağı tespit edilmiştir. Bu miktarda bir ozon üretecek bir sistemin tüm ekipmanları (Hava kompresörü, su tutucu ünitesi, ozon tutma ünitesi vb) ile birlikte yaklaşık 1.250.000 Euro maliyetinin olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 7.30'da her yöntem için elde edilen renk ve KOI verimleri ile ilk yatırım ve işletme maliyetleri verilmiştir.

Çizelge 7.30 Maliyet Değerlendirme Çizelgesi

	Fenton (80H ₂ O ₂ / 75Fe ⁺²)	Fenton (60H ₂ O ₂ / 50Fe ⁺²)	Fenton (80H ₂ O ₂ / 75Fe ⁺²) Atık Asidik Su + Atık Bazik Su	Koagülasyon			Ozon	Biyolojik	Biyolojik + Alüminyum Çamuru	Biyolojik + GAC	Biyolojik + PAC
				FeCl ₃	FeSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃					
Giriş KOI	270	237	292	237	237	237	237	663	682	682	712
Çıkış KOI	55	116	64	90	135	127	235	215	276	152	245
Verim KOI	80%	51%	78%	62%	43%	46%	1%	68%	60%	78%	66%
Giriş Pt-Co	189	298	295	298	298	298	298	188	293	293	288
Çıkış Pt-Co	12	98	14	99	96	127	101	164	181	112	161
Verim Pt-Co	94%	67%	95%	67%	68%	57%	66%	13%	38%	62%	44%
Giriş Abs	0.243	0.883	0.252	0.883	0.883	0.883	0.883	0.375	0.695	0.695	0.734
Çıkış Abs	0.007	0.217	0.008	0.201	0.189	0.241	0.184	0.312	0.443	0.215	0.442
Verim Abs	97%	75%	97%	77%	79%	73%	79%	17%	36%	69%	40%
FeCl ₃ .6H ₂ O				666 mg/lt							
FeSO ₄ .7H ₂ O	399 mg/lt	266 mg/lt	266 mg/lt		1098 mg/lt						
H ₂ O ₂	0.203 ml/lt	0.152 ml/lt	0.152 ml/lt								
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O						1168 mg/lt					
NaOH	0.373 mg/lt	325 mg/lt	1.488 ml/lt	205 mg/lt	118 mg/lt	180 mg/lt					
H ₂ SO ₄	0.202 ml/lt	0.342 ml/lt	1.696 ml/lt	0.023 ml/lt	-	0.046 ml/lt					
Alüminyum Çamuru									75 mg/lt		
GAC										50 mg/lt	
PAC											75 mg/lt
Ozon							0.36 gr/lt				
Birim Maliyet (TL/m ³)	0.53	0.43	0.30 *	0.4	0.63	0.62	1.58	-	- *	0.98	0.38
İlk Yatırım Maliyeti	50.000 Euro	50.000 Euro	50.000 Euro	50.000 Euro	50.000 Euro	50.000 Euro	1.250.000 Euro	-	-	-	-

* Alüminyum tesisinden atık olarak çıkan alüminyum çamuru, atık asidik su ve atık bazik su için belirlenmiş bir fiyat olmadığı için bu malzemelerin maliyetleri hesaplamaya dahil edilmemiştir.

8.TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada tekstil terbiyesi alanında faaliyet göstermekte olan bir tesise ait atık suya renk giderimi yöntemleri uygulanmıştır. Çalışma esnasında hem renk giderim verimleri hem de KOI giderim verimleri değerlendirilmiştir. Ayrıca Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin Kontrolü Yönetmeliği'ne eklenmesi düşünülen renk parametresi (Nisan 2010 Tarihli taslak yönetmelikte limit 110 Pt-Co olarak belirtilmektedir) göz önünde bulundurularak incelenen tesis atık suyunun ilgili renk kriterini hangi koşullarda sağlayabileceği tespit edilerek yaklaşık ilk yatırım ve işletme maliyetleri çıkarılmıştır.

Çizelge 8.1 Uygulanan yöntemlerin renk giderim verimlerinin karşılaştırması

	Fenton	Fenton (Atık Asidik Su + Atık Bazık Su)	FeCl ₃ Çöktürmesi	FeSO ₄ Çöktürmesi	Al ₂ (SO ₄) ₃ Çöktürmesi	Ozon	Biyolojik	Biyolojik + Alüminyum Çamuru	Biyolojik + GAC	Biyolojik + PAC
Verim (KOI) (%)	80	78	40	48	48	1	68	61	83	66
Verim (Pt-Co) (%)	94	95	53	74	61	66	13	38	80	44
Verim (Abs) (%)	97	97	61	82	70	79	17	36	79	40

Fenton prosesi hem renk hem de KOI giderim verimleri açısından en iyi sonuçların alındığı çalışma olmuştur. Ancak prosenin uygulanması esnasında çok sayıda kimyasal kullanılması, iki defa pH dengeleme ihtiyacının olması yöntemin dezavantajları arasındadır.

Fenton prosesi ile yapılan diğer bir çalışmada pH ayarlaması için sülfürik asit ve sodyum hidroksit yerine bir alüminyum üretim tesisinden çıkan atık asidik ve bazık sular kullanılmıştır. Bu çalışmada asidik su ve bazık su kullanılması halinde verimde bir düşüş olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum atığın atık ile giderimi ve sistemin maliyetini düşürebilecek olmasından dolayı önemlidir.

Literatür incelendiğinde fenton prosesi uygulanarak yapılan bir çalışmada % 92 renk giderimi sağlanmıştır (Z.Gönder, H.barlas 2005). Diğer bir çalışmada ise %97 renk giderim

verimi, %82 KOI giderim verimi elde edilmiştir (C. Demirci 2007). Bir başka çalışmada ise %85-96 arasında değişen renk giderim verimleri elde edilmiştir (Ö.Hanay, Halil Hasar 2007). Çizelge 8.1'deki fenton prosesine ilişkin veriler daha önce yapılmış çalışmalar ile karşılaştırıldığında paralellik gösterdiği görülmektedir.

Kimyasal çöktürme deneylerinde verim; fenton oksidasyon prosesinde elde edilen verime göre düşük olmasına rağmen alüminyum sülfat çöktürmesi hariç 110 Pt-Co değerini sağlayabilecek seviyededir.

Biyolojik arıtma sistemleri işletme kolaylığı ve maliyet açısından en uygun yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyolojik arıtma sistemi ile yapılan çalışmada KOI giderim verimi yüksek olmasına rağmen aynı durumun renk giderimi için söz konusu olmadığı deneysel sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Biyolojik sisteme adsorban madde ilavesi ile yapılan çalışmalarda ise renk giderim veriminin biyolojik sisteme göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak sadece granüler aktif karbon ilavesi ile yapılan çalışmada 110 Pt-Co değeri elde edilebilmiştir. Ancak aktif karbonun yüksek fiyatı nedeni ile sistemin uygulanabilirliği pek mümkün değildir. Alüminyum çamuru ve poli alüminyum klorür ilave edilen biyolojik sistemlerde renk giderim verimi artmakta fakat 110 Pt-Co değeri sağlanamamaktadır. Adsorbsiyonlu sistemlerde sisteme eklenen adsorban madde miktarı arttıkça renk giderim veriminin arttığı pH'ın ise düştüğü görülmüştür. Ancak yapılan çalışmalardaki pH'daki düşüş deşarj kriterlerine uygun olduğu için maliyeti etkilememiştir. Yüksek miktarlarda adsorban ilavesi ile renk kriteri sağlanabilmektedir. Ancak adsorban miktarının artması ile birlikte işletme maliyeti artacağından yöntemin uygulanabilirliği azaltmaktadır.

Biyolojik sistemlerin maliyet açısından son derece düşük maliyetli sistemler olması ve tekstil sektöründe faaliyet gösteren tesislerin çok büyük bir kısmında biyolojik arıtma sistemleri kullanılması nedeni ile bu sistemler üzerinde yapılacak işlemlerin sonraki aşamada yapılacak kimyasal arıtmanın maliyetini düşüreceği açıktır. Biyolojik sistemlere ilave edilecek adsorban maddeler sistemin çalışmasını zorlaştırmadan verimin yükseltilmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada adsorban madde olarak kullanılan granüler aktif karbonun maliyetinin yüksek olması nedeni ile uygulanabilirliği düşüktür. Alüminyum tesislerinden çıkan atık alüminyum çamurunun kullanıldığı biyolojik sistem çalışmasında renk giderim veriminin %13'den %32-38 aralığına çıkmış olması önemlidir. Burada kullanılan alüminyum çamurunun bir tesisten çıkan

atık olması nedeni ile düşük bir masraf ile hem verimi artırıyor olması hem de atığı atık ile giderme açısından son derece önemlidir. Ancak buradaki KOI verimindeki %68'den %60-61'e düşüşünün de gözden kaçırılmaması gerekir.

Ozonlama ile renk gideriminde atıksuya 0,36 gr/l ozon verilmesi ile 110 Pt-Co değeri sağlanmıştır. Ancak ozonlama sisteminde diğer yöntemlerden farklı olarak KOI giderimi sağlanamamıştır. Bu çalışmada temel amacı renk giderim yöntemlerinin değerlendirilmesidir. Ancak suyun renginin giderilmesinden sonra geri kazanımı da düşünülecekse KOI giderim verimi de önem kazanacaktır. Yöntemler değerlendirilirken bu husus da göz ardı edilmemelidir. Gerek 1.250.000 Euroluk yüksek ilk yatırım maliyeti gerekse yüksek işletme maliyetleri dikkate alınarak ozonlama sisteminin incelenen tesisin atık suyu için uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

İlk yatırım maliyetleri, işletme maliyetleri, renk ve KOI giderim verimleri dikkate alınarak incelenen tekstil tesisi için en uygun arıtma yönteminin fenton oksidasyonu veya $FeCl_3$ ile koagülasyon yöntemleri olduğu değerlendirilmiştir. Bu yöntemlerden fenton oksidasyonu prosesinde prosesin yapısı gereği düşük pH'lara inilmesi ve daha sonra tekrar yüksek pH'lara çıkılması gerekmektedir. Aynı renk giderim verimleri elde edilebilecek şekilde uygulanan fenton prosesi ile $FeCl_3$ koagülasyon prosesi arasında gerek ilk yatırım gerekse işletme maliyetleri açısından önemli bir fark tespit edilmemiştir. Uygulama şartlarının fenton prosesine göre daha kolay olmasından dolayı ve tesiste renk giderimi için uygulanabilecek en uygun yöntemin $FeCl_3$ ile koagülasyon yöntemi olduğu kanaatine ulaşılmıştır. Bu değerlendirme Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından belirlenecek olan renk limitinin taslak yönetmelikte belirtilmiş olan 110 Pt-Co olacağı kabul edilerek ve bu kriteri sağlayacak proses şartları için hesaplanan maliyetler dikkate alınarak yapılmıştır. $FeCl_3$ ile yapılan koagülasyon çalışmalarında elde edilen en iyi çıkış değerinin 99 Pt-Co, fenton oksidasyonunda elde edilen en iyi çıkış değerinin ise 12 Pt-Co olduğuna dikkat edilmelidir. 99 Pt-Co değerinden daha düşük bir sınır değer belirlenmesi halinde en iyi yöntem fenton oksidasyonu yöntemi olacaktır.

9.KAYNAKLAR

- Acuner, Dilek (2002). Algal Treatment of Textile Dye-house Wastewater by Algae, WEFTEC 2002, 28 September- 2 October 2002, Illinois, USA
- Akyol A, Sözbir M, Can T, Bayramođlu M, Kobyay M (2008). Endüstriyel Atık suların Arıtılması İçin Elektrokimyasal Reaktör Geliştirilmesi, Journal of Hazardous Materials, 154(2008) 787-794.
- Alkan U, Kocaer O (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atık sularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 2002
- Anış P, Eren H (2006). Tekstil Boyama Atık Sularının Ozonlama İle Renk Giderimi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 11, Sayı 1, 2006
- Anış P, Eren H, Kurcan P (2007). Boyarmadde Hidrolizinin Reaktif Boyama Atık Sularının Ozonlama İle Renk Giderimine Etkilerinin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 12, Sayı 2, 2007
- Arıcı Y. (2000). Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Armağan B, Turan M, Çelik M (2003) Modifiye Sepiyolit Ve Zeolitin Tekstil Endüstrisi Atık sularında Adsorbant Olarak Kullanılması: Karşılaştırmalı Değerlendirme, İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s.25 – 31, İstanbul
- Armağan B, Turan M, Özdemir O, Çelik M (2004). Color Removal of Reactive Dyes from Water by Clinoptilolite, Journal of Environmental Science and Health, Part A, Volume 39, Issue 5 December 2004 , pages 1251 - 1261
- Arslan I, Balcioglu A (2000). Effect of Common Reactive Dye Auxiliaries on the Ozonation of Dyehouse Effluents Containing Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Ring, Desalination, 130, 61-71 (2000).
- Arslan I, Gurses F (2004) Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 165(1-3),165-175 (2004).
- Aspland J (1993). Chapter 13: Dyeing Blends: Polyester/Cellulose, Textile Chemist and Colorist, 25(8), 21-26.
- Baban, A., A. Yediler, D. Lienert, N. Kemerder, A. Kettrup (2003). Ozonation Of High Strength Segregated Effluents From A Woollen Textile Dyeing And Finishing Plant. Dyes Pigments, 58:93-98.

- Balcioglu İ, Alaton İ, Sacan M (2001). Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes, *Environmental Technology*, Volume 22, Issue 7 July 2001 , pages 813 - 822
- Barlas H (1999). Endüstriyel Atık sular İçin Renk Parametresi Önerisi, Türkiye' De Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu, 14-15 Ekim Gebze Yte., 576-585.
- Barlas H, Gönder B (2005). Fenton Prosesi İle Renkli Atık sulardan Renk Ve KOI Giderimi
- Başer İ, İnanıcı M (1990). Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, I.Baskı, İstanbul, 217s
- Başıbüyük M (1998). Biological Treatment Of A Simulated Textile Wastewater
- Birgül A, Solmaz S (2007). Tekstil Endüstrisi Atık suları Üzerinde İleri Oksidasyon Ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOI Ve Renk Gideriminin Araştırılması
- Bozok N (2005). Vinilsülfon Ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi Ve Metal Kompleksleri, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, ANP129, 2005
- Çapar G, Yetiş Ü, Yılmaz L (2004). Halı Boyama Atık sularının Membran Prosesleri İle Arıtımı, SKKD Cilt 14 Sayı 2 sh. 9-15, 2004
- Çatalkaya E, Bali U, Şengül F (2003). Photochemical degradation and mineralization of phenol : A comparative study. SKKD, Cilt 14, Sayı 3
- Dokuzoğlu Z, Alkan U, Yentürk A (2008). Reaktif Boyar Madde İçeren Tekstil Atık sularının İleri Oksidasyonu, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 13, Sayı 2, 2008
- Duran M, Speece R, Demirer G, Zhang H, DiStefano T (1997). The role of process configuration in the performance of anaerobic systems, *Water Science and Technology*, Volume 36, Number 6, 1997 , pp. 539-547(9)
- Gökkuş Ö (2006). Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atık sularında Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı
- Grau P. (1992). Textile İndustry Wastewater Treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 24, 97-103.
- Hanay Ö, Hasar H (2007). Fenton Oksidasyon Prosesi İle Tekstil Endüstrisi Atık suyunda Renk Giderimi, *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi* 19 (4), 505-509, 2007
- Kang S ve Chang H (1997). Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent, *Wat. Sci. Tech.*, 36 (12), 215-222
- Kapdaslı I, Tünay O, Artan R ve Orhon D (1995). Acrylic Dyeing Wastewaters Characterization and Treatability., In proceedings of 3 rd International Conference Appropriate Waste Management Technology for Developing Countries, pp. 239-248 Nagpur, India.

- Kaptan D (2002). Tekstil Endüstrisi Atıksularında Toksikite Giderilmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, İstanbul, 101 s.
- Kapdan İ, Kargı F (2000) Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtma ile Giderimi Turk J Engin Environ Sci 24
- Kırdar E (1995). Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 116 s.
- Koyuncu İ (2009). Endüstriyel Atık su Yönetimi Ve Endüstriyel Atık su Arıtımı. Çevre Ve Orman Bakanlığı, Çevre Görevlisi Eğitimi Ders Notları
- Kim T, Park C, Yang J and Kim S (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals bychemical coagulation and Fenton oxidation, Journal of Hazardous Materials, B112, pp. 95-103.
- Kitiş M, Yiğit N, Köseoğlu H, Bekaroğlu Ş (2009). Su Ve Atık su Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri
- Kocaer F, Alkan U (2002). Boyar madde içeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludag Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, Bursa.
- Kuo W (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, Wat. Res., 26, 881-886.
- Kusvuran E, Gülnaz O, Irmak S, Atanur M, Yavuz and Ertabur O (2004). Comparison of Several Advanced Oxidation Processes for the Decolorization of Reactive Red 120 Azo Dye in Aqueous Solution, Journal of Hazardous Materials, B 109, pp. 85-93.
- Lin S, Lo C (1997). Fenton Process for Treatment Desizing Wastewater, Water Research, 31 (8), pp.2050 – 2056.
- Meriç S, Kaptan D. and Olmez T (2004). Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process, Chemosphere,54, pp. 435-441.
- Ölmez T (1999) Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon İle Renk Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 103s.
- Özcan Y, Ulusoy E (1984).Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, Fatih Yayınevi, İstanbul, 598 s
- Oğuz E, Keskinler B, Çelik Z (2005). Ozonation Of Aqueous Bomaplex Red Cr-L Dye İn A Semi-Batch Reactor. Dyes And Pigments, 64:101-108.Pala A (1998). Tekstil Atık sularının İstatistiksel Karakterizasyonu Ve Kaynakta Renk Giderim Çalışmaları
- O'Neill C, Hawkws F, Hawkws D, Esteves S and Wilcox S (2000). Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containinig Varied Ratios of Starch and Azo Dye, Water Research 34(8), pp. 2355-2361.
- Pagga U, Brown D (1986). The Degredation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Tests, Chemosphere, 15(4), pp. 479-491.

- Paillard H, Brunet R and Dore M (1988). Optimal Conditions for Applying an Ozone-Hydrogen Peroxide Oxidizing System, *Water Research*, 22(1), pp. 91-103.
- Park T, Lee K, Jung E and Kim C (1999). Removal of Refractory Organics and Color in Pigment Wastewater with Fenton Oxidation, *Water Science Technology*, 39, pp. 189-192
- Porter J, Snider E. (1976). Long-Term Biodegradability of Textile Chemicals, *J. Water Pollution Control Federation*, 48, pp
- Rice R (1997). Application of Ozone for Industrial Wastewater Treatment- A Review *Ozone Science Engineering*, 18, pp. 477-515
- Robinson T, McMullan G, Marchant R and Nigam P (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, pp. 247-255.
- Rozada F, Calvo L, Garcia A, Martin-Villacorta J, Otero M (2002). Dye Adsorption by Sewage Sludge-Based Activated Carbons in Batch and Fixed-Bed Systems, *Bioresource Technology*, 87, pp. 221-230.
- Sarıkaya Y, Ceylan H, Bozdogan (1989). Asitle Aktivasyonun Bir Bentonitin Gözenekli Yapısına Etkisi, IV. Ulusal Kil Sempozyumu, s. 203-211, Sivas.
- Sevimli M (2000). Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Ozonlama İle Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi, *Ozone: Science and Engineering*, Cilt 27, No 1, 37-43, 2005.
- Shu, H, Huang, C (1995). Ultraviolet Enhanced Oxidation for Colour Removal of Azo Dye Wastewater. *American Dyestuff Reporter*, 1995, pp. 30-34.
- Slokar Y, Majcen-Le Marechal A, Taufer T (1996). Influence of Dye-Bath Composition on the Decoloration Process., A Poster Presented at "Colorchem 96" Spindleruv mlyn.
- Solozenko E, Soboleva N and Goncharuk V (1995). Decolorization of Azodye Solutions by Fenton Reagent, *Water Research*, 29(9), pp. 2206-2210.
- Soyhan B (1998). Tekstil Boyama Atıksularının Arıtılabilirliği, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, İstanbul.
- Sponza D, Isik M.ve Atalay H (2000). Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği İTÜ 7. Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s. 19-34, İstanbul.
- Szpyrkowicz, Juzzolino C and Kaul S (2001). A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Water Research*, 35, pp. 2129-2136
- Turabik M, Kumbur H (2002). Sulu Çözeltilerinden Bazı Azo Boyaların Bentonit Kili Kullanımı ile Giderilmesi, 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s. 391-400, İstanbul.

- Tünay O (1996). Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Süreçler İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Basımevi, İstanbul.
- Tünay O (2002). Kimyasal Oksidasyon Yöntemlerinin Atıksu Arıtımında Kullanımı, 8.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, s. 11-22, İstanbul.
- Türkman A (2007). Endüstri Atık sularının Arıtılmasında İleri Arıtma Teknikleri
- Üstün G (2003). Bursa Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Sularının Geri Kazanılabilirliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Walker M, Weatherley R (1997). Adsorbtion of Acid Dyes On to Granular Activated Carbon in Fixed Beds, Water Resource, 31, pp. 2093-2101.
- Walling C and Kato S (1971). The oxidation of alcohols by Fenton's Reagent: the effect of copper ion, J. American Chem. Soc., 93, 4275 – 4281.
- Water Quality Association Ozone Task Force (1997)
- Wu J, Wang T (2001). Ozonation Of Aqueous Azo Dye İn A Semi-Batch Reactor. Water Research, 35(4):1093-1099.

ÖZGEÇMİŞ

Murat Çalışır, 1976 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da çeşitli okullarda tamamladı. 1994 yılında girdiği İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bir yıl süreli yabancı dil hazırlık ve 4 yıl süreli lisans eğitimi sonrasında 1999 yılında mezun oldu. 1999-2001 yılları arasında askerlik hizmetini yerine getirdi. 2001 yılında Çorlu'da Akerler Tekstil Tic.San.Ltd.Şti.'nde çalışmaya başladı. Halen aynı firmada kalite, çevre ve iş güvenliğinden sorumlu olarak Kalite Müdürü ünvanı ile çalışmaktadır.

Sahip olduğu sertifika ve uzmanlıklar; İş Güvenliği Uzmanlığı Sertifikası (2006), ISO 9001 Kalite Yönetim Sistemi Baş Tetkikçi sertifikası (2006), ISO 14001 Çevre Yönetim Sistemi Baş Tetkikçi Sertifikası (2008), Çevre Görevlisi Belgesi (2010).

Evli ve 2 çocuk babasıdır.