

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAR MADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON  
İŞLEMİYLE BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİNİN ARTIRILMASI

ZEKİYE DOKUZOĞLU

PROF.DR. UFUK ALKAN  
(DANIŞMAN)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

BURSA – 2008

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAR MADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON  
İŞLEMİYLE BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİNİN ARTIRILMASI

Zekiye DOKUZOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 26/09/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ufuk ALKAN      Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA      Prof. Dr. Ali BAYRAM

(Danışman)

## ÖZET

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin, ileri oksidasyon teknikleri kullanılarak artırılması amaçlanmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış reaktif boyar madde içeren atıksu, UV bazlı ileri oksidasyon tekniklerinden UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonuna tabi tutularak, laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör (AKR) sistemlerinden alınan aktif çamur ve respirometrik yöntem kullanılarak biyolojik arıtılabilirliğindeki artış belirleme çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmada kullanılmak üzere Remazol Black B adıyla piyasada bulunan Reaktif Black 5 (RB5) boyar maddesi seçilmiştir. Üç farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu (250, 500 ve 1000 mg/l) ve üç farklı oksidasyon süresi için (15, 30 ve 60 dakika) RB5 çözeltisi UV ışığına maruz bırakılmıştır. Hem aklime hem de aklime olmayan mikroorganizma kültürleri kullanılarak okside olmuş RB5 çözeltisi ile respirometrik deneyler yapılmıştır.

RB5'in renk giderimi için bu çalışmada elde edilen optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun 500 mg/l ve oksidasyon uygulama süresinin de 30 dakika olduğu görülmüştür. Ancak TOK giderimi göz önünde bulundurulduğunda, oksidasyon süresini uzatmak gerektiği anlaşılarak 60 dakikalık uygulama sonrasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin her üç dozu için yaklaşık %50 giderim verimi sağlanmıştır.

Substrat konsantrasyonu ve uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça oksijen tüketim hızlarında önemli bir artış gözlenmiştir. Oksidasyon süresi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça  $q_{max}$  ve  $K_s$  değerlerinin de arttığı görülmüştür. Kinetik parametrelerdeki bu değişim UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> işleminden sonra daha hızlı biyolojik parçalanma gerçekleştiğini göstermiştir.

## ANAHTAR KELİMELER

Reaktif Black 5, Fotokimyasal Oksidasyon, UV, Hidrojen Peroksit, Ardışık Kesikli Reaktör, Respirometri.

## ABSTRACT

Enhancement in biodegradability of textile wastewaters was studied by using advanced oxidation process. Laboratory-scale Sequencing Batch Reactors (SBR) were used as activated sludge source in order to determine the enhancement in the biodegradability of synthetically prepared reactive dystuff wastewater to which UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation was applied.

Reactive Black 5 (RB5) which is commercially available with the name of Remazol Black B was selected as dystuff to use in this study. RB5 solution was UV radiated for three oxidation times ( 15, 30 and 60 minutes) with three dozes of hydrogen peroxide (250, 500 and 1000 mg/l ). Both acclimated and non-acclimated sludge cultures were used to test the biodegradability of oxidated RB5 with respirometric tests.

The optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and oxidation time for the decolorisation of RB5 were found to be 500 mg/l and 30 minutes, respectively. However, the oxidation time was extended when the TOC removal was considered. When the radiation time was adjusted to 60 minutes, nearly 50% TOC removal was achieved with all chosen dozes of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Significant increases were observed in the oxygen uptake rates with increasing substrate and applied H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations. The values of  $q_{\max}$  and  $K_s$  also increased with increasing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and oxidation time. This change in kinetic parameters suggests a faster biodegradation following UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.

## KEYWORDS

Reactive Black 5, Photochemical Oxidation, UV, Hydrogen Peroxide, Sequencing Batch Reactor, Respirometry.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	v
TABLolar DİZİNİ .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	3
2.1 Tekstil Endüstrisi.....	3
2.2 Tekstil Endüstrisinde Üretim .....	4
2.2.1 Hammadde.....	4
2.2.2 Tekstil Endüstrisinde Uygulanan Üretim Proses ve İşlemleri.....	4
2.2.2.1 Haşılama .....	5
2.2.2.2 Yıkama ve Haşıl Giderme .....	5
2.2.2.3 Ağartma .....	6
2.2.2.4 Merserizasyon.....	7
2.2.2.5 Boyama .....	7
2.2.2.6 Apreleme.....	8
2.2.2.7 Baskı .....	8
2.2.2.8 Pişirme .....	8
2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Alt Kategorizasyon.....	9
2.3.1 Yapağı yıkama.....	9
2.3.2 Yünlü kumaş son işlemleri .....	10
2.3.3 Az su kullanılan işlemler .....	10
2.3.4 Dokunmuş kumaş son işlemleri.....	10
2.3.5 Örgü kumaş son işlemleri.....	11
2.3.6 Halı üretimi son işlemleri .....	11
2.3.7 Stok ve elyaf son işlemleri .....	11
2.3.8 Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi .....	11
2.3.9 Keçeleştirilmiş kumaş üretimi .....	12

2.3.10	Koza işleme ve Doğal ipek üretimi .....	12
2.4	Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Karakteri .....	12
2.5	Renk ve Boyar maddeler .....	17
2.5.1	Boyar maddelerin sınıflandırılması .....	19
2.5.2	Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler .....	21
2.5.3	Asit Boyar Maddeler .....	21
2.5.4	Direk Boyar Maddeler .....	21
2.5.5	Mordan Boyar Maddeler .....	22
2.5.6	Reaktif Boyar Maddeler .....	22
2.5.7	Vat Boyar Maddeler .....	24
2.5.8	Dispers Boyar Maddeler .....	24
2.5.9	Kükürt Boyar Maddeler .....	24
2.5.10	Azoik Boyar Maddeler .....	25
2.5.11	Metal Kompleks Boyar Maddeler .....	25
2.6	Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı .....	25
2.6.1	İleri Oksidasyon Prosesleri .....	28
2.6.1.1	Ozonlama ( $O_3$ ) .....	31
2.6.1.2	Ozon ve Hidrojen Peroksit Prosesi ( $O_3/H_2O_2$ ) .....	32
2.6.1.3	Ozon ve UV Prosesi ( $O_3/UV$ ) .....	34
2.6.1.4	UV ve Hidrojen Peroksit Prosesi ( $UV/H_2O_2$ ) .....	35
2.6.1.5	Fenton Reaksiyonu .....	39
2.6.1.6	Foto-Fenton Prosesi .....	40
2.6.1.7	$O_3/H_2O_2/UV$ .....	43
2.6.1.8	$UV/TiO_2$ prosesi .....	44
2.6.2	Biyolojik Arıtma .....	48
2.6.3	İleri Oksidasyon Prosesi – Biyolojik oksidasyon .....	49
2.6.4	Biyolojik Parçalanma ve Respirometri .....	51
3.	MATERYAL ve METOT .....	54
3.1	Materyaller .....	54
3.1.1	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	54
3.1.2	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktörler .....	55
3.2	Metotlar .....	57

3.2.1	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Hidrolizi .....	57
3.2.2	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidasyonu .....	58
3.2.3	Aerobik Biyolojik Arıtma (Ardışık Kesikli Reaktörler) .....	58
3.2.4	Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları .....	59
3.2.5	Analitik metotlar .....	60
3.3	Deneysel Dizayn .....	60
4.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....	61
4.1	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesi .....	61
4.2	Biyolojik Arıtma ( Ardışık Kesikli Reaktörler) .....	66
4.3	Biyolojik Parçalanabilirlik Çalışmaları .....	67
5.	SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ .....	75
	KAYNAKLAR .....	77
	EKLER .....	88
	TEŞEKKÜR .....	93
	ÖZGEÇMİŞ .....	94

**TABLULAR**

Tablo 2.1. Tekstil endüstrisi alt kategorisinde atıksu kaynakları.....	13
Tablo 2.2. Alt kategorizasyona göre ortalama atıksu konsantrasyonu ve su kullanımları.....	14
Tablo 2.3. Türkiye için tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonu.....	15
Tablo 2.4. Tekstil endüstrisi su kullanılan prosesler ve kirlilik yükleri.....	16
Tablo 2.5. Boyama atıksularının karakteristikleri.....	17
Tablo 2.6. Absorblanan ve yansıtılan dalga boylarına göre renk oluşumu.....	18
Tablo 2.7. Uygulamalarına göre boyar madde sınıflandırılması.....	20
Tablo 2.8. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için çeşitli teknolojiler.....	26
Tablo 2.9. Boya sınıflarına göre renk giderme metotları.....	27
Tablo 2.10. Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri .....	29
Tablo 2.11. İleri oksidasyon prosesleri .....	30
Tablo 3.1. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidasyonundaki parametreler ve seviyeleri.....	60
Tablo 3.2. UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> uygulamaları için kullanılan deneysel tasarım matrisi .....	60
Tablo 4.1. UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidasyonu sonrasında atıksu ABS ve TOK ortalama değerleri .....	62
Tablo 4.2. AKR'ler için ölçülen bazı parametreler ve değer aralıkları.....	66
Tablo 4.3. UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidasyonu sonrası RB5 için elde edilen q <sub>max</sub> ve K <sub>s</sub> değerleri .....	72



## ŞEKİLLER

Şekil 2.1. TiO <sub>2</sub> 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi .....	45
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan Reaktif Black 5'in kimyasal yapısı .....	54
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan UV reaktörü.....	55
Şekil 3.3. Ardışık kesikli reaktörlerin şematik gösterimi.....	56
Şekil 3.4. Respirasyon tankının şematik gösterimi .....	56
Şekil 4.1. UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidasyonu sonrasında örneklerin $\lambda_{max} = 596$ nm'deki ABS değerleri .....	61
Şekil 4.2. UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidasyonu sonrasında örneklerin TOK değerleri .....	62
Şekil 4.3. UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidasyonu sonrasında renk ve TOK giderim verimi .....	63
Şekil 4.4. Oksidasyon süresi 15 dakika olan aklime çamur için OTH'ları.....	69
Şekil 4.5. Oksidasyon süresi 15 dakika olan aklime olmayan çamur için OTH'ları .....	69
Şekil 4.6. Oksidasyon süresi 30 dakika olan aklime çamur için OTH'ları.....	70
Şekil 4.7. Oksidasyon süresi 30 dakika olan aklime olmayan çamur için OTH'ları .....	70
Şekil 4.8. Oksidasyon süresi 60 dakika olan aklime çamur için OTH'ları .....	71
Şekil 4.9. Oksidasyon süresi 60 dakika olan aklime olmayan çamur için OTH'ları .....	71
Şekil 4.10. Aklime aktif çamur kültürü için zamana bağlı $q_{max}$ değerleri.....	73
Şekil 4.11. Aklime olmayan aktif çamur kültürü için zamana bağlı $q_{max}$ değerleri.....	74

## 1. GİRİŞ

Yüksek organik ve inorganik kirlilik ve yoğun renk içeriği tekstil endüstrisi atıksularının en belirgin özelliklerindedir. Tekstil endüstrisinde sayısı 10.000'in üzerinde boyar madde kullanılmakta ve dünyada her yıl yaklaşık 280.000 ton boyalı atıksu alıcı ortama deşarj edilmektedir. 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 boyar madde içeren tekstil atıksuları çevresel açıdan endişe yaratmaktadır.

Piyasada kullanılmakta olan boyaların % 70'ini oluşturan azo kromoforlu reaktif boyalar ( -N=N-) çift bağı ile karakterize edilirler. Kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik köklerine bağılı olarak bu boyar maddelerin giderimi oldukça zor bir işlemdir. Pek çok fiziksel/ kimyasal proses ( koagülasyon, flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz), biyolojik arıtma prosesleri ve ileri oksidasyon-biyolojik arıtma kombinasyonu azo boyar maddeli atıksudan renk giderimi için uygulanmıştır. Uygulanan bu yöntemler, avantajları yanında pek çok dezavantaj da içermektedir. Klasik biyolojik prosesler yüksek fotostabilitesi olan boyar maddelerin gideriminde çok etkili olmazken, fiziksel ve kimyasal prosesler ise çamur oluşumu ve adsorban rejenarasyonu ihtiyacı gibi dezavantajlarından dolayı boyar madde gideriminde yetersiz kalmaktadır ( Tantak ve Chaudari, 2006).

Gelişmiş ülkelerde kanalizasyon ve alıcı ortama deşarj konusunda, renk parametresine getirilen sınırlamalar ile konvansiyonel parametrelerin limit değerlerinin de azaltılması, klasik arıtma sistemlerinin dışında yeni ve renk giderimi açısından etkili proseslerin araştırılmasına yol açmıştır.

Son yıllarda çok güçlü bir oksitleyici olan hidroksil radikalinin (OH•) oluşmasına dayanan ileri oksidasyon teknikleri dirençli, toksik ve tehlikeli organik/ inorganik atıkların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidroksil radikali oluşumuna dayanan prosesler arasında ozonlama, fenton, perokson ( O<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya da TiO<sub>2</sub> ve ZnO gibi katalistlerle UV'nin kombinasyonunu sayabiliriz. İleri oksidasyon prosesleri arasında uygulama kolaylığı, maliyet ve renkli atıksularda başarılı olarak uygulanabilirliği açısından UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi dikkat çekmektedir.

UV'nin ( $\lambda= 200\text{--}280\text{nm}$ ; en çok kullanılan 254 nm ) hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ile kullanılmasıyla oluşan kimyasal oksidasyon oldukça umut verici bir tekniktir. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaktif boyaların arıtılabilirliği üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında, bu metodun reaktif boyaların renk gideriminde başarılı olarak uygulanabileceği görülmektedir. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  prosesinde hidroksil radikallerinin oluşumu, kirleticiler ve radikal tutucularla reaksiyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir;



Bu prosesin en önemli avantajı, renk giderimi esnasında atıksuda bulunan organiklerin tamamen mineralize olabilmesi sonucu ilave arıtma problemleri oluşmamasıdır (Adams ve Kuzhikannil, 2000).

Bu çalışma, Türkiye'de tekstil sektöründeki yıllık kullanımı  $1000 \text{ m}^3$ ' ü bulan Reaktif Black 5 içeren atıksuların ileri oksidasyon prosesleri ile biyolojik arıtılabilirliğini arttırma alternatiflerini incelemektedir. Reaktif Black 5 içeren atıksuların arıtımını gerçekleştirmek üzere son yıllarda yaygın olarak kullanılan UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ileri oksidasyon prosesi seçilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış reaktif boyar madde içeren atıksu, UV bazlı ileri oksidasyon tekniklerinden UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidasyonuna tabi tutulmuştur. Oksidasyon çıkış suyu, laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör (AKR) sistemlerinden alınan aktif çamur kültürüne uygulanarak respirometrik yöntemle kinetik sabitler belirlenmiştir. Elde edilen sabitlerin karşılaştırılmasıyla, RB5'in biyolojik arıtılabilirliği değerlendirilmiştir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay elyafları kullanarak tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsayan bir endüstri dalıdır. Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay ipliklerin hazırlanması; dokuma, örme veya başka yöntemler aracılığıyla dokunmuş kumaş, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanmasını kapsamaktadır. Yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalı olarak da tanımlanabilir (EPA 1997). Bu endüstrinin faaliyetleri arasında tabi ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka metotlarla kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması tekstil endüstrisinin faaliyetleri arasındadır (Kemer ve Kara 1998).

Günlük yaşamımızda çeşitli alanlarda kullandığımız tekstil ürünleri yaşamımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Bu çeşitlilik tekstil endüstrisi içinde, çok çeşitli proseslerin oluşmasına neden olmuştur. Tekstil endüstrisinde yaygın olan bu proseslerin pek çoğu çevresel konuları içermektedir.

Tekstil endüstrisi doğal ve sentetik iplikleri eğirme, örme ve dokuma; tekstil ürünleri son işlemleri ve dikim gibi prosesleri içermektedir. Bu endüstrinin kullandığı materyaller, evsel, endüstriyel ve ticari pazarlar için yapılan ürünlerden oluşmaktadır. Materyallerin proseslerin başlangıcında ve proses adımlarında içerik ve etkileşimlerine bağlı olarak çıktıların çeşitleri de değişmektedir (Anonim 2002).

Sürekli artan üretim ve çeşitliliğe bağlı olarak gelişen teknoloji tekstil endüstrisi atıksularını çevre kirliliği açısından büyük bir sorun haline getirmiştir. Özellikle tekstil boyama ve apreleme endüstrisindeki büyüme ve gelişme sonucunda, farklı boya ve yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı arıtılamayan biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılamayan atıksular ortaya çıkmıştır (Correia ve ark. 1994).

Tekstil ürünleri esas olarak kuru ve yaş prosesler olarak nitelendirilen prosesler ile elde edilebilmektedir. Kuru prosesi takiben uygulanan, büyük ölçüde boyamayı ve aprelemeyi içeren işlemler yaş prosesleri oluşturmaktadır (Sözen 1991). Yaş proseslerde uygulanan ana işlemler; haşılama, haşıl sökme, ağartma, merserize etme, boyama, apreleme olmak üzere gruplandırılmaktadır (Kırdar 1995).

## **2.2. Tekstil Endüstrisinde Üretim**

### **2.2.1. Hammadde**

Tekstil endüstrisi hammaddesi elyaftır. Elyaflar doğal elyaflar, sentetik elyaflar ve yapay elyaflar olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Doğal elyaflar, hayvansal veya bitkisel kökenlidir. Hayvansal kökenli elyaflar yün, ipek gibi protein elyaflar şeklindedir. Selülozik elyaflar olarak da adlandırılan bitkisel kökenli elyaflara pamuk, jüt ve keten örnek olarak verilebilir. Sentetik elyaflar, selülozik olmayan organik maddelerden sentetik olarak üretilmektedir; başlıca sentetik elyaflar arasında polyester, naylon ve poliakrilik bulunmaktadır. Doğal selülozdan kimyasal proseslerin uygulanması sonucunda elde edilen elyaflar ise yapay elyaf olarak adlandırılmaktadır. Bunlara örnek olarak viskoz, rayon ve asetat rayon verilebilir. 20. yüzyılın ilk yarısından itibaren kimyasal tekstil sektörü, endüstri içerisindeki yerini almış ve kimyasal işlevlerden geçmiş suni elyaf ile kimyasal polimerleşmeden geçirilmiş sentetik elyaf, iki temel yapay hammadde grubunu oluşturmuştur (Tünay, 1996; Çoban ve Kök, 2005).

### **2.2.2. Tekstil Endüstrisinde Uygulanan Üretim Proses ve İşlemleri**

Tekstil endüstrisinde işlenen genel elyaf çeşitleri pamuklu, yünlü ve sentetik elyaftır. Kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak bazı farklı üretim işlemlerine de rastlanmaktadır; örneğin, yünlü ürünlerde uygulanan karbonizasyon işlemi pamuklu ürünlerde merserizasyon adını alır. Pamuk ve sentetik elyaflarda başlangıçta yıkamayı gerektirecek bir kirlilik bulunmamasına karşılık, yün elyafların çok kirli olmasından dolayı elyafın iplik haline getirilebilmesi için önceden yıkama işlemine tabi tutulması

gerekmektedir. Yünlü dokuma endüstrisini kirleticilik bakımından diğer tekstil gruplarından ayıran en önemli fark bu yıkama işlemidir.

Uygulanan ana işlemler; haşılama, haşıl sökme, ağartma, merserizasyon, boyama, apreleme olmak üzere sınıflandırılabilir (Kırdar, 1995).

### **2.2.2.1. Haşılama**

İnce kumaşların dokunması sırasında çok ince iplik kullanılır. Fakat bu incelikte iplik, dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisi ile kopar. Bu tür durumlarda, nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanılarak kumaş geçici olarak sağlamlştırılır. Bu işleme haşılama denir (EPA 1997, EPA 2000).

Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, modifiye selülozlar, polivinil alkol (PVA), polivinil asetat, karboksimetil selüloz ve poliakrilik asit gibi maddelerdir. Haşılama işlemi sırasında kazanlardan, tamburlardan, haşıl karıştırıcıdan, haşılama alanından ve kalan haşılama çözeltilerinin deşarjından miktarı az ancak BOİ, KOİ ve AKM içeriği yüksek atıksu oluşmaktadır (Sevimli, 2000).

Nişasta ve türevleri yerine BOİ değeri düşük sentetik haşıl maddeleri kullanılırsa haşıl sökmenin BOİ yükünü %50'den daha fazla azalttığı belirtilmektedir. Atıksuların yükleme miktarı (KOİ olarak) kadar önemli olan bir nokta da, atıksudaki yabancı maddelerin biyolojik olarak parçalanabilme durumudur. Nişasta biyolojik olarak en iyi elimine edilebilen haşıl maddesidir. Fakat biyolojik oksijen ihtiyacı çok yüksektir. Filament ipliklerin haşılmasında kullanılan poliakrilat esaslı haşıl maddelerinin çoğunlukla da biyolojik olarak %55-95 elimine edilebilmektedir ve bunların BOİ değerlerinin nişastaya nazaran oldukça düşük olduğu belirtilmektedir (Kemer ve Kara 1998).

### **2.2.2.2. Yıkama ve Haşıl Giderme**

Boyama ve apreleme kumaş hazırlamak için, haşılama operasyonundan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekir aksi halde bunlar ağartıcının veya boyarmaddenin materyale nüfuzunu güçleştirmekte, ağartma ve boyama işlemlerini engellemektedir. Bu işlem, tekstil atıksularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık

%50'sini oluşturur. Boyama ve apreleme için temiz kumaş hazırlamak amacıyla sodyum hidroksit, klor, silikatlar, sodyum bisülfid ve deterjanlar, nişastanın hidrolizi için asitler ve enzimler kullanılır. Uygulanan elyafın cinsine göre; kullanılacak kimyasal, suyun sıcaklığı ve temas süreleri değişir. Yıkama toplam atık yükünün %30 artmasına sebep olur. Boyama proseslerinden önce haşıl maddelerinin giderilmesi önemlidir. Aksi halde haşıl maddeleri boyanın elyafa nüfuz etmesini engeller veya boyanın rengini değiştirir ( EPA 2000).

Yıkama esnasında kullanılan yüzey aktif maddeler yıkama sonrası oluşan atık suya karışmaktadır. Düşük derişimlerde bile yüzey gerilimini düşürücü etki gösteren bu maddeler sabunları, deterjanları ve emülsiyon yapıcıları içermektedir (Kemer ve Kara 1998).

### 2.2.2.3. Ağartma

Bu proste kullanılan kimyasallar, ipliklerin renginin ve pisliklerinin giderilmesi amacıyla kullanılır. Başlıca kullanılan ağartma maddeleri; güçlü oksitleyici maddeler olan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bu maddeler, bu proste giderilen pisliklerle birlikte çıktı olarak deşarj edilir. Bu ağartıcı maddelerden özellikle hidrojen peroksit pamuklu kumaşların ağartılmasında kullanılır. Peroksit su ve oksijene bozunur ve çözünmemiş katı parçalar ya da gözlenebilen artıklar bırakır. Peroksit ilavesi ile atık akımında oksijen miktarını artırır.

Ağartma prosesi üç adımda gerçekleşir;

1. Kumaş, ağartıcı maddeler, aktifleştirici katkı maddeleri, stabilizatör ve diğer gerekli kimyasallar doyurulur.
2. Kumaşın yeterli sıcaklıkta yeterli süre ağartıcı ile teması sağlanır.
3. Kumaş yıkanır ve kurutulur (EPA 1997).

Tekstil atıksularında toplam BOİ'nin yaklaşık %5'i ağartma proseslerinden gelmektedir. Ağartma banyosunda, ağartıcı, soda, ıslatıcı ve su buharı bulunmaktadır.

Hidrojen peroksit ağartması banyo pH'ı = 10-12

Hipoklorit ağartması banyo pH'ı = 11,5

Sodyum klorit ağartması bnyo pH'ı= 3-5 arasında olmalıdır.

Ağartma işlemi atıksuları; özünmü katı maddeleri, organik katı maddeleri ve bazı organik maddeleri içermekte, BOİ<sub>5</sub> değerleri yüksek olmaktadır (Kemer ve Kara 1998).

#### **2.2.2.4. Mersevizasyon**

Malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için pamuklu iplik veya kumaşların işlenmesi işlemidir. Pamuklu iplik düşük sıcaklıklarda sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve daha sonra alkalinitesinin giderilmesi için çalkalanır. Kumaş ise bu proseste yıkanır ve sülfürik veya hidroklorik asit kullanımı ile nötralize edilir. Böylece ıkış suyunu deşarj edilir.

Mersevizasyonun asıl amacı pamuk elyafının parlaklığını düzenlemektir. Pamuklu dokumaların arıtılması NaOH özeltisi ile yapılmaktadır. Bu uygulama, daha çok dokumanın boyanabilme ve absorblama karakterini düzeltebilmek içindir ( Erdinç, 2006).

#### **2.2.2.5. Boyama**

Kumaş, elyaf ve ipliğe gerekli renklerin verilmesi için bu proses kullanılır. Kesikli boyama, sürekli boyama ve yarı sürekli boyama olarak değişik sürelerde uygulanmaktadır. Boyama işleminde boyar maddeler ve yardımcı kimyasallar kullanılır. Boyamayı izleyen proseslerde daima bazı boyar maddeleri boya eriyiğinde kalacak ve bunlar çıkış suyunu yer alacaktır. Bu proseste kullanılan ve ürüne karışmamış boyar madde %40 seviyelerinde olacak kadar yüksek olabilir. Fakat bu oran proseste gerçekleştirilecek bazı uygulamalar ile %5 seviyelerine çekilebilir. Böylece tasarruf sağlanır ve çevresel etkiler azaltılabilir ( Anonim, 2002).

Boyama atıksuları yoğun renk, yüksek toplam çözünmüş katılar (TK) ve BOİ değerlerine sahip olmaktadır. Birer kimyasal madde olan boyarmaddeler renkli olmalarını sağlayan atom veya atom grupları ve elektronlar içerirler. Boyaya rengini veren grup kromofor, kumaşa boyanın fiske olmasını sağlayan grup ise fonksiyonel gruptur. Boyama işlemi birçok yolla ve yeni boyalar, yardımcı kimyasallar eklenerek yapılmaktadır (Işık ve Sponza, 2001).



Boyama işleminde kullanılan boyar madde cinsine göre pH ayarlandığından atıksuların özellikleri de değişiklik göstermektedir. Sülfür boyaları kullanıldığında atıklar kesinlikle alkali reaksiyonu, asit boyaları kullanıldığında ise asit reaksiyonu gösterirler.

Boyama işlemi atıksuları, sabitleştirici maddeler, boya kalıntıları ve diğer ilave edilmiş kimyasal madde kalıntılarını ihtiva etmektedir. Bu atıksuların bileşimi pH'a, boyama yöntemine ve kullanılan boya türüne göre değişmektedir (Kemer ve Kara 1998).

#### **2.2.2.6. Apreleme**

Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi apreleme olarak adlandırılır. Apreleme işlemi ile görünüş, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzlülük ve parlaklık gibi özelliklerin daha iyi olması sağlanır. Kullanılan maddeler, nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar içerir. Bu kimyasalların kullanımı ile aşınma kalitesi düzelir, su geçirme, yanmama ve küflenme gibi özellikler sağlanır ( EPA 1997, EPA 2000).

#### **2.2.2.7. Baskı**

Kumaşlar; boya, koyultucular, higroskopik maddeler, boya yardımcıları, su ve diğer yardımcıları ihtiva eden baskı patı ile basılır. Baskı işlemi bitiminde bu baskı patı ve kimyasalları uzaklaştırmak için kumaş yıkanır. Bunun sonucunda tüm pat, kullanılan maddeler ve lif tarafından bağlanmayan boya maddeleri atıksuya karışarak kirlilik oluşturmaktadır (Kemer ve Kara 1998).

#### **2.2.2.8. Pişirme**

Sentetik ve doğal materyallere uygulanan pişirme işlemi kumaşta doğal ve doğal safsızlıkları gidermek için deterjan veya sabunları içeren sıcak alkali çözeltilerle (NaOH veya Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) uygulanır. Pişirme işleminde soda, ıslatıcılar, sabun, yağ asitleri esteri,

yüzey aktif maddeler bulunmaktadır. Depolama ve taşıma sırasında küflenmeyi önlemek için kullanılan herbisidler, insektisidler, kurutucular pişirme atıksuyunun yükünü arttırabilmektedir. Bu yüzden pişirme atıksuları toksik olabilmektedir. Pamuklu tekstil üretiminde haşıl sökme ile beraber pişirme prosesi organik yükün esas kaynağını teşkil etmektedir (Işık ve Sponza 2001).

Pamuklu tekstil üretiminde kirliliğin en yoğun olduğu proses pişirme prosesidir. Bu işlemde çıkan atıksular liflerden kaynaklanan bitki kalıntıları, bitkisel yağlar, vakslar, reçineler, daha önce uygulanmış olan işlemlerden kalan nişasta, dekstrin, pişirme işleminde kullanılan NaOH, sabun, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve yüzey aktif maddeleri içermektedir.

Pişirme işlemi atıksuları; kuvvetli alkali (pH>12), koyu renkli, önemli miktarda çözünmüş katı madde ve yağ içeren buna karşın düşük AKM içeriği olan atıksulardır. Ayrıca pamuktan kaynaklanan doğal safsızlıklar, pişirme işlemi sonucu atık olarak suya karışarak atıksuyun BOİ'sinin artmasına sebep olmaktadır (Kemer ve Kara 1998).

### **2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Alt Kategorizasyon**

Tekstil endüstrisi genel olarak üretim, hammadde, su kullanımı ve kullanılan teknolojiler yönünden farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar endüstriden kaynaklanan atıksu karakteri üzerinde de etkisinin büyük ölçüde göstermektedir. Endüstriler, atıksu karakterizasyonu, tesis içi kontrol, proses farklılıkları gibi faktörler göz önüne alınarak bir sınıflandırmaya tabi tutulduğunda, arıtma sistemi seçiminde kolaylıklar sağlanacaktır. Alt kategorizasyon yapılırken sadece atıksu kalitesi benzerliği yeterli olmadığından pek çok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Tekstil endüstrisinde alt kategorizasyon üretim işlemlerine, hammaddelere, ürünlere, su kullanımına ve atıksu karakteristiklerindeki benzerliklere dayanarak yapılmaktadır. Bu yaklaşıma göre tekstil endüstrisi on alt kategoriye ayrılmaktadır ( Tünay, 1996; EPA 1996; Sevimli, 2000).

### **2.3.1. Yapağı yıkama**

Bu alt kategori ham yün elyafı ve diğer hayvan kıllarının temizlendiği tesisleri içermektedir. Yün elyafı ve kıllarının önemli ölçüde bir ön temizlemeyi gerektirmesinden dolayı, yapağı yıkama kendine has bir özellik taşımaktadır. Bu proste, ham yapağı iplik üretimine sokulmadan önce yıkanmalıdır. Pamuk veya sentetikler bu aşamada yıkanmazlar ( Sevimli, 2000).

### **2.3.2. Yünlü kumaş son işlemleri**

Bu alt kategori, hayvansal kıl veya yün elyafı- hayvansal kıl karışımı kumaşlara ağartma, yıkama, boyama, ateşe dayanıklı hale getirme, güve yemezlik v.b. işlemlerin uygulanmasını kapsamaktadır. Karbonizleme işleminin yer aldığı yün elyaf veya iplik, diğer hayvansal kıllar ve yün elyafı- hayvansal kıl karışımı için yapılan son işlemler de bu kategori kapsamındadır. Yünlü kumaş son işlemleri, değişken kimyasal kullanımı ve yüksek kirlilik yükü oluşturması sebebiyle ayrı bir kategori olarak ele alınmıştır. Bu alt kategoride kendine has tekstil boyaları kullanılmaktadır. Bu alt kategoriye giren endüstrilerin atıksularında boyalardan kaynaklanan krom bulunabilir. Yapağı yıkama, yün elyafında bulunan ve istenmeyen maddeleri gidermek için uygulanır. Yıkamadan sonra su ortamına geçecek ot, saman, yem, tohum, diken, gübre, koyunun dışkı maddeleri, kum, toprak, katran, boya ve yapıştırıcı maddeler ile hayvanları haşere ve hastalıklara karşı koruyan ilaçlı maddeler kirlilik meydana getirmektedir ( Sevimli, 2000).

### **2.3.3. Az su kullanılan işlemler**

Bu alt kategori, iplik yapımı, dokuma, kumaş emprenyeleme, lastik kordu ve kord bezi emprenyeleme, halı tafting, halı tabanı yapımı gibi çok çeşitli kuru işlemleri kapsar. Bu alt kategoride esas atık kaynağı, kullanılan donanımdan sızma sonucu oluşan atıksu ve yıkama sularıdır ( Sevimli, 2000).

#### **2.3.4. Dokunmuş kumaş son işlemleri**

Bu alt kategori, dokunmuş kumaşlara haşılama, haşıl sökme, yıkama, ağartma, merserizasyon, boyama, baskı, apre v.b. işlemlerinden birinin uygulanmasını kapsamaktadır. Çoğunluğu dokunmuş kumaş son işlemleri olmakla birlikte, kumaş dokuma ve iplik son işlemleri de uygulayan entegre tesisler, dokunmuş kumaş alt kategorisi kapsamındadır ( Göknil ve diğ., 1984).

#### **2.3.5. Örgü kumaş son işlemleri**

Bu alt kategori, çoğunluğu örgü olan pamuklu veya sentetik kumaşlara uygulanan yıkama, ağartma, boyama, baskı, apre v.b. işlemlerini kapsar. Dokunmuş kumaş son işlemlerinden farkı; haşılama, haşıl sökme ve merserizasyon işlemlerinin olmamasıdır. Bu sebeple kirlilik yükü de az olmaktadır ( Sevimli, 2000).

#### **2.3.6. Halı üretimi son işlemleri**

Bu alt kategori, tekstil esaslı halılara yıkama, ağartma, boyama, baskı, apre v.b. işlemlerinin uygulanmasını kapsamaktadır. Çoğunluğu halı son işlemleri olmakla birlikte, halı tafting, halı tabanı yapımı veya iplik boyama işlemlerini de gerçekleştiren entegre tesisler, halı üretimi son işlemleri kategorisindedir (Göknil, 1984; Sevimli, 2000).

#### **2.3.7. Stok ve elyaf son işlemleri**

Elyaf boyama son işlemlerinde, dokunmuş kumaş son işlemlerinden farklı olarak, haşılama ve haşıl sökme yoktur. Su kullanımı ve merserizasyon işlemlerinden dolayı, örgü kumaş son işlemlerinden de farklılık gösterir. Bu kategori elyafın yıkama, boyama ve son işlemlerini içerir. Dikiş ipliği, tekstil ve halı elyafı esas üretimi oluşturur. Elyaf, doğal, sentetik ve bunların karışımından elde edilmektedir. Yıkama, temizleme, ağartma, merserizasyon, boyama ve son işlemleri bu alt kategoride yer almaktadır ( Sevimli, 2000).

### **2.3.8. Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi**

Bu alt kategori, yün, pamuk veya sentetik malzemenin tek başına veya karışım halinde mekanik, termal ve/ veya yapıştırıcılarla birleştirilerek dokusuz yüzeyli ürünlerin üretimini kapsamaktadır ( Sevimli, 2000).

### **2.3.9. Keçeleştirilmiş kumaş üretimi**

Bu alt kategori, dinkleme ve keçeleştirme işlemleri ile dokusuz yüzeyli ürünlerin üretimini kapsamaktadır. Keçeleştirme işleminde kullanılan tipik elyaflar, yün, rayon ve yün-rayon-polyester karışımıdır ( Sevimli, 2000).

### **2.3.10. Koza işleme ve Doğal ipek üretimi**

Bu alt kategori, koza kaynatma (pişirme), ipek çekimi işlemleri ve ipek ipliği üretimini kapsamaktadır ( Göknil, 1984).

Günümüzde kullanılan bu alt kategorizasyon, uygulama açısından kısıtlı kullanıma sahiptir. Bu sebeple, uygulanan üretim proseslerine bağlı olarak etkili faktörler daha yakından incelenip yeni alt kategorizasyon yapısı oluşturulmalıdır ( Germirli ve diğ., 1990).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atıksuları yedi alt kategoriye ayrılmaktadır (SKKY, 1988).

1. Açık elyaf, İplik üretimi ve Terbiye
2. Dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri
3. Pamuklu tekstil ve benzerleri
4. Yün yıkama, Terbiye, Dokuma ve benzerleri
5. Örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri
6. Halı terbiyesi ve benzerleri
7. Sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri

#### 2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Karakteri

Tekstil endüstrisi atıksuları yoğun renk, yüksek sıcaklık, yüksek KOİ ve çözülmüş katı madde ve zaman zaman yüksek alkalinite ile karakterize edilirler. Uygulanan proseslerin çeşitliliği, atıksu kirletici parametreleri ve atıksu debisini de etkilemektedir. Bu atıksularda, kimyasal proseslerden kaynaklanan toksik bileşikler de bulunabilmektedir. Ham madde ve üretim şemalarının çok fazla olması, tekstil endüstrisi atıksularının karakteristiklerinin tahmin edilmesini ve kirlenme kontrolü teknolojilerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır (Sevimli, 2000).

Tekstil endüstrisi çok sayıda ve birbirinden farklı ürünlerin üretimini içermektedir. Yün, pamuk, yapay, sentetik elyaf gibi hammaddelerin üretim farklılıkları dokuma, örme, keçeleştirme ve benzeri işlemler ve son işlemler olarak mercerizasyon, ağartma, boyama ve apre gibi işlemlerin eklenmesiyle atıksu yapısında da farklılıklar oluşmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları için kesin değerler verilmesi mümkün değildir. Ancak atıksu karakteri, bazı yaklaşımlar ve karşılaştırmalarla sınırlandırılmaktadır. Bazı parametreler açısından bu endüstrinin kirletici potansiyeli, evsel atıksuya oranla düşük olabilmektedir; örneğin organik azot ve amonyum azotu, baskı işlemi olmayan tekstil endüstrisi atıksularında oldukça az miktardadır. pH değeri, daha çok bazik olup, bazen yedinin altına düşmektedir (Göknil, 1984).

**Tablo 2.1.** Tekstil endüstrisi alt kategorisinde atıksu kaynakları (EPA, 1996).

ALT KATEGORİLER	İŞLEMLER
Yapağı yıkama	Yıkama, durulama
Yünlü kumaş son işlemleri	Boyama, ağartma, yıkama, durulama, karboniz ve yıkama, dinkleme ve yıkama
Az su kullanan işlemler	Haşılama
Dokunmuş kumaş son işlemleri	Haşıl sökme, pişirme-yıkama, mercerizasyon- yıkama, ağartma-yıkama, boyama-yıkama, baskı, apre-ikmal
Örgü kumaş son işlemleri	Yıkama, pişirme-ağartma, boyama, baskı, apre-ikmal
Halı üretimi son işlemleri	Boyama ve baskı, kurutma, lateks kaplama
Stok ve elyaf son işlemleri	Boyama, ağartma, mercerizasyon, yıkama
Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi	Yapıştırma
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	Durulamalar
Koza işleme ve Doğal ipek üretimi	Pişirme, ipek çekimi, serisin giderme, ağartma, boyama, yıkama, avivaj, şarj

**Tablo 2.2.** Alt kategorizasyona göre ortalama atıksu konsantrasyon değerleri ve su kullanımları ( EPA, 1996).

Alt kategoriler	Su kul. L/kg	pH	T (°C)	BOİ <sub>5</sub> (mg/l)	KOİ (mg/l)	AKM (mg/l)	Yağ-gres (mg/l)	Fenol (µg/l)	Krom (µg/l)	sülfür (µg/l)	Renk ADMI
Yapağı yıkama	11,7	8,0	28	2270	7030	3310	580	y.d.	y.d.	y.d.	y.d.
Yünlü kumaş son işlemleri	283,6	7,0	62	170	590	60	y.d.	y.d.	y.d.	y.d.	y.d.
Az su kullanan işlemler	9,2	10	21	293	692	185	y.d.	y.d.	y.d.	y.d.	y.d.
Dokunmuş kumaş son işlemleri		10	37								
Basit proses	78,4			270	900	60	70	50	40	70	800
Kompleks proses	86,7			350	1060	110	45	55	110	100	y.d.
Kompleks proses + haşıl sökme	113,4			420	1240	155	70	145	1100	y.d.	y.d.
Örgü kumaş son işlemler		8,0	39								
Basit proses	135,9			210	870	55	85	110	80	55	400
Kompleks proses	83,4			270	790	60	50	100	80	150	750
Çorap işlemleri	69,2			320	1370	80	100	60	80	560	450
Halı üretimi son işlemleri	46,7	8,0	20	440	1190	65	20	130	30	180	490
Stok ve elyaf son işlemleri	100,1	11	38	180	680	40	20	170	100	200	570
Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi	40	-	-	180	2360	80	y.d.	y.d.	y.d.	y.d.	y.d.
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	212,7	-	-	200	550	120	30	580	y.d.	y.d.	y.d.

y.d.: yetersiz data

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi

Organik madde açısından kirlilik yükü, yaklaşık olarak evsel atıksu seviyesinde olup, bazen çok yüksek değerlere de ulaşabilmektedir. İletkenlik, sodyum tuzları ( sülfat, klorür, anyonik yüzey aktif maddeler) nedeniyle oldukça yüksektir. Eğer polifosfatlar kullanılıyorsa normalde evsel atıksu seviyesinde olan fosfat miktarı artmaktadır. Klorlu organik maddelerin miktarı ürüne ve ilave katkı maddelerine

bağlıdır. Klorla ağartma yapılıyorsa atıksudaki klorlu organik madde miktarı artmaktadır ( Sözen, 1991).

**Tablo 2.3.** Türkiye tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonu (Orhon ve diğ., 1996)

Proses	Ortalama konsantrasyon (mg/l)						
	KOİ	BOİ <sub>5</sub>	AKM	Y-G	Krom	Fenol	Sülfür
Yün yıkama	9000	3000	4000	3000	-	-	-
Keçeleştirilmiş kumaş son işlemleri	1200	300	200	-	-	-	1,0
Örgü kumaş son işlemleri	1000	350	300	53	0,5	0,24	0,2
Stok ve İplik son işlemleri	1200	500	40	100	5,0	-	2,0
Dokunmuş kumaş son işlemleri	1200	650	300	14	0,04	0,04	3,0
Halı son İşlemleri	2000	700	100	30	0,005	0,001	0,002
Dokusuz yüzeyli kumaş işlemleri	3850	1230	80	-	-	-	-
Jean yıkama işlemi	1000	300	300	-	-	-	-

EPA ‘nın belirlediği, tekstil endüstrisinde atıksu oluşturan işlemler Tablo 2.1’de; alt kategoriler için atıksu karakterizasyonu ve su kullanımı değerleri Tablo 2.2’de verilmiştir ( EPA, 1996). Türkiye’de tekstil endüstrisi için yapılan çalışmalardan elde edilen karakterizasyon, Tablo 2.3’de özetlenmiştir ( Orhon ve diğ., 1996). Çeşitli elyafların ürüne dönüştürülmesi sırasında geçtiği işlemler ve bu işlemlerden kaynaklanan atıksuların pH, BOİ<sub>5</sub>, TKM ve su kullanım aralıkları Tablo 2.4. ‘de verilmiştir.

Boyama proseslerinden çıkan atıksuların kirlilik yüklerini sadece prosesin kimyası değil, işlemin kesikli veya sürekli oluşu da etkiler. Su boya oranı ve boyanın ne kadarının elyafa tutunduğu da atıksu karakterinin belirlemektedir. Boyama işlemine bağlı atıksu karakteristikleri, elyaf cinsine ve boyama metoduna bağlıdır.



Elyafa fiske olmayan boyalar, inorganik ve organik yardımcı kimyasallar, boyama prosesinden kaynaklanan atıksuda renk, yüksek çözünmüş katı madde, yüksek KOİ ve bazen yüksek BOİ<sub>5</sub>'e sebep olur. Tablo 2.5.'de değişik boyama işleminden kaynaklanan atıksuların kirletici özellikleri verilmiştir.

**Tablo 2.4.** Tekstil endüstrisi su bazlı prosesler ve kirlilik yükleri (Correia, 1994).

Elyaf	Proses	pH	BOİ <sub>5</sub> (mg/l)	TKM (mg/l)	Su kullanım (l/kg)
Pamuk	Haşıl sökme	---	1700-5200	16.000-32.000	3-9
	Piştirme	10-13	50-2900	7600-17.400	26-43
	Kasar	8,5-9,6	90-1700	2300-14.400	3-124
	Merserizasyon	5,5-9,5	45-65	600-1900	232-308
	Boyama	5-10	11-1800	500-14.100	8-300
Yün	Piştirme	9-14	30.000-40.000	1129-64.448	46-100
	Boyama	4,8-8	380-2200	3855-8315	16-22
	Yıkama	7,3-10,3	4000-11.455	4830-19.267	334-835
	Nötralizasyon	1,9-9	28	1241-4830	104-313
	Kasar	6	390	908	3-22
Naylon	Piştirme	10,4	1360	1882	50-67
	Boyama	8,4	368	641	17-33
Akrilik	Piştirme	9,7	2190	1874	50-67
	Boyama	1,5-3,7	175-2000	833-1968	17-33
	Son durulama	7,1	668	1191	67-83
Polyester	Ön terbiye	---	500-800	---	25-42
	Boyama	---	480-27.000	---	17-33
	Son durulama	---	650	---	17-33
Viskon	Ön yıkama, boyama	8,5	2832	3334	17-33
	Tuz banyosu	6,8	58	4890	4-13
Asetat	Ön yıkama, boyama	9,3	2000	1778	33-50

**Tablo 2.5.** Boyama atıksularının karakteristikleri ( EPA, 1996).

Boya türü	Elyaf türü	pH	Renk ADMI	BOİ <sub>5</sub> mg/l	TOK mg/l	AKM mg/l	ÇKM mg/l
Asit	Poliamid	5,1	4000	240	315	14	2028
Asit/ Krom	Yün	4,0	3200	135	210	9	1086
2:1 Metal Kompleks	Poliamid	6,8	370	570	400	5	3945
Bazik	Poliakrilik	4,5	5600	210	255	13	1469
Bazik	Polyester	5,0	1300	1470	1120	4	1360
Direk (gelişmiş)	Rayon	3,2	2730	12	55	13	918
Direk	Rayon	6,6	12.500	15	140	26	2669
Bakırlandırma - Direk	Pamuk	5,0	525	87	135	41	2763
Reaktif (kesikli)	Pamuk	11,2	3890	0	150	32	12.500
Reaktif (sürekli)	Pamuk	9,1	1390	102	230	9	691
Azoik	Pamuk	9,3	2415	200	170	387	10.900
Sülfür (sürekli)	Pamuk	3,7	450	990	400	34	2000
Vat	Pamuk	11,8	1910	294	265	41	3945
Dispers (yüksek sıcaklık)	Polyester	10,2	1245	198	360	76	1700
Dispers (oda sıcaklığı)	Polyester	7,8	315	234	300	39	914
Dispers	Polyester (halı)	7,1	215	159	240	101	771
Dispers	Poliamid (halı)	8,3	100	78	130	14	396
Dispers/asit/bazik (sürekli)	Poliamid (halı)	6,5	< 50	130	160	49	258
Dispers/asit/bazik (kesikli)	Poliamid (halı)	6,7	210	42	130	8	450
Dispers/vat (sürekli)	Pamuk+polyester	9,1	365	360	350	9	691

## 2.5. Renk ve Boyar maddeler

Renk, organik bileşiğin yapısındaki “kromofor grup” özelliklerine bağlı olarak, görünür ışığın belli dalga boyunu yutması ve geri kalan dalga boylarını yansıtması sonucu göz tarafından karakteristik renkte görülmesi şeklinde tanımlanır.

Kromofor grupların görünür ışığı oluşturan dalga boylarında yuttuğu kısımlara “absorblanan renk”, yansıttığı kısımlara ise “komplementer renk” denir. Tablo 2.6.’de absorblanan dalga boylarına göre yansıtılan renkler verilmiştir.

Işık absorpsiyonu için molekülde doymamışlık şarttır. Absorpsiyonun tarifi için maddenin belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonunun maksimum şiddeti verilir. 2500-10000 Å arası seçimli absorpsiyon yapan gruplara daha önce de belirtildiği gibi “kromofor gruplar” denir. Üzerinde kromofor bir grup taşıyan bileşiğe “kromojen” adı verilir. Kromofor grupları, nitro (R.NO<sub>2</sub>), nitrozo (-N<sub>2</sub>O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilenik çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur (Sevimli, 2000).

**Tablo 2.6.** Absorblanan ve yansıtılan dalga boyuna göre renk oluşumu (Vigo, 1994).

<b>Dalga Boyu, nm</b>	<b>Absorbe edilen renk</b>	<b>Komplementer renk</b>
400- 435	Menekşe	<i>Sarı – Yeşil</i>
435- 480	Mavi	<i>Sarı</i>
480- 490	Yeşil- Mavi	<i>Oranj</i>
490- 500	Mavi- Yeşil	<i>Kırmızı</i>
500- 560	Yeşil	<i>Mor</i>
560- 580	Sarı- Yeşil	<i>Menekşe</i>
580- 595	Sarı	<i>Mavi</i>
595- 605	Oranj	<i>Yeşil- Mavi</i>
605- 700	<i>Kırmızı</i>	<i>Mavi- Yeşil</i>

Organik bir bileşiğin boyar madde için olması molekülde kromofordan başka oksokrom amino (-NH<sub>2</sub>), yer değiştiren amino (NHR, -NR<sub>2</sub>), hidroksil (-OH), metoksil (-OCH<sub>3</sub>), sülfonik (SO<sub>3</sub>H) ve karboksil (COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Asidik boyar maddelerin oksokrom grupları genellikle fenol hidroksili, bazik boyar maddelerinki ise - NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, NHR gibi bazik gruplardır. Oksokromlar renkli organik bileşiğe iki sebeple boyar madde özelliği kazandırır.

1. Oksokrom gruplar elektron kaynağı olup ortaklanmamış elektron çift veya çiftleri içerir. Bu elektron çiftleri molekülün hem daha uzun dalga boylarının absorplanmasını ( rengin yoğunluğunun artışı), hem de az konsantrasyonda daha çok absorpsiyon yapmasını ( rengin şiddetinin artışı) sağlar.

2. Oksokrom gruplar mordan boyaların kumaşla birleşmesini sağlar.

Sentetik boyar maddeler, yapısal olarak çok fazla çeşitlilik göstermektedirler. Ayrıca sentetik boyar maddeler güncel teknolojinin pek çok alanında tekstil endüstrisinin değişik kolları, dericilik, kağıt üretimi, gıda teknolojileri, zirai araştırma, fotoelektrokimyasal piller, saç boyama v.b. yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel ölçekte çok sık kullanılan boyar maddelerin kimyasal sınıfları; azo, anthraquinone, sülfür, indigo, trifenilmetil (trityl), ve ftalosiyanın türevleridir. Ancak, azo türevlerinin endüstride kullanım oranı tüm diğer sentetik boyar maddelerden önemli miktarda fazladır ( Bayduz,1996).

Endüstride sayısı 10,000'in üzerinde boyar madde kullanılmakta ve dünyada her yıl yaklaşık 280,000 ton boyalı atıksu alıcı ortama deşarj edilmektedir. Geniş üretim ve uygulama alanından dolayı, sentetik boyar maddeler ciddi sağlık-risk faktörlerine ve çevresel kirliliğe sebep olabilirler. Bununla beraber, endüstriyel gelişmeye karşı çevreyi koruma görüşünün artışı, çevreye dost teknolojilerin gelişmesini arttırmakta, su tüketimini ve dolayısıyla atıksu oluşumunu en aza indirmektedir. Önemli miktarda sentetik boyar maddenin atıksuda ortama deşarjı sosyal ve yasal problemlere sebep olup, çevre bilimciler için çözülmesi gereken önemli bir mesele olmaktadır ( Chaudari, 2006).

### **2.5.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması**

Boyalar üzerinde buldukları kromofor gruplara göre ( nitrozo, nitro, azo, azoik, antrakinon, indigo v.b.) veya uygulama metotlarına göre ( asit, bazik, dispers, vat, reaktif, direk v.b.) sınıflara ayrılırlar ( Becerir, 2006).

Tablo 2.7.'da çok sık kullanılan ve elyafa uygulanaşına göre sınıflandırılmış boyaların karakteristikleri, uygulama metotları ve diğer özellikleri verilmiştir.

**Tablo 2.7.** Uygulamalarına göre boyar madde sınıflandırılması (Sevimli, 2000).

<b>Boya sınıfı</b>	<b>Karakteristik</b>	<b>Elyaf tipi</b>	<b>Boya-elyaf tutunma mekanizması</b>
<b>Asit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• anyonik</li> <li>• suda çözünürlüğü yüksek</li> <li>• yağ haslıkları zayıf</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• naylon</li> <li>• yün</li> </ul>	• iyonik bağ
<b>Metal kompleks asit boya</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• anyonik</li> <li>• suda çözünürlüğü düşük</li> <li>• yağ haslıkları iyi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• naylon</li> <li>• yün</li> </ul>	• iyonik bağ
<b>Direk</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• anyonik</li> <li>• suda çözünürlüğü yüksek</li> <li>• yağ haslıkları zayıf</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pamuk</li> <li>• viskon</li> </ul>	• iyonik bağ
<b>Bazik veya katyonik</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• katyonik</li> <li>• suda çözünürlüğü yüksek</li> </ul>	• akrilik	• iyonik bağ
<b>Dispers</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• koloidal dispersiyon</li> <li>• suda çözünürlüğü çok düşük</li> <li>• yağ haslıkları iyi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• polyester</li> <li>• naylon</li> <li>• akrilik</li> <li>• selüloz asetat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• koloidal impregnasyon</li> <li>• adsorpsiyon</li> </ul>
<b>Reaktif</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• anyonik</li> <li>• suda çözünürlüğü yüksek</li> <li>• yağ haslıkları iyi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pamuk</li> <li>• yün</li> <li>• viskon</li> </ul>	• kovalent bağ
<b>Sülfür</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• koloidal</li> <li>• suda çözünmez</li> <li>• yağ haslıkları iyi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pamuk</li> <li>• viskon</li> </ul>	• boya banyoda ipliğe çöktürülür
<b>Vat</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• koloidal</li> <li>• suda çözünmez</li> <li>• yağ haslıkları iyi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pamuk</li> <li>• viskon</li> </ul>	• boya banyoda ipliğe çöktürülür
<b>Azoik</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• koloidal</li> <li>• suda çözünmez</li> <li>• yağ haslıkları iyi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pamuk</li> <li>• viskon</li> </ul>	• boya banyoda ipliğe çöktürülür
<b>Mordan veya krom</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• anyonik</li> <li>• suda çözünür</li> <li>• yağ haslıkları iyi</li> </ul>	• yün	• iplik-krom-boya kompleksi

### 2.5.2. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Bazik boyar maddeler, organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon halinde olduğundan katyonik boyar maddeler de denir. Pozitif yük taşıyıcısı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik olarak etki ettiklerinden sulu çözeltide boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla elyaf boyar madde tuzunu meydana getirirler.

Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla zayıf asidik ortamda boyama yapılır. 80-90 °C'de poliakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyar ve kumaştan ayrılmazlar. Bazik boyalarla akrilik, modakrilik, modifiye naylon ve polyesterler gibi sentetik elyaflar boyanmaktadır.

Bazik boyar maddeler su ortamında yüksek toksisite etkisi yaparlar. Ancak uygun şartlarda boyar maddenin % 100'e yakın kısmı boyanacak materyale geçer (Sevimli, 2000).

### 2.5.3. Asit Boyar Maddeler

Asit Boyar Maddeler, moleküllerinde bir veya birden fazla sülfonil veya karboksilik asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyar madde anyonudur. Suda çözünür ve boyama 60-80 °C'de asidik veya nötr ortamda yapılır. Asit boyaların yaş haslıkları zayıftır ve iyileştirmek için mordanlar kullanılır. Mordanlar Cr, Sn, Cu ve Al içerirler. Asit boyar maddelerin elyafa fiksasyonu boya çeşidine göre % 80-93 arasında değişmektedir.

Bu tip boyar maddeler yün, ipek, naylon gibi nitrojenik elyafa asit veya nötr banyodan modifiye edilen akrilik elyafa uygulanabilmektedir. Çoğunluğu parlak olan çok miktarda renk tonları elde edilmektedir (Sevimli, 2000; Becerir, 2006).

### 2.5.4. Direk Boyar Maddeler

Direk Boyar Maddeler, genellikle sülfonik asitlerin bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Direk

boyaların çoğu disazo, poliazo grubu taşıyan azo boyar maddelerdir. Boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Kağıt ve deri boyama, pamuk, rayon, keten, jüt, kendir, ipek ve naylon elyafta kullanılırlar.

Direk boyar maddeler ile boyama nötr veya zayıf alkali ortamda sodyum sülfat veya sodyum klorür ilavesi ile kaynama sıcaklığında gerçekleşir. Elyafa % 70-95 arasında fikse olurlar ( EPA, 1996; Bayduz 1996; Becerir, 2006).

### **2.5.5. Mordan Boyar Maddeler**

Mordan Boyar Maddeler, asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordanlama yapılır, mordan olarak Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir. İpek, naylon, selülozik elyaf ve esas olarak yün boyamda kullanılırlar. Bu boyar maddeler çeşitli renklerdeki metal kompleksleri oluşturmak için alüminyum, krom, kobalt, bakır, nikel veya demir tuzlarını bağlayıcı kabiliyeti olan grupları içerirler ( EPA, 1996).

### **2.5.6. Reaktif Boyar Maddeler**

Reaktif boyar maddeler, diğer bütün boyar maddelerden farklı olarak lif makromolekülleriyle reaksiyona girebilen ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen boyar maddelerdir. Selülozdaki hidroksil, yündeki amino ve hidroksil ve poliamidlerdeki amino grupları aktif gruplardır. Reaktif boyar maddeler bu gruplarla bağ yapabilen fonksiyonel gruplar bulundurlar. Kovalent bağ alkali ortamda oluşur ve mordanlardaki metal kompleks bağlarından daha sağlamdır. Reaktif boyar maddeler kimyasal yapılarında elyafa bağlanan ve renk veren kromofor grubu, elyafın aktif grubuyla reaksiyona giren reaktif grup ve bu iki grubu bağlayan köprü grup bir de suda çözünürlüğü arttıran sülfonik asit grubu bulundurlar.

Reaktif boyar maddeler, genellikle pamuk ve rayon gibi selülozik elyafların boyanmasında; bazen de yün, ipek, naylon ve deri boyamada kullanılırlar. Fiksasyonun sağlanması için çok miktarda tuz kullanılır. Buna rağmen boya banyolarından önemli

miktarda fiske olmamış boyar madde, tuz ve banyonun reaktif boyar maddeden temizlenmesi için kullanılan anyonik deterjan deşarj edilir. Tipik olarak elyafa fiksasyon % 60-90 arasında gerçekleşir.

Reaktif boyar maddelerin bazı genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz;

1. Reaktif boyalar bütün spektrum boyunca parlak renklere sahiptir,
2. En az renk kaybı ile mükemmel yaş haslıkları vardır,
3. Işık haslıkları orta-iyi arasındadır,
4. Pek çok uygulama metodu seçeneği sunar,
5. Klor haslıkları düşüktür,
6. Kesikli boyama süreleri uzundur,
7. Boyar madde ile kimyasal madde maliyetleri düşüktür,
8. Gidere atılan atık boya % 30-40 seviyelerinde olabilir,
9. Boyama makinelerinin çözelti oranları azaldıkça gidere atılan kimyasal madde miktarı da azalmaktadır.

Bu boyar maddeler yapılarındaki reaktif gruplar ile kolayca tanınabilirler. Reaktif boyalar renk kromoforu olarak asit ve direk boyalara benzer kromoforları kullanırlar. Bunlardan en önemlisi azo kromofordur (-N=N-). Diğer kullanılan kromoforlar mono ve disazo, trifenoksazin, ftalosiyanın, antrakınon ( parlak maviler) dur. Bütün reaktif boyar maddeler, çözünürlük için sodyum sülfonat grupları içerirler ve suda çözündüklerinde renkli sülfonat anyonları ve sodyum katyonları verirler. Çoğu reaktif boyar madde 1- 4 sülfonat grup içerir.

Reaktif boyar madde molekülleri kendilerine has reaktif özellik içerirler. Temel olarak boyar madde yapılarına göre sınıflandırmada iki ana gruba ayrılabilirler. Bu iki ana grup karbon-azot halka yapıları ve maskelenmiş vinilsülfonlardır. Reaktif grupların reaktivitelerine göre de; yüksek reaktifliğe sahip soğukta boyayan reaktif boyar maddeler, orta derecede reaktifliğe sahip ılıkta boyayan reaktif boyar maddeler, düşük reaktifliğe sahip sıcakta boyayan reaktif boyar maddeler olmak üzere de üç sınıf altında verilebilir ( Becerir, 2006).



### **2.5.7. Vat Boyar Maddeler**

Vat boyar maddeler, moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunurlar. Suda çözünmezler ancak sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid gibi indirgenin etkisiyle suda çözünebilen loyko bileşiklerine dönüşmektedirler. Loyko bileşiği elyaf tarafından adsorplandıktan hemen sonra oksitlenerek suda çözünmeyen pigmente dönüşür.

Vat boyar maddeler, genellikle pamuk ve selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca naylon ve polyester-selülozik elyafın boyanmasında, nadiren yün ve asetat boyanmasında da kullanılırlar ( Sevimli, 2000; Becerir, 2006).

### **2.5.8. Dispers Boyar Maddeler**

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil gruplar içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Suda çözünürlükleri çok düşüktür. Sentetik elyaf polimerlerine dispersiyonla transfer edilirler. Elyafa difüzyonu yavaş olduğundan, boyama işlemi uzun sürmektedir. Uygulama için bazen yüksek sıcaklık ve basınç gereklidir. Elyafa fiksasyonu % 80-92 arasındadır. Sentetik elyaflarda yaygın olarak, polyesterde ve selüloz asetat rayon, naylon, akrilik elyaf gibi malzemelerin boyanmasında kullanılır ( Sevimli, 2000; Becerir, 2006).

### **2.5.9. Kükürt Boyar Maddeler**

Nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Selülozik elyafın, özellikle pamuğun renklendirilmesinde kullanılan bu boyar maddelerin günümüzde kullanılan renk paleti içinde önemli bir yeri vardır. Suda çözünmeyen, loyko ve suda çözünen kükürt boyar maddeler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Bu boyar maddelerin elyafa fiksasyonu % 60-70 arasındadır ( Sevimli, 2000; Becerir, 2006).

### 2.5.10. Azoik Boyar Maddeler

Azoik boyar maddeler suda çözünmeyen pigmentlerdir. Selülozik elyaf (özellikle pamuk), rayon, selüloz asetat, keten, jüt, kendir, polyester boyanmasında kullanılmaktadır. Genel olarak iki ayrı reaktif bileşikten oluşmakta ve bunlar kumaşa iki ayrı kademedede uygulanmaktadır. Bu iki bileşiğin reaksiyonu elyafta renkli azo kromoforunu oluşturmaktadır. Boyama sırasında azoik boyalar elyafın içinde oluşurlar. Azoik boyalar parlak ve koyu yeşil, turuncu, kestane rengi, deniz mavisi, kahverengi ve siyah renkler oluştururlar. Yaş ve ışık haslıkları iyidir( Sevimli, 2000).

### 2.5.11. Metal Kompleks Boyar Maddeler

Bileşimlerinde azo ve anyonik gruplar bulundurduklarından, protein ve poliamid elyaflarda dayanıklı olduklarından asit boyalar olarak sınıflandırılırlar. Anyonik gruplar metal boya oranına bağlı olarak değişir. Metal kompleks boyalarda en çok kullanılan krom ve kobalt tuzlarıdır. 1:1 metal kompleks boyalar bir veya iki adet - SO<sub>3</sub>H grubu taşırlar ve kuvvetli asidik ortamda uygulanırlar. 1:2 metal kompleks boyalar iyonize grup taşımazlar, ancak boyanın suda yeterli çözünürlüğünü sağlamak için - SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> veya - SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> gibi yüksek dereceden polar gruplar taşırlar. Bu tip boyalar zayıf asit veya nötral ortamlarda uygulanırlar ( Vigo, 1994; Sevimli, 2000; Becerir, 2006).

## 2.6. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı

Tekstil endüstrisi atıksuları, üretimdeki proses çeşitliliği, boyar madde çeşitliliği ve yardımcı kimyasal maddelerin çeşitliliğinden dolayı tanımlanması en zor atıksulardandır. Ancak ortak bazı parametreler bütün tekstil endüstrisi atıksularının karakteristik özelliklerindedir. Bunlar renk, yüksek ÇKM, yüksek KOİ, geniş pH aralığı ve üretim proseslerinde çok fazla su kullanımınıdır. Tekstil endüstrisi atıksularını diğer atıksulardan ayıran en önemli özellik renk parametresidir ( Akal-Solmaz ve diğ., 2006; Kurbus ve diğ., 2007).

Tekstil atıksularının geniş pH aralığı konvansiyonel biyolojik ve kimyasal arıtma tesislerinde zorluklara sebep olmaktadır. Yoğun renk ve ÇKM'nin birlikte bulunması,

atıksuda yüksek oranda bulanıklığa sebep olmaktadır. Boyar maddelerin yüksek moleküllü bileşikleri aktif çamur sistemlerinde biyolojik olarak indirgenememektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları ve diğer renkli atıksuların arıtılmasında kimyasal ve biyolojik yöntemler yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Konvansiyonel parametreler açısından başarılı olan bu sistemler, renk giderimi açısından yetersiz kalmaktadır.

**Tablo 2.8.** Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için çeşitli teknolojiler  
( Vandevivere ve diğ.,1998).

Proses	Arıtma kademesi	Uygulama durumu	Performans	Sınırlama
Fenton prosesi	Ön arıtma	G.Afrika'da büyük ölçekli tesisler	Çok iyi renk giderimi, düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti.	Toksik çamur oluşumu.
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot ölçek	Ucuz. Çok iyi renk giderimi.	Köpük oluşumu, kısa elektrot ömrü.
Flotasyon	Ön arıtma	Laboratuvar ölçek	%90 renk, %40 KOİ giderimi. Ucuz.	
Membran	İkinci kademe/ ileri arıtma	G. Afrika'da yaygın.	Yüksek performans. Su ve kimyasal geri kazanımı.	Konsantrenin bertarafı zor, pahalı.
Aktif çamur	İkinci kademe arıtma	Yaygın	KOİ ve N giderimi	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk ve yüzey aktif mad.
Anaerobik+Aerobik	İkinci kademe arıtma	Çok az tesis var.	İyi KOİ, renk ve toksik mad. Giderimi.	Yüksek kalıcı KOİ ve renk.
Biyofilm reaktörler	İkinci kademe arıtma	Çin'de pilot tesisler var.	İyi KOİ ve renk giderimi.	
Mantar(Fungi)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	İkinci kademe arıtma	Laboratuvar ölçek	Çok iyi renk giderimi.	
Koagülasyon-Flokülasyon	Ön arıtma, ikinci kademe/ ileri arıtma	Çok yaygın	Çok iyi renk giderimi. Su geri kazanımı.	Çamur problemi.
Ozon	İleri arıtma	Büyük ölçekli tesisler	Çok iyi renk giderimi. Su geri kazanımı.	Pahalı, aldehit oluşumu.
Sorpsiyon (karbon, kil, biyokütle)	Ön arıtma	Sorbent tipine göre laboratuvar / tam ölçek	Etkili ve ucuz sorbentler. Su geri kazanımı	Yüksek bertaraf ve rejenerasyon maliyeti.
Fotokataliz	İleri arıtma	Pilot ölçek	İyi renk, toksik mad. giderimi.	Sadece son adımda

Bazı boyar maddeler için uygun sonuçlar veren fiziko-kimyasal prosesler bütün boyar maddelere uygulanamamaktadır. Tüm bu problemlere karşın tekstil atıksularının renk dışındaki bütün parametreleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma faaliyetleriyle giderilebilmektedir (Arslan ve Balcıoğlu, 1999; Garcia-Montano, 2006). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan prosesler, uygulanma durumları, performansları ve sınırlamaları Tablo 2.8.'de verilmiştir.

Ülkemizde hala bir deşarj limiti olmayan ancak dünyanın gelişmiş birçok ülkesinde denetlenen bir parametre olan rengin giderilmesiyle ilgili değişik arıtma uygulamaları yapılmakta ve çok sayıda araştırma sürdürülmektedir. Adsorpsiyon, kimyasal koagülasyon, elektrokimyasal metotlar, membran, iyon değişimi, oksidasyon ve ileri oksidasyon teknikleri renk giderimi konusunda üzerinde durulan arıtma teknolojileridir.

Gelişmiş ülkelerin atıksularını kanalizasyona ve alıcı ortama deşarjında renk parametresine getirdiği sınırlamalar, konvansiyonel parametrelerin limit değerinin azaltılması, klasik arıtma sistemlerinin dışında yeni ve renk giderimi açısından etkili prosesleri araştırma yolunu açmıştır.

**Tablo 2.9.** Boya sınıflarına göre renk giderme metotları (Correia ve diğ.,1994).

Sınıflama	Boya türü	Şarj/çözelti durumu	Teknoloji
Non- iyonik	Dispers Azoik Vat Sülfür	Negatif yükle şarj Kolloidal	Koagülasyon Membran Oksidasyon
Anyonik	Asit Reaktif Direk Mordan Metal kompleks	Anyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon değişimi Membran Oksidasyon
Katyonik	Bazik	Katyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon değişimi Membran Oksidasyon

Tablo 2.9. boya sınıflarına göre yaygın olarak kullanılan renk giderme metotlarını göstermektedir (Correia ve diğ.,1994). İleri oksidasyon prosesleri olarak

adlandırılan metotlar;  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ,  $Fe^{+2}/H_2O_2$ ,  $TiO_2/UV$  gibi kombinasyonlardan oluşmaktadır.

Geleneksel atıksu arıtma teknolojileri, sentetik boyar maddelerin kimyasal stabilitelelerinden dolayı, bu kirleticilerin arıtımında yetersiz kalmaktadır. 18 azo boyar maddenin 11 tanesinin, aktif çamura adsorbe olarak biyolojik aktif çamur sisteminden arıtılmadan geçtiği, içlerinden sadece 3 tanesinin (Acid Orange 7, Acid Orange 8, and Acid Red 88) biyolojik olarak parçalandığı Shaul ve diğ., (1991) tarafından doğrulanmıştır.

Sentetik boyar maddelerin su ve atıksulardan giderilmesi ve çevresel etkilerinin azaltılması için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu teknolojiler; inorganik/ organik matrise adsorpsiyon, fotokataliz ve/ veya oksidasyon prosesleri, mikrobiyal yada enzimatik dekompozisyon v.b. prosesleri içermektedir (Hao ve diğ., 2000). Tünay ve diğ. (1996)' da kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon-biyolojik arıtma gibi çeşitli metotların renk giderim verimlerinin karşılaştırmıştır. Kimyasal oksidasyonun diğer yöntemlere göre oldukça etkili olduğu; ancak, oksidan tipinin verim üzerindeki etkisinin de büyük olduğu sonucuna varılmıştır (Forgacs ve diğ., 2004).

### 2.6.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri Oksidasyon Teknolojileri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlediği proseslerdir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan "ileri" nitelendirmesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon proseslerine nazaran daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ticari olarak uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) büyük çoğunluğunda UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalinin üretimini yapmaktadırlar ( Yonar, 2005). Son yıllarda çevresel kirlenmelerle ilişkili olarak ekolojik risklere ve insan sağlığına artan duyarlılıktan dolayı çevresel düzenlemelerde daha katı kurallar alınmıştır. Bu yüzden bu ihtiyaçları daha az maliyetle gerçekleştirebilmek için ileri arıtma teknolojileri geliştirilmiştir.

Bu teknolojilerin bir grubu olan ileri oksidasyon prosesleri, ortam koşullarına karşı daha az seçici, düşük elektrofilik karakterli bir oksidan olan hidroksil radikali

(OH•) üretirler. Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri tablo 2.10.' da verilmiştir.

**Tablo 2.10.** Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri ( Zhou ve Smith 2002; Metcalf Eddy, 2003, Al-Kdasi ve diğ., 2004).

Oksidan	Elektrokimyasal oksidasyon potansiyeli (eV)
OH•	2.80
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.42
O <sub>3</sub>	2.08
HO <sub>2</sub>	1.90
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.78
MnO <sub>4</sub>	1.70
CrO <sub>7</sub> <sup>-2</sup>	1.60
Cl <sub>2</sub>	1.36

Biyolojik olarak ayrışamayan, çoğunlukla toksik ve /veya inert kirleticilerin oksidasyonu için gerekli hidroksil radikali fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan yollarla üretilebilir. Bu proseslerin en önemli özelliği endüstriyel bir atıksuyun toksisitesini azaltması ve biyolojik arıtılabilirliğini artırmasıdır.

İleri oksidasyon proseslerinin avantajları;

- Hızlı arıtım süresi (dakikalar mertebesinde, en fazla birkaç saat),
- Atıksu -KOİ< 1000 mg/l olduğunda çok etkili,
- Birçok farklı moleküler yapıdaki organik ve inorganik kirleticiler için etkili olarak kullanılır.

Dezavantajları;

- Oksidanın seçici olması,
- pH, sıcaklık, reaksiyon süresi kontrolü gerekliliği (hepsi için değil),
- yüksek işletme maliyeti (elektrik enerjisi),

olarak sayılabilir ( Erdinç, 2006).

Bu oksidasyon teknolojilerinin çoğu, özellikle gerçek atıksudaki kompleks bileşiklerin tam olarak parçalanmasında yetersiz kalmakta ve dahası, bu teknolojiler için kullanılmakta olan reaktörler büyük hacimli atıksular için uygulanamamaktadır. Bu yüzden, toksisitenin belli bir seviyeye getirilmesi için oksidasyon prosesi uygulanıp, daha sonrasında konvansiyonel yöntemler kullanılarak daha fazla arıtma sağlanabilir (Beltran ve diğ.,1999a,b; Engwall ve diğ.,1999; Kitis ve diğ.,1999; Mastin ve diğ., 2001). Konvansiyonel metotların etkililiğinin, kullanılacak olan oksidasyon teknolojisine ve giderilen toksisiteye bağlı olduğunu da belirtmek gerekir. Bu yüzden, doğru ön arıtma prosesini seçmek tüm atıksu arıtma ünitesinin etkinliğini arttırmak açısından çok önemlidir ( Gogate ve Pandit, 2004a).

İOP'de OH• radikalini oluşturmanın pek çok yolu vardır. Tablo 2.11'de bu yolların bir listesi verilmiştir. Bu prosesler arasında O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV tekstil endüstrisi atıksularının oksidasyonunda umut vaat eden tekniklerdir.

**Tablo 2.11.** İleri oksidasyon prosesleri ( Al-Kdasi ve diğ., 2004).

Proses
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/Fe <sup>2+</sup> (Foto Fenton)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)
Ozon/UV(gas fazda da uygulanabilir)
Ozon/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ozon /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ozon/TiO <sub>2</sub> /elektron demeti radyasyonu
Ozon/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ozon + elektron demeti radyasyonu
Ozon/ ultrasonik
UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

İleri oksidasyon prosesleri, kimyasal ve fotokimyasal olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Parsons, 2004).

- Kimyasal İOP → O<sub>3</sub> ( yüksek pH), O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/Mn(II), O<sub>3</sub>/ Fe(II), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe(II), Ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ultrasound/ O<sub>3</sub>, Elektro-Fenton.

- Fotokimyasal İOP → Vakum Ultraviyole (VUV) fotolizi, O<sub>3</sub>/ UV-C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV-C, Foto-Fenton, TiO<sub>2</sub>-UV-A

### 2.6.1.1. Ozonlama (O<sub>3</sub>)

Ozon su ve atıksu için çok kuvvetli bir oksidandır (  $E^\circ = + 2.07 \text{ V}$  ). Suda çözüldüğü zaman kirleticilerle iki yolla reaksiyona girer; moleküler ozon olarak direk oksidasyon ya da hidroksil radikali oluşturup endirek olarak (Baig ve Liechti, 2001). Klasik ince kabarcık üreten ozon jeneratörü %90 verim ve yüksek performansı sebebiyle ozonlama için en çok seçilen iletkenidir (Zhou ve Smith, 2002). Ozonlama ile, renk ve kokunun giderildiği çok güçlü bir oksidan ve etkili dezenfeksiyon sağlanır, iz miktardaki toksik sentetik organik maddeleri yok edilir ve koagülasyon desteklenmiş olur (Langlais ve diğ., 1991).

Mehmet ve Hasan (2002)'a göre ozonlama (300 mg/dm<sup>3</sup>) tekstil endüstrisi atıksuyunun biyolojik parçalanabilirliğini 1.6 kat arttırmıştır. Jianging ve Tingwei (2001) ile azo boyar madde içeren atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğinde 11- 66 kat, simule reaktif boyar madde ve reaktif yellow 84 içeren atıksu için 80 kat artış kaydedilmiştir (Koch ve diğ., 2002). Bu bulgulara göre, biyolojik parçalanabilirlikteki artış boyar madde tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Yapılan araştırmalara göre ozon, reaksiyona girme süresi uzun olan vat ve dispers boyar maddeler hariç tüm boyaların renk gideriminde etkilidir (Namboodri ve diğ., 1994; Marmagne ve Coste,1996; Rajeswari, 2000).

Birçok araştırmacı boyar maddenin oksidasyon oranının pH'a göre değiştiğini; pH arttıkça oksidasyonun da biraz arttığını belgelemişlerdir (Mehmet ve Hasan, 2002; Konsowa, 2003; Azbar ve diğ., 2004). Koch ve diğ.. (2002) hidrolize edilmiş Reactive Yellow 84 'ün 18.5 mg/l ozonla oksidasyonunda pH 6.1'den 3.2'ye düşürüldüğünde, oksidasyonun da azaldığı sonucuna varmışlardır. Konsowa (2003) pH 2'den 12'ye arttırıldığında boyanın renk giderim süresinde % 32 azalma kaydetmiştir. Alkali ortamda renk giderimindeki artışın sebebi, pH arttıkça hidroksil radikalleri tarafından ozonun parçalanmasındaki artış olabilir. Ozonun ayrışma oranı, yüksek pH'da oluşan hidroksil radikalleri ile artmaktadır. Ozonun ayrışması ve renk giderimi için, reaksiyon pH'ı en az 7 olmalıdır; burada reaksiyon etkili olmaya başlar ve karbonat iyonlarının



inhibe edici etkisinden de söz edilemez. Böylece yüksek KOİ ve TOK giderim verimleri elde edilir.

Ozonun diğer oksidasyon teknikleriyle; ses dalgalarıyla (Weavers ve diğ.,1998; Kang ve diğ.,1999a), UV radyasyonu (Beltran, 1997; Rice, 1997; Hautaniemi ve diğ.,1998; Balcioglu ve Getoff, 1998), g-radyasyonu (Balcioglu et al., 2000), Hidrojen peroksitle (Beltran ve diğ.,1998; Arslan ve diğ.,1999a; Balcioglu ve Arslan., 2001), Fenton oksidasyonu (Bauer ve Fallmann, 1997) hatta aerobik parçalama (Benitez ve diğ.,1999a,b) ile kombinasyonu etkili olarak uygulanabilir.

Arslan ve Balcioglu (2000), Reactive Black B ve Procion Yellow HE4R boyar maddelerini içeren boya banyosu çıkış suyuna, O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> karışımını saatte 2340 mg/l dozda 1.5 litre kapasiteli reaktöre uygulamışlar. Birkaç dakika içinde boyar maddenin giderildiği gözlenmiş fakat, KOİ ve TOK değerlerine göre ancak bir saat sonunda giderimin sağlandığı görülmüştür. Radikal tutucuların ilavesinin reaksiyon hızını etkilemediği, ozonun direk parçalama mekanizmasının üstün geldiğini göstermiştir. Uygulanacak optimum dozun atıksudaki boyar madde konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca soda ilavesinin, ozon ömrünü uzattığı da çalışma sonuçlarında belirtilmiştir. Ancak, bu sonuçların çalışılan çıkış suyuna has olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır.

#### 2.6.1.2. Ozon ve Hidrojen Peroksit ( Peroxone) Prosesi (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Glaze ve diğ., (1987) çalışmalarında, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve OH• radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir;





Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu (2.5)'de görülmektedir ( Yonar, 2005).



Hidrojen peroksit ve ozonun atıksuya birlikte ilavesi, ozonun ayrışmasını hızlandırır ve hidroksil radikali oluşumunu arttırır. Asidik pH'ta,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in ozonla reaksiyonu yavaş olurken, pH 5'in üstüne çıktığında  $\text{H}_2\text{O}_2$  tarafından ozonun ayrışması şiddetli bir şekilde hızlanır. Yüksek pH'larda,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin çok düşük konsantrasyonları bile  $\text{HO}_2^-$  iyonlarına disosiyeye olur. Bu iyonlar, ozonun ayrışmasında  $\text{OH}^-$  iyonlarından daha etkilidir (Staeclin ve Hoigne, 1982). Arslan ve diğ., (1999)'a göre,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  prosesi ile sentetik boyahane atıksuyunun arıtımı çıkış suyunun pH'ına bağlıdır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu 10 mM olduğunda, pH= 11.5 iken %74 olan ozon absorpsiyonu, pH= 2.5 iken sadece %11'dir. Bu olay, pH arttıkça  $\text{HO}_2^-$  iyonlarına disosiyeye olan  $\text{H}_2\text{O}_2$  miktarının da arttığını göstermektedir. Sonuç olarak, ozonun ayrışma hızı pH arttıkça artacaktır.

C.I. Reactive Blue 220 ve C.I. Reactive Yellow 15'in  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  prosesi ile tam renk giderimi 90 dakikada gerçekleşmiştir (Tanja ve diğ., 2003). Tanja ve diğ., (2003)'a göre, C.I. Reactive Blue 220'un renk giderimi çok zor C.I. Reactive Yellow 15'inki ise kolaydır. Diğer taraftan, Tanja ve diğ., (2003) aynı boyar maddelerin  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  prosesi ile 20 dakikada renk giderimini sağlamışlardır. Bu durumun sebebi ortam pH'ı olabilir.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ile renk giderimi asidik ortamda (pH=3) gerçekleşirken,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  oksidasyonu pH=12'de gerçekleştirilmiştir. Hidrojen peroksit alkali ortamda sodyum hidroksitle reaksiyona girer. Böylece ortamda hidroksil radikali oluşturacak hidrojen peroksit konsantrasyonu düşer.

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  prosesinin mikrobiyal büyüme üzerindeki inhibisyon etkisi  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  kütle oranına bağlıdır. Bu oran çeşitli boyar maddeler için 0.3- 0.6 arasında değişmektedir (Glaze, 1987; Singer ve Reckhow, 1999; Rein, 2001). Stanislaw ve Monika (1999) optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2 \text{ cm}^3$ ) ve  $\text{O}_3$  ( $100- 200 \text{ mg/dm}^3$ ) için inhibisyon etkisini %20 olarak bulmuşlardır.

Ozon ve hidrojen peroksitin birlikte kullanımına dayanan ileri oksidasyon prosesi hakkında şunların bilinmesi gerekir;

1. Bu proses moleküler ozon reaksiyonuna karşı daha az direnç gösteren kirleticiler için ve radikal zincir oluşturan bileşiklerin olmadığı sistemlerde uygulanabilir.

2. Maksimum verimi elde etmek için optimum ozon ve hidrojen peroksit konsantrasyonu ( çıkış suyu özelliklerine bağlıdır ve önceden yapılacak çalışmalarla belirlenir), nötral pH, düşük kirletici giriş konsantrasyonu, ön arıtma yapılarak düşük radikal tutucu ve moleküler ağırlığı yüksek organik madde konsantrasyonu ayarlanabilir.

3. Ozon kullanımını arttıracak bir reaktör dizaynetmek de kritik bir faktördür. Sprey kolonlar, baloncuk kolon ya da karıştırmalı reaktörlerden daha yararlı gibi gözükse de, atıksu hacmi arttıkça bunların kullanılabilirliği şüphelidir. Statik karıştırıcı kullanımının (de Traversay ve diğ., 2001) gaz-sıvı karışımı ve ozonun absorpsiyonunda çok etkili olarak kullanılacağı belirtilmiştir.

4. Kademeli injeksiyon sistemler konvensiyonel sistemlerden çok daha iyi sonuçlar elde etmeyi sağlayabilir. Reaktör serileri kullanmaktansa hidrojen peroksit veya ozonun, çıkış suyu özelliklerine bağlı olarak, artan konsantrasyonları bu yöntemle sisteme verilebilir. Zaten, hidrojen peroksidin çok aşamalı ilavesi, noktasal ilavesinden daha etkili bir yöntemdir ( Gogate ve Pandit, 2004b).

### **2.6.1.3. Ozon ve UV Prosesi (O<sub>3</sub>/UV )**

Rein (2001)'e göre, konvensiyonel ozonlama işlemi ile organik maddeler CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'e bütünüyle okside olmamaktadır. Oksidasyonda oluşan araürünler, başlangıçtaki kimyasal madde kadar hatta daha fazla toksik olabilir, UV radyasyonu reaksiyonun tamamlanmasını sağlayabilir. Etkili bir ozon fotolizi için UV lambasının maksimum radyasyon çıkışı 254 nm olmalıdır. Kimyasal maddeler hem hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek, hem de UV ışınları absorpsiyonuyla parçalandıkları için, O<sub>3</sub>/UV prosesi daha etkilidir (Rein, 2001; Metcalf ve Eddy, 2003). O<sub>3</sub>/UV prosesinde UV fotonları ozon moleküllerini aktive eder, böylece hidroksil radikallerinin oluşması kolaylaştırılmış olur.

Hung-Yee ve Ching-Rong (1995), O<sub>3</sub>/UV prosesinin ozonlama veya UV oksidasyonuna göre daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Oysaki, Perkowski ve Kos (2003) ozonlama ve O<sub>3</sub>/UV prosesi arasında renk giderimi konusunda önemli bir fark olmadığını söylemişlerdir. UV ışınları boyar madde tarafından fazlaca absorplandığı için hidroksil radikal oluşumu kısıtlanmaktadır ve ozonun hidroksil radikallere fotodekompozisyonu mümkün olduğundan, organik maddelerin ayrışmasını arttırmada O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinin giderim verimleri aynı olabilir. Normal şartlar altında, ozon tek başına organik maddelerle UV enerjisi için rekabete girerek UV ışını absorplayacaktır. KOİ giderimi açısından O<sub>3</sub>/UV prosesi biyolojik olarak arıtılmış tekstil atıksuyu KOİ'sini 200-400 mg/L'den 50 mg/L'e düşürürken, ozon tek başına 286 mg/L'e düşürmüştür (Bes-Piá ve diğ.,2003). Azbar ve diğ., (2004) bazik şartlarda (pH=9) O<sub>3</sub>/UV prosesinin yüksek KOİ verimi ile kullanılabileceğini kaydetmiştir.

O<sub>3</sub>/UV prosesinin optimum işletme şartları aşağıdaki şekilde oluşturulabilir;

1. Ozonun yüksek kısmi basıncı ve sürekli akımı,
2. Kirleticinin düşük başlangıç konsantrasyonu (gerekirse seyreltme yapılabilir);
3. İşletme sıcaklığının ayrışma hızını kuvvetlendirmek ve ozonun çözünürlüğünün yüksek sıcaklıkta azaldığı düşünülerek optimizasyonu,
4. İşletme pH'ı nötral ya da az alkali; 7-8 arasında olmalı,
5. Serbest radikaller kontrol mekanizması olduğu için, radikal tutucunun yüksek konsantrasyonu ayrışmayı inhibe eder ( Gogate ve Pandit, 2004b).

#### **2.6.1.4. UV ve Hidrojen Peroksit Prosesi (UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

Tekstil atıksularına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'in asidik veya alkali şartlarda tek başına uygulanması, UV radyasyonu ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'in fotolizi sonucu organik kirleticilerle reaksiyona giren hidroksil radikallerin (2OH•) oluşmasının yanında çok daha az etkilidir (Crittenden ve diğ., 1999). UV'nin sentetik tekstil atıksuyuna 1 saatlik uygulanmasında 2 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi, sonrasında gerçekleştirilen biyolojik arıtma prosesinde mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon etkisini %47'den % 26'ya düşürmüştür. (Stanislaw ve Monika, 1999; Stanislaw ve diğ., 2001). Galindo ve Kalt (1998) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinin renksizleştirmede, asidik ortamda (pH ≈ 3-4) daha etkili olduğunu belgelemişlerdir. Alkali ortamda renk gideriminin verimsiz olma nedeni, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in bu şartlarda UV ile

reaksiyonunda hidroksil radikalleri oluşturmayıp, dioksijen ve suya ayrışması. Bu yüzden ortamdaki hidroksil radikalleri konsantrasyonunun beklenenden az olduğu görülür. Ayrıca,  $H_2O_2/UV$  prosesi yüksek pH'da karbonat iyonlarının radikal tutucu olarak davranması da dezavantaj oluşturmaktadır. Sıcaklığın renk giderimi üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı da aynı araştırmacılar tarafından açıklanmıştır (Galindo ve Kalt, 1998).

Bazı araştırmacılar boyar maddelerin  $H_2O_2/UV$  prosesiyle gideriminin  $H_2O_2$  konsantrasyonunun kritik bir değere kadar artmasıyla arttığı sonucuna varmışlardır (Galindo ve Kalt, 1998; Arslan ve diğ., 1999; Nilsun 1999).  $H_2O_2$ 'in yüksek konsantrasyonu radikal tutucu gibi davranırken, düşük konsantrasyonu boyar maddenin tüketmesi için yeteri kadar hidroksil radikali ( $OH\bullet$ ) oluşturmadığından oksidasyon hızı düşük olur. Bu sebeple, bahsedilen bu iki durumla karşılaşmamak için optimum  $H_2O_2$  dozunun deneysel olarak saptanması gereklidir. Arslan ve Işıl (2001, 2002),  $H_2O_2/UV-C$  oksidasyonunun tekstil atıksuyu arıtmada verimsiz olduğunu, ancak ön-ozonlama ile yeterli ( $OH\bullet$ )'nin oluşturulup, istenilen renk ve  $KOİ$  gideriminin elde edilebileceği sonucuna varmışlardır. Bu araştırmacılar ham tekstil atıksuyuna 50 mM  $H_2O_2$  ilavesinin sağladığı  $KOİ$  giderim veriminin ihmal edilebilir seviyede olduğunu; ancak, biyolojik arıtılmış atıksuda verimin kayda değer olduğunu belgelemişlerdir (Arslan ve Balcıoğlu, 2001; 2002).

Bazı araştırmacıların ortaya koydukları sonuçlara göre,  $H_2O_2/UV$  prosesi ile renk giderme için gerekli reaksiyon süresi subjektiftir. Azo ve reaktif boyar maddelerin tam olarak giderilmesi için gerekli süre 30-90 dakika arasında değişmektedir (Georgiou ve diğ., 2002; Mariana ve diğ., 2002; Rosario ve diğ., 2002; Tanja ve diğ., 2003), ancak, Percowski ve Kos (2003) boyahane çıkış suyunda % 99 renk giderimi için 2 saat oksidasyonun gerektiği sonucuna varmışlardır. Shyh-Fang ve diğ.,(1999) 'a göre; "reaksiyon süresi ne kadar uzun olursa, renk giderimi o kadar iyi olur" ve 120 dakikalık oksidasyon süresinin 10. dakikasında, sadece %9 renk giderimi sağlandığını belgelemişlerdir.

Georgiou ve diğ., (2002) ile Rosario ve diğ., (2002), 1-2 saatlik  $H_2O_2/UV$  uygulaması ile % 80-82'ye kadar TOK giderimi elde etmişlerdir. Halbuki, Arslan ve diğ., (2002) simule reaktif boya banyosu atıksuyunun  $H_2O_2/UV$  oksidasyonu

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=680 mg/l) çıkışında, pH 3 ve 7 için % 30.4 ve % 13.9 TOK giderimi sağlamışlardır. Bununla beraber, bazı durumlarda organik maddeler ışık absorpsiyonu sonucunda fotokimyasal reaksiyonlara maruz kalabiliyor ve bu dönüşümler nadiren de olsa TOK giderimi sağlıyor. Bu durumda organik madde tarafından absorbe edilen ışık genellikle artık ışık olarak değerlendirilir. Ayrıca, askıda madde içeren atıksularda da fotolitik arıtma sırasında, askıdaki partiküller ışık enerjisinin bir kısmını dağıtacakları için verimin düşme durumu sözkonusudur. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminin arıtma verimine inhibisyon etkisi, seyreltik atıksu matrisi için azalan ışık geçirgenliği ile ilgili olduğundan, daha konsantre atıksular daha yüksek optik yoğunluk sergiler sonucuna varılabilir. Bu sebeple ışıkla desteklenmiş İOP'leri bu atıksular için uygun değildir.

Galindo ve Kalt (1998) boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu ile UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu verimi arasında ters orantının olduğunu belirtmişlerdir. Boyar madde konsantrasyonundaki artış optik yoğunlukta bir artışa sebep olmaktadır. Sonuç olarak, çözelti UV radyasyonu için çok daha geçirimsiz hale gelir. Bu yüzden, hidrojen peroksidin fotoliz oranı direk olarak yoğunluğa bağlıdır. Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu artarsa, hidroksil radikallerinin üretimi azalır sonucuna varılabilir.

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile boyar madde giderimi ve UV ışığı yoğunluğu arasındaki ilişki Shen ve Wang (2002) tarafından araştırılmıştır. UV yoğunluğu arttıkça boyar maddenin parçalanma oranının da arttığı gözlenmiştir. UV yoğunluğu 82 W/ m<sup>2</sup> olduğunda boyar maddenin %90'ının parçalanmış olduğunu belgelenmiştir. Ancak, UV enerjisinin 102 W/m<sup>2</sup>'den sonraki değeri boyanın parçalanma veriminde çok az artış gösterdiğinden, sağlanan fotonların haddinden fazla olduğu sonucuna varılmıştır ( Al-Kdasi ve diğ., 2004).

UV fotolizi ve hidrojen peroksit kombinasyon tekniği kullanılacağı zaman aşağıdaki önemli noktalar dikkate alınmalıdır;

1. UV fotolizi ve hidrojen peroksidin birlikte kullanımı, oldukça yüksek seviyede oksidasyon gerektiren ( yüksek aktivasyon enerjisi) kirleticiler için uygundur. Bu teknik 4- klorofenol gibi kirleticiler için uygulanırsa, substrat giderim hızı UV fotolizine göre oldukça az olur. Bu tekniğin verimliliği KOİ/ TOK giderim verimleri saptanarak daha iyi anlaşılabilir.

2. Parçalanma prosesinin kinetik hız sabiti, kirleticinin başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılı olduğundan, atıksu numunesinin seyreltilmesi gereklidir. Zaman zaman

TOK değerinde hiçbir azalma olmadığı gözlenebilir. Böyle durumlarda, 10–15 seyreltme faktörü ile kayda değer mineralizasyon derecesi sağlanabilir; bu metot ön- arıtma olarak kullanılarak, biyolojik arıtma ile tam mineralizasyon sağlanabilir.

3. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun doğru seçilmesi gerekmektedir. Genellikle, daha fazlasının parçalanma reaksiyonuna zararlı olduğu bir optimum doz vardır. Optimum dozun büyüklüğü atıksuda bulunan kirletici tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Kirletici hakkında, literatürden bilgi elde edilemiyorsa, optimum doz için laboratuvar çalışmaları yapılması gerekmektedir.

4. Genellikle düşük pH tercih ediliyor olsa da, tam değer kirletici tipine bağlıdır. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini gerçek anlamda etkilemese de, karbonat ve bikarbonat iyonlarının radikal tutucu özelliğini geçersiz kılmak adına işletme pH'ı asidik olmalıdır.

5. Radikal tutucuların varlığı tüm proses verimini etkileyen çok önemli bir faktördür. Genellikle daha azı parçalanma hızına etki etmeyen bir optimum değer vardır. Ku ve diğ., (1998), hümik asidin 8 mg/l üzerindeki konsantrasyonunun ayrışma reaksiyonunu inhibe ettiğini ama, karbonat ve bikarbonat iyonlarının 1- 2 mg/l'de bile reaksiyonu inhibe ettiğini belirlemiştir. Yani, dozun optimum değerinin kirletici- radikal tutucu sistemine bağlı olduğu söylenebilir. Özellikle, kirletici- serbest radikal ve radikal tutucu- serbest radikal arasında geçen reaksiyonların hız sabitlerine bağlı olduğu söylenebilir. Radikal tutucunun optimum konsantrasyonunun belirlenmesi, sistem için son derece önemlidir. Gerekiyorsa n arıtma yapılarak bu maddenin istenen optimum seviyeye gelmesi sağlanabilir.

6. UV ışığını absorbe eden kimyasal maddelerin (Hümik asit v.b.) ortamda bulunması, hidrojen peroksit dozunu belirlerken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir diğer faktördür. Böyle bir durumda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunu arttırmak gerekebilir.

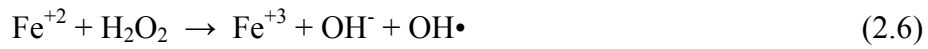
7. Reaktör tasarımında, parçalanma prosesinin kinetik modellemesini yapmak çok önemlidir. En gerekil reaksiyon modeli, gerçekleşen tüm kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonları (sayısı 50–100 üzerinde olabilir); göz önünde bulundurulmalıdır.

Sonuç olarak, prosesin doğru uygulanması için, gerçekçi kinetik modeller, hidrojen peroksidin optimum dozunu veren şartların belirlenmesi, optimum radikal tutucu konsantrasyonunun belirlenmesi, kirletici için optimum pH'ın ayarlanması tavsiye edilebilir. Eğer istenen bilgiye literatürden ulaşılamıyorsa, gerçek işletme

şartlarının sağlandığı laboratuvar ölçekli çalışmalar yapılmalıdır ( Gogate ve Pandit, 2004b).

### 2.6.1.5. Fenton Reaksiyonu

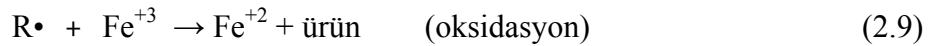
Demir iyonlarının ve organik kirleticilerin bulunduğu ortama pH değeri 2 ile 5 arasında iken, hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (Walling, 1975, Arslan, 2000, Yonar 2005);



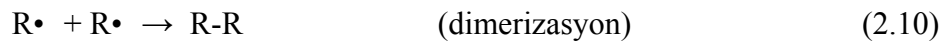
Oluşan OH• radikalleri ortamdaki organiklerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olmaktadır;



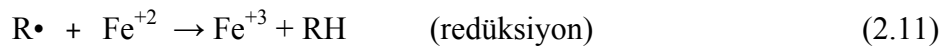
Buradan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur:



veya,



veya,



Fenton reaksiyonunun esas avantajı, fotokimyasal oksidasyon proseslerinden daha eski ve popüler olması ve ultraviyole ışığının penetrasyonuna bağımlı olmaksızın reaktör konfigürasyonlarının yapılabilmesidir. Bunlara karşın prosesin düşük pH



değerlerinde gerçekleştirilmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılma zorunluluğu Fenton prosesinin en önemli dezavantajıdır (Le-Marechal ve ark, 1997, Arslan, 2000, Yonar, 2005).

Fenton prosesi, koku veren bileşiklerin gideriminde ve/ veya renk gideriminde etkili olarak kullanılabilir. Ayrıca, sistem toksik atıklar ve biyolojik olarak ayrışmayan maddelerin parçalanması ve biyolojik arıtmaya hazır hale gelmesi için de etkili olarak kullanılır (Chen ve Pignatello, 1997).

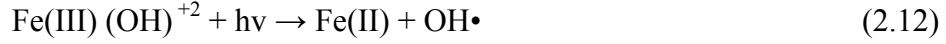
Sistem pH'ı kirleticilerin ayrışmasını önemli ölçüde etkilemektedir (Kang and Hwang, 2000). Genellikle optimum pH =3 olarak belirlenmiştir. Nötral ve alkali şartlarda hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyellerinin azaldığı bilinmektedir. Genellikle demir iyonlarının artması ayrışmayı arttırmaktadır, ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde artış durmaktadır. Bu nedenle, laboratuvar çalışmaları ile uygulanacak optimum demir iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Hidrojen peroksit konsantrasyonu da kirleticinin parçalanması sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Genellikle parçalanma %'si hidrojen peroksit konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar. Yine de, optimum dozun belirlenmesinde dikkatli olmak gerekmektedir. Kalıntı hidrojen peroksit, KOİ 'nin artmasına neden olmakta ve giderilmesi gerekmektedir (Papadopoulos ve diğ., 2007; Tantak ve Chaudhari, 2006).

#### **2.6.1.6. Foto-Fenton Prosesi**

Fe(II) iyonları  $H_2O_2$  ile reaksiyona girdiğinde  $OH\cdot$  radikalini meydana getirir. Bu iyonlar da daha sonra sudaki organik bileşenleri oksitlerler. Buna karşın Fe(III) /  $H_2O_2$  sistemi de aynı işi yapmasına karşın Fe(II) / $H_2O_2$  sisteminin reaksiyon hızı daha yüksektir. Bu proses de düşük pH düzeylerinde (2.8) etkilidir. Bu işlemler yakın UV radyasyonu ve görünür ışık ortamında gerçekleşmektedir.  $Fe^{+3}$  iyonlarının UV/  $H_2O_2$  prosesine ilave edilmesi ile gerçekleşen proses, genellikle foto-Fenton tipi oksidasyon olarak adlandırılır. Reaksiyonlar üç kademedeyi gerçekleştirir; (i) Fe(III)'nin Fe(II)'ye indirgenmesi, (ii) Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu (iii)  $H_2O_2$ 'nin fotolizi.

i. Fe(III)'ün Fe(II)'ye foto-indirgenmesi

Fe(III) hirdoksilatının veya ferrihidroksalatın ( $\text{Fe(III)(OH)}^{+2}$ ) radyolojik olarak bozunması aşağıdaki denklemde de görüleceği gibi Fe(II) iyonunun ve  $\text{OH}\cdot$  radikalinin oluşumuna neden olur (Faust ve Hoigne, 1990).



Bu reaksiyon dalga boyuna bağlı gerçekleşen bir reaksiyondur. Düşük dalga boyları organiklerin parçalanma hızını artırır. Dalga boyu arttıkça  $\text{OH}\cdot$  ve Fe(II) iyon formasyonu azalır. Örneğin;  $\text{OH}\cdot$  kuantum artışı 313 nm'de 0,14 iken 360 nm'de 0,017'dir (Faust ve Hoigne, 1990).

ii. Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu

Fe(III) iyonları stabil kompleksler, karboksilat ve polikarboksilatlarla (örneğin; oksalik asit anyonu) iyon çifti oluşturacak şekilde bulunur. Bu kompleksler, fotokimyasal olarak aktif ve uyarıldıklarında da Fe(II) iyonu oluşturacak haldedirler (Balzani ve Carassiti, 1970). Denklem aşağıdaki gibidir;



$\text{R}\cdot$  radikali, çözülmüş oksijenle reaksiyona girebilir ve daha sonra ayrılabilir. Fe(II) iyonları da Fenton reaksiyonuna katılır ve  $\text{OH}\cdot$  radikali oluşturur. Karboksilatlar organik kirleticilerin oksidasyonu esnasında fotokatalizör halini alırlar. Bu yüzden, fotodekarboksilasyonun, organik kirleticilerin mineralizasyonu ve gideriminde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir.

iii.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin fotolizi

Hidrojen peroksitin direkt fotolizi denklem (2.1)'de olduğu gibidir. Ancak kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahip demir komplekslerinin bulunduğu ortamda bu reaksiyon, kirleticilerin fotodegradasyonuna az katkı sağlamaktadır.

Balcıoğlu ve diğ.,(1999) Reaktif Black 5 ve Reaktif Blue 21 boyar maddeleri ile yürüttükleri çalışmalarında fenton prosesi ile %10 KOİ giderimi sağlamış ve Foto-Fenton prosesi ile bu miktarı %30 'a çıkarmayı başarmışlardır. Renk giderim çalışmalarında Reaktif Blue 21 için elde edilen sonuçlar kimyasal yapısından dolayı Reaktif Black 5'e göre daha olumlu sonuç vermiştir. İOP'lerin biyolojik arıtmaya karşı toksisiteyi giderdiği belirtilmiştir.

Bu prosesle ilgili aşağıdaki noktalar dikkate alınmalıdır;

1. Foto-fenton prosesi, Fotoliz veya Fenton prosesinden daha etkilidir. UV yerine güneş ışığı kullanmak daha ucuz ve foto- fentonda  $\text{Fe(OH)}^{+2}$  olduğu için daha uygun olabilir. Bu yüzden kompleks kimyasalların arıtımında hidrojen peroksit ve Fe(III) dozlarının ayarlanması gerekmektedir. Dozların ayarlanmasından önceki aşamada tam ayrışma sağlayacak oksidan konsantrasyonlarının araştırılması için detaylı bir çalışma gerekmektedir.

2. Konsantre atıksular için, oksidasyon öncesi uygun seyreltme faktörleri belirlenmelidir.

3. Havalandırma işlemi ile parçalanma hızının artması sağlanabilir.

4. Fe(III) iyonunu sağlayacak tuzun seçimi çok önemlidir. İşletme pH'ı, sıcaklık, radyasyon tipi ve yoğunluğuna göre uygun demir tuzu seçilir. Tuzun disosiasyonu hızını etkileyen şartlar belirlenmelidir.

5. Radikal tutucuların( *t*-butanol gibi) varlığı,  $\text{Fe(OH)}_2$  ilave oksidanının varlığından dolayı foto-Fenton mekanizmasını çok etkilememektedir. Hümik asit ve fulvik asitin düşük konsantrasyonlarının radikal reaksiyonlarını hızlandırdığı belirlenmiştir. Diğer yandan 2- propanol gibi bazı güçlü radikal tutucular prosesi olumsuz yönde etkilemektedir. Uygun ön artıma teknikleri ile bu maddelerin giderilmesi sağlanabilir.

6. İşletme pH'ı foto- Fenton prosesini etkileyen en önemli parametredir. Asidik şartlar bu proses için (pH = 2.8) uygundur. Bikarbonat ve karbonat gibi radikal tutucuların etkisi asidik şartlarda hissedilmez.

7. Yapılan çalışmaların çoğunda, Fe(III) iyonlarının konsantrasyonu arttıkça parçalanma reaksiyonları sürekli olarak artmaktadır ve optimum bir değerde sabit kalmamakta ve azalmamaktadır. Ancak yine de, böyle bir genelleme yapılmamalıdır, demir iyonlarının da çok yüksek konsantrasyonlarında radikal tutucu olduğu unutulmamalıdır. Bu sebeple, incelenen kirletici için optimum dozun olup olmadığını bulmak için düşük dozlardan çok yüksek dozlara kadar denemeler yapılması önerilmektedir.

8. Foto-Fenton prosesinde,  $H_2O_2$  direk Fenton etkimesi, Fe(III)'ün Fe(II)'ye foto-indirgenmesinde ve  $H_2O_2$  fotolizinde hızla tüketilir.  $H_2O_2$  için saptanmış optimum doz bulunmamaktadır (Arslan ve diğ., 2000b).

9. UV yoğunluğu hidroksil radikallerin oluşumunu, dolayısıyla kirleticilerin parçalanma hızını etkileyen bir diğer faktördür. Herrera ve diğ., (1999) 0.1- 1 W/m<sup>2</sup> arasında artan UV yoğunluğunun parçalanma miktarını artırdığını belirlemiştir. (Gogate ve Pandit, 2004b).

### 2.6.1.7. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Oksidasyonu

Hidrojen peroksidin O<sub>3</sub>/UV prosesine ilave edilmesi ozonun ayrışmasını hızlandırır, bu da OH• oluşum oranını artırır (Teccommentary, 1996). Tüm İOP'leri arasında, boyahane çıkış suyu, asetat ve polyester fiber boyama çıkış suyu renk giderimi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV prosesi en etkili yöntemdir (Azbar ve diğ., 2004; Perkowski ve Kos, 2003). Arslan ve Balcıoğlu (2001; 2002), ham tekstil atıksuyu için ozonlama sonrasında uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinin, KOİ giderim verimini %18'den %27'ye çıkardığını belgelemişlerdir. Biyolojik arıtılmış tekstil atıksuyu için uygulanan ön-ozonlama işlemi, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arıtma sisteminin KOİ giderimini %15'ten %62'ye çıkarmıştır. Azbar ve diğ., (2004), O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesini (90 dakika) asetat ve polyester fiber boyama prosesi çıkış suyu için uygulamışlar ve %99 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Arslan ve Balcıoğlu (2001; 2002), ardışık ozonlama ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile, %14 (UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve %17 (O<sub>3</sub>) olan TOK giderim oranını, %50'ye çıkarmışlardır.

Biyolojik arıtılmış tekstil suyu için ön-ozonlama uygulanması durumunda, TOK giderimi %0'dan %34'e çıkmıştır ancak, sadece ozonlamanın uygulandığı durumdaki TOK giderme veriminden daha etkili olduğu söylenemez. Tekstil endüstrisi atıksuyu için O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 60-150 mg/dm<sup>3</sup> ozon) prosesi, biyolojik arıtma ile beraber uygulandığında mikrobiyal büyüme üzerindeki inhibisyon etkisi %10'dur; bu durum arıtılmamış atıksu için %47'dir (Stanislaw ve Monika, 1999).

Arslan ve Balcıoğlu (2001), yeni hibrit teknolojilerden olan ozon sonrasında UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesini ham ve biyolojik arıtılmış tekstil atıksuyu için uygulamışlardır. Ham ve biyolojik arıtılmış atıksu, içeriğindeki kimyasallardan dolayı hem UV hem de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (yüksek konsantrasyonda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamasına rağmen) prosesine karşı

dirençlidir. Ön arıtma olarak 5 dakikalık 2.93 mg/l ozon uygulaması ve sonrasında 55 dakika UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile mineralizasyonda çok önemli bir artış sağlanmıştır. Ozonun ön arıtma olarak uygulanması çıkış suyu biyolojik arıtılabilirliğinin de önemli miktarda arttırdığı gözlenmiştir. Ardışık uygulama dışında ozonun UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile eşzamanlı uygulaması da yararlı olabilir. Ozon, UV ışınları tarafından disosiyeye edileceğinden, serbest radikallerin oluşum ve ayrışma prosesi için ozon tüketim hızları daha yüksek olacaktır.

#### 2.6.1.8. UV/TiO<sub>2</sub> prosesi

Çeşitli boyalarla yapılan denemelerde iyi sonuçlar elde edilmiş olsa da, sudan boyayı uzaklaştırmanın da ayrı bir sorun olduğu düşünülürse uygulanabilir olmadığı görülmektedir.

Bu proste kullanılan radikal kaynakları yarı-iletkenlerdir. Yarı-iletkenler, iletken ve yalıtkan arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan katılardır. Yarı-iletkenler iki farklı enerji bandıyla karakterize edilirler. Düşük enerji valans bandı ve yüksek enerji iletim bandı. Her bant bulunduğu enerji düzeyi spektrumunu içerir. Enerji bantlarının enerji düzeyleri arasındaki ayırım küçük ve genellikle sürekli bir spektrum formundadır (Anonim, 1998).

Işık, bir enerji kaynağı oluşturup, bir elektronun valans bandından iletim bandına geçişinde veya enerji bandının uyarılması sonucu enerji yükseltilmesinde kullanılmaktadır. Valans banttaki elektron fotonu absorplar, absorplanan foton elektronun enerji seviyesini yükseltir ve elektronun iletim bandına geçişini sağlar (Anonim, 1998).

TiO<sub>2</sub> için bant açıklığı 3,2 eV'tur. Bu değeri aşmak için gerekli dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir. TiO<sub>2</sub>'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması Şekil 2.1'de özetlenmiştir. Ancak birincil fotokatalitik mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Al-Ekabi ve diğ., 1993).



$e^-_{\text{CB}}$  : İletkenlik bandındaki elektron

$h^+_{\text{VB}}$  : Valans banttaki foton

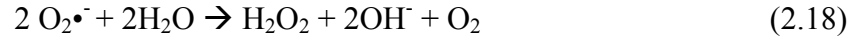
TiO<sub>2</sub> taneciği yüzeyinde, bant boşlukları H<sub>2</sub>O ve OH<sup>-</sup> ile disosiasyona girerek aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi OH• radikalini oluştururlar.



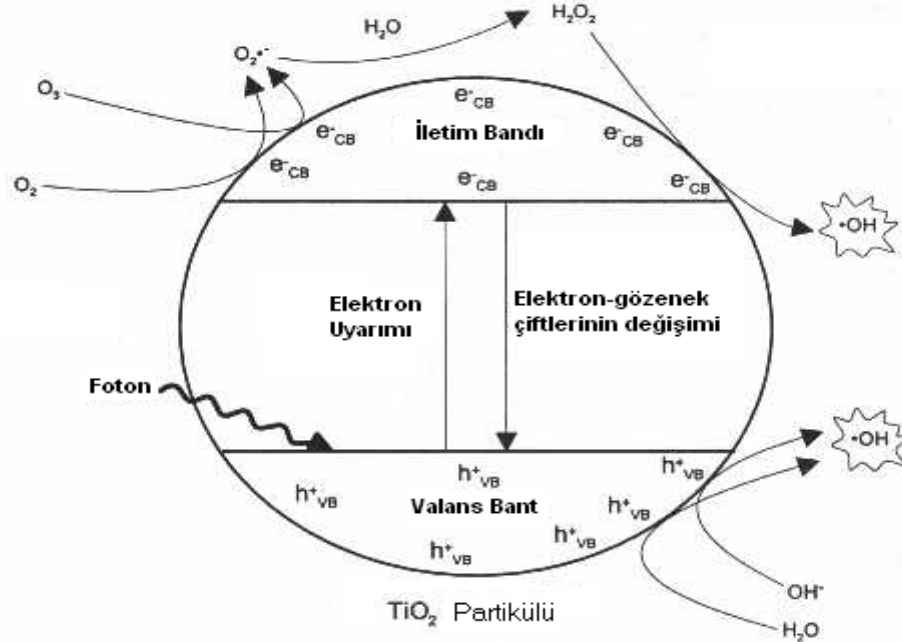
Buna ilave olarak iletim bandındaki elektron da O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek aşağıdaki şekilde süperoksit (O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>) iyonlarını oluşturur.



O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>'de H<sub>2</sub>O ile reaksiyona girerek OH•, OH<sup>-</sup> ve O<sub>2</sub> oluşturur.



Ayrıca denklem (2.18)'da oluşan OH<sup>-</sup>'de fotonla reaksiyona girerek OH• radikalini oluşturur.



**Şekil 2.1.** TiO<sub>2</sub>'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi (Anonim, 1998).

Çevresel uygulamalarda kullanılan yarı-iletkenler,  $TiO_2$ , stronsiyum titanyum trioksit ve  $ZnO$ 'dur.  $TiO_2$ , fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genellikle yüksek fotokondüktivitesi, kolay ulaşılabilirliği, düşük toksisitesi ve düşük fiyatı nedeniyle tercih edilmektedir.  $TiO_2$  üç kristalin formda bulunur; rutil, anataz ve brukit. Çalışmalarda görüldüğü üzere anataz form en yüksek  $OH\cdot$  üretme kapasitesine sahiptir (Tanaka ve diğ., 1993). Şu an için deneysel çalışmalarda en yaygın kullanılan  $TiO_2$  Degussa firmasının ürettiği P-25 titandioksittir.

Katalizörlerin varlığının, foto-dekompozisyon hızını arttırdığı kanıtlanmıştır.  $TiO_2$ 'nin oksidasyondaki rolü araştırılmış ve azo boyar maddelerin,  $TiO_2$  varlığındaki foto- parçalanma hızının, kimyasal yapılarına bağlı olduğu belirlenmiştir. Buna göre; mono azo boyar maddeler, trisazo boyar maddelerden daha kolay ayrılmaktadır; disazo boyar maddeler deneylere dahil edilmemiştir (Reutergardh ve Iangpashuk, 1997). UV radyasyonu ve  $TiO_2$  katalizörü Asit Blue 40'ın parçalanmasında kullanılmış; ilk aşamada hidroksil radikalinin antrakinin zincirinin karbon-nitrojen bağına parçaladığı bulunmuştur. Aynı çalışma Bazik Yellow 15, Direk Blue 87, Direk Blue 160 ve Reaktif Red 120 boyar maddeleri için uygulandığında; oksidasyon mekanizmasının hem kimyasal yapı hem de ortam pH'ı tarafından belirlendiği kanıtlanmıştır. Reaktif Black 5'in foto-katalitik parçalanmasında  $TiO_2$  ve kadmiyum sulfidin (CdS) katalizörlerinin etkileri araştırılmıştır. Her iki katalizör üzerinde pH'ın farklı etkileri olduğu, yarı iletken konsantrasyonu, UV yoğunluğu ve sıcaklık arttıkça birinci-hal hız sabitinin arttığı bulunmuştur. Ayrıca,  $TiO_2$  varlığında toksisite azalırken CdS varlığında da arttığı belirtilmiştir. Yapılan bir çalışmada, Asit Orange 7 azo boyar maddesinin, titanyum oksit ile görünür ışıkta oksijen varlığında başarıyla parçalandığı, naftokinin ve benzen sulfonik asit parçalanma ürünlerinin oluştuğu belirtilmiştir ( Forgacs ve diğ., 2004).

UV/  $TiO_2$  oksidasyonunun bazı avantajlarını verecek olursak;

- Oda sıcaklığı ve basıncında oksidasyon,
- Doğal kaynakların kullanımı (örneğin güneş ışığı kullanımı prosesin ekonomik olmasını sağlamaktadır),
- $TiO_2$ 'nin sulu ortamda ve geniş pH aralığındaki ( $0 \leq pH \leq 14$ ).
- Titanyumun ucuz oluşu,
- Sistemin düşük konsantrasyonlarda uygulanabilir oluşu ve katkı maddesi gerektirmemesi,

- Ağır metallerin giderilmesinde büyük çöktürme kapasitesi,
- Pek çok kimyasalın tam mineralizasyonu için başarıyla uygulanması,

gibi avantajları yanında bir çok dezavantajı da sayılabilir;

- Reaktörlerin büyük ölçekli işletme için uygulanmasında mühendislik ve işletme stratejilerinde eksiklikler bulunmaktadır. En büyük sorun ise katalizörün tüm yüzeyine aynı yoğunlukta uniform radyasyonun sağlanması,

- Konvansiyonel kimyasal reaksiyon hızlarına kıyasla, fotokatalitik reaksiyon hızı oldukça düşüktür. Bu sebeple uygulanması gereken katalizör miktarı çok fazladır.

- Askıda formda katalizör kullanılan reaktörler için, çok ince ayırma sistemleri gerekmektedir.

- Sürekli kullanımı fotokatalizörün bozulmasına ve sistem veriminin düşmesine sebep olabilir ( Gogate ve Pandit, 2004a).

### 2.6.2. Biyolojik arıtma

Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında çok yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için, tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya bileşikleri ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da hiç bozunmamaktadır. Atıksuda bazik, direk ve bazı azo boyar madde atıkları varsa, mikroorganizmalar bunları indirgeyememekte, ancak bir kısmını adsorbe ederek ortamdan uzaklaştırmaktadır. Aktif çamur sistemleri, reaktif ve asit boyar maddeleri çok az da olsa giderebilmektedir ( Sevimli, 2000).

Azo reaktif boyalar mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmalarını sağlayan; kimyasal ve oksidatif etkilerle solmasını engelleyen bir şekilde üretilmişlerdir. Molekül ağırlıklarının çok büyük olmasından dolayı aktif çamur sistemlerinde biyolojik hücre zarından geçişleri inhibe olmaktadır. Atıksuda bulunan reaktif boyaların % 10'unun biyokütleyle adsorbe olması ve geri kalanının aktif çamur sisteminde değişime uğramadan kalması, renk gideriminde aktif çamur sisteminin yetersizliğini göstermektedir. Literatürde % 20-35 renk gideriminin üzerine çok fazla çıkılmadığı görülmektedir. Renk giderimi çoğunlukla biyolojik ayrışma şeklinde olmayıp mikroorganizma yüzeyinde biyo-sorpsiyon şeklinde gerçekleşmektedir.



Aktif çamur sistemleri bazında yapılan değerlendirmeye göre; ardışık kesikli reaktörün (AKR), klasik aktif çamur sistemine oranla tüm sentetik bileşiklere karşı daha dirençli olduğu; toksik bileşiklerin biyolojik sistemlerle arıtılmalarında, AKR'lerin kullanılmasıyla daha fazla arıtma verimi sağlanabileceği, sonucuna varılmıştır. Buna bağlı olarak AKR sistemleri incelendiğinde;

- Ardışık kesikli reaktör sistemlerinde granüler aktif çamur oluşumu meydana gelmekte olduğu, granüler çamurun çökelme özelliklerinin daha iyi olmasına bağlı olarak arıtma veriminin arttığı,
- Ayrıca granülasyon mekanizmasının inhibisyon etkisi yaratan bileşiklerin aktif çamur sistemlerine adaptasyonunda etkili olabileceği kararına varılmıştır.

Azo boyar maddelerin büyük bir kısmı anaerobik şartlarda aromatik aminlere dönüşürler; bunlar da biyolojik olarak kolay ayrışan bileşiklerdir. Anaerobik prosesler birçok boyar madde için ( azo boyalar) renk gideriminde başarılı olmuştur. Ancak toksik- kanserojen aromatik aminler oluşturması anaerobik arıtmanın en önemli dezavantajlarından. Krull ve diğ., (1998) konsantre boya atıklarının anoksik/ biyolojik olarak kesikli sistemlerde arıtılabileceğini ve yeterli seviyede renk gideriminin sağlanabileceğini ifade etmişlerdir. Bu araştırmacılara göre, anoksik fazda renk verici maddeler fakültatif mikroorganizmalar tarafından parçalanmakta, aerobik fazda ise parçalanmış ürünler biyolojik olarak indirgenmektedir. Boyar maddeleri parçalayan mikroorganizmalar arasında en bilineni *Pseudomonas* türleridir. Yapılan bir araştırmada, bu mikroorganizmanın fenolik bileşikleri ve metil viyola boyar maddesini parçaladığı ve ortalama %63 renk giderimi sağladığı belirlenmiştir (Sevimli, 2000).

### 2.6.3. İleri Oksidasyon Prosesi ve Biyolojik Arıtma Kombinasyonu

Biyolojik oksidasyon tekniklerinin etkinliği genellikle biyo- dirençli maddeler tarafından engellenmektedir, yine de bu teknikler en ekonomik ve en çok kullanılan tekniklerdir. Diğer taraftan, ileri oksidasyon prosesleri hemen hemen tüm kirleticiler için etkili olarak uygulanabiliyor olsalar da, büyük ölçekli reaktörlerin tasarımı ve işletilmesi için bilgi ve tecrübe gerekmektedir. Dahası, ekonomik şartlar düşünüldüğünde, ileri oksidasyon prosesini tek başına uygulamak çok karlı olmayabilir.

Bu sebeple, toksisiteyi belli bir seviyeye getirecek ileri oksidasyon prosesi ile biyolojik arıtma hibrit metodu ümit vadeden bir teknik olabilir.

Ito ve diğ., (1998) ozon/hidrojen peroksit kombinasyonunun trihalometanların biyolojik parçalanabilirliği çok fazla etkilemediğini ve ek olarak UV radyasyonunun uygulanmasında daha iyi sonuçlar elde edildiğini belirtmişlerdir. Ön arıtma olarak seçilen ileri oksidasyon prosesinin yararlı olması için, ileri oksidasyonun belirlenen minimum seviyede gerçekleştirilmesi gerektiği sonucuna varmışlardır. Hidrojen peroksitin gereğinden fazla kullanılması durumunda, kalıntı  $H_2O_2$  KOI testinde girişim yapmakta ve KOI değerini arttırmaktadır. İleri oksidasyon prosesinde aşırı  $H_2O_2$  radikal tutucu olarak davranabilir ve oksidasyon verimini düşürür. Ayrıca biyolojik aktiviteye toksik etkilerinden dolayı da giderilmesi gerekmektedir. Bu sebeple  $H_2O_2$  dozunu belirlemek için, optimizasyon deneylerinin uygulanması gerekmektedir. Ledakowicz ve Gonera (1999), tekstil atıksuları için UV/ $O_3$ / $H_2O_2$  ( 1 saat UV uygulaması, 0.6 g/l ozon, 10 ml/l hidrojen peroksit),  $H_2O_2$  ( 15 ml/l),  $O_3$ / $H_2O_2$  ( 1.7 g ozon, 20 ml  $H_2O_2$ ) prosesleri optimizasyonunu yaptıktan sonra biyolojik arıtılabilirliği en çok arttıran uygulamanın UV/ $O_3$ / $H_2O_2$  olduğunu belirtmişlerdir. Hess ve diğ., (1998) fotokatalitik–biyolojik oksidasyon kombinasyonunu 2,4,6- trinitrotoluenin (TNT) parçalanması için denemişlerdir. Biyolojik arıtma ile %14 olan TNT mineralizasyonu kombine sistemle %32'ye çıkarılmıştır. Ancak, foto- katalitik oksidasyon için optimizasyon çalışmaları yapılmadığı görülmektedir. Optimize edilmiş oksidasyon prosesi ile tam mineralizasyon yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

İOP'leri, tekstil atıksularındaki kirleticilerin aktif çamur ünitesindeki enzimler tarafından parçalanarak biyolojik parçalanabilirliğini arttırdığı Ledakowich (2001) ifade etmiştir. Dahası, tekstil atıksularının mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon etkisinin azaldığı da, İOP sonrasında yapılan biyolojik parçalanma çalışmaları ile ispatlanmıştır. Biyolojik parçalanmaya karşı dirençli antrakinin boya, aktif çamur floklarına tutunsa da, ozonlama veya İOP'ler kullanılarak tekstil atıksuyunun tam renk giderimi sağlanmıştır.

İleri oksidasyon sonrasında biyolojik arıtma uygulamak yeni teknolojiler arasında yer almaktadır. İleri oksidasyon ve hibrit teknolojilerin tek başına kullanımı, büyük ölçekli çıkış suları için ekonomik olmadığından, ilerioksidasyon- biyolojik arıtma prosesi ümit vadeden teknikler arasında yer almaktadır. Ancak, ön arıtma

aşamasında optimum değerlerin ve çıkış suyunun biyolojik arıtmaya etkilerinin belirlenmesi gerekmektedir. Oksidan dozu, sadece ön arıtmada kullanılmak ve tamamı tüketilmek üzere ayarlanmalıdır. Çünkü hidrojen peroksit gibi bazı oksidanlar mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yaratmaktadır. Ayrıca, oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi için de detaylı analizlerin yapılması gerekmektedir. Çünkü bazı araürünler de toksik formlara dönüşebilmektedir. Yine de, durum her zaman bu kadar kötü olmayabilir. Araürünler genellikle ileri oksidasyon prosesine karşı dayanıksız olmakta ve sadece reaktörde uzun bekletme sürelerinde, akümüasyonları durumunda mikroorganizmalar tarafından etkileri hissedilir.

#### **2.6.4. Biyolojik Parçalanma ve Respirometri**

Respirometri, 1908'lerin başından beri biyolojik reaktörlerde sürekli ve direk oksijen tüketim hızlarının ölçümleri için kullanılmaktadır. Respirometreler 1950'lerde standart BOİ<sub>5</sub> ölçümlerinin yerini almaya başladığında büyük ilgi görmüştür. İlerleyen yıllarda pek çok tip ve modelde respirometre üretilmiştir. Respirometreler 1) bazı kimyasalların biyolojik parçalanabilirliğini ölçmede, 2) biyolojik parçalanma reaksiyonlarının kinetik parametrelerini belirlemede, 3) endüstriyel atıkların arıtılabilirliğini tayin etmede, 4) bazı kimyasalların ve atıksuların toksisitelerini belirlemede ve 5) çeşitli atık veya kimyasal maddelerin arıtma tesisi performansına etkilerini incelemeye kullanılır. Genellikle ilk dört uygulama için kesikli respirometreler beşinci uygulama için ise on-line respirometreler kullanılmaktadır.

Respirometrelerin işletim prosedürleri çeşitlilik göstermekle beraber, genellikle respirometreler aerobik reaksiyonlarda tüketilen oksijen, anoksik ve anaerobik reaksiyonlarda üretilen gaz miktarı hakkında bilgi verir. Respirometreler, seyreltme, substrat çeşidi ve konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve toksinlerin varlığı gibi çeşitli faktörlerin etkilerinin ölçümü için de uygundur.

Respirometrik ölçümlerin kullanılmasının pek çok avantajları vardır;

- Örnek seyreltilmediği sürece, gerçek oksijen tüketim karakteristiği hakkında bilgi verir,

- Daha yüksek hacimli kullanılabileceğinden, örnekleme hataları minimuma iner ve daha gerçek sonuçlar elde edilir,
- Mikroorganizma, substrat ve oksijenin üniform karışımı sağlanabilir,
- Kimyasal titrasyon gerektirmemektedir,
- Sürekli oksijen tüketim/ gaz üretim verileri kaydedilebilir.

Mikrobiyolojik testler genellikle kesikli olarak yürütülür. Bu sebeple, testlerin başlangıcında inorganik/ organik substrat, nütrient, mineral ve pH kontrolü için tamponla beraber aşu mikroorganizma kültürleri karıştırılır. Reaksiyonun gelişimi; oksijen tüketimi/ gaz üretimi, yan ürün ve biyokütle oluşumu ve substrat dönüşümü kesikli respirometreler kullanılarak izlenir. Bazı durumlarda, substrat dönüşümü ve hücre çoğalması arasındaki ilişki matematiksel bazı modeller kullanılarak tanımlanır.

Respirometreleri kullanabilmek ve test sonuçlarını yorumlayabilmek için, biyolojik büyüme ve substrat dönüşümünün temel ilkelerini anlamak gerekmektedir. Özellikle de, biyolojik parçalanma reaksiyonlarının kinetik sabitlerini hesaplamada ve endüstriyel atıksuların arıtılabilirliğini tayin etmek için bu bilgi gereklidir ( Young ve Cowan, 2004).

Spanjers ve diğ., (1998) ve Copp ve diğ., (2002) aktif çamur prosesinin respirometreyle işletim yöntemini, prensip ve uygulamalarını birlikte incelemiştir. Spanjers ve Vanrolleghem (1995), atıksu karakterizasyonu ve bazı kimyasal maddelerin biyokütle aktivitesi üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesinde respirometrik metodun kullanımının, biyolojik arıtma tesislerinde gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonların yorumlanmasını kolaylaştırdığını ifade etmişlerdir. Germirli-Babuna ve diğ., (1998) kesikli respirometrik testler uygulayarak, tekstil atıksuyu karakterizasyonu, biyolojik parçalanabilirlik ve biyokütle değerlendirmesi yapmışlardır. Bu testlerde, biyokütle ve atıksu içeren havalandırılmalı reaktörden periyodik olarak sıvı örneği alınarak oksijen tüketim hızı (OTH) verileri toplanır. Temel olarak, çok kısa sürede sağlanan OTH profilinin şekli ve büyüklüğü, substrat kullanım hızıyla birlikte biyokütle aktivitesi konusunda yeterli bilgiyi sağlar (Rozzi ve diğ., 1999). Üstelik, OTH profilleri substrat parçalanma modellerinin yardımıyla kolayca yorumlanabilmektedir. Bu yöntemle atıksuyla beslenen biyokütlenin aktivitesi hakkında bilgi edinmemizi sağlayan önemli

model parametrelerinin elde edilmesi sağlanır (örn. maksimum büyüme hızı,  $\mu_m$ ; yarı doygunluk sabiti,  $K_S$ ) (Arslan- Alaton ve diğ., 2006).

Respirasyon hızı ya da OTH, atıksu arıtma tesislerinde MO'ların birim zamanda birim hacimde kullandıkları oksijen miktarını vermektedir. İki önemli biyokimyasal proses olan biyokütle çoğalması ve substrat giderimi respirasyon hızıyla direk ilgilidir. OTH, BOİ şişelerinden oluşan kapalı respirometrik birimler kullanılarak ölçülmektedir, şişelerin içindeki çözünmüş oksijen oksimetre ile ölçülmektedir. AKR'den düzenli aralıklarla alınan karışık sıvı ve ÇO probu BOİ şişelerine yerleştirilir. Sıvının şişeden taşmasına izin verilerek içerisinde gaz kabarcığı oluşumu engellenmiş olur. Ölçümler sırasında örnek sürekli karıştırılarak belli aralıklarla ÇO değerleri sağlanır. ÇO konsantrasyonunun zamana karşı grafiğın eğiminden oksijen tüketim hızları saptanır.

AKR ile fenolün biyolojik gideriminde *insitu* respirometri bazı araştırmacılar tarafından başarıyla kullanılmıştır (Yoong ve diğ., 2000; Yoong ve Lant, 2001). Çalışmada Yoong ve diğ., (2000) çözünebilir substrat KOİ'si ve oksijen tüketim hızını gözlemiş ve yüksek fenol içeren atıksuların AKR ile başarıyla arıtılabileceğini göstermiştir. Respirometri AKR performansının gözlenmesinde etkili ve kolay bir yöntemdir. OTH ölçümleri çözülebilir substrat KOİ ile ilişkilendirilerek, çözünür organik yükleme hesabı için hızlı bir metot olarak kullanılmıştır

Respirometrik teknikler BOİ, toksisite ve toksik/ toksik olmayan atıksuların biyokinetik parametrelerinin belirlenmesinde yoğun olarak kullanılmıştır (Spanjers ve diğ., 1993; Vanrollegham ve diğ., 1994). Ayrıca oksijen tüketim hızı da spesifik büyüme hızı ve diğer kinetik sabitlerin bulunması için kullanılmıştır (Vanrollegham ve diğ., 1999). Respirasyon hızı ve oksijen transferi fonksiyonu hem proses kontrolü hem de proses teşisi ile ilgilidir (Lindberg ve Carlsson, 1996).

Prosesin reaksiyonlarını optimize etmek için pek çok seçenek mevcuttur. Oksijen tüketim profili, AKR evrelerini izlemek için kullanılan çok hassas bir parametredir (Obaja ve diğ., 2003). Döngünün her bir fazı (anaerobik, aerobik ve anoksik), oksijen tüketim profili yoluyla ayırt edilebilir. Ganesh ve diğ.,(2006) de respirometrik ölçümleri ardışık kesikli reaktördeki metabolik aktivitenin indikatörü olarak kullanmıştır. Bu çalışma ile respirometri ve AKR kombinasyonunun tabakhane atıksularından KOİ giderimi için etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir. OTH profili ile KOİ giderimi yakından incelenmiştir. OTH ölçümleri ile, KOİ'nin yaklaşık % 74-

88'nin kullanıldığı gösterilmiştir; bu da biyolojik arıtma sistemlerinin tasarımında KOİ'nin neden model parametre olduğunun kanıtıdır. OTH ile KOİ tüketim hızlarından 12 saatlik ve 24 saatlik işletme döngülerinin benzer giderme verimleri sağladığı saptanmıştır. Bu giderim verimleri sürekli aerobik sistemlerden daha fazla olduğundan, AKR'lerin daha yüksek performansa sahip olduğu da ispatlanmıştır.

Sıvı örnekte çözülmüş oksijen konsantrasyonu kolayca izlenebilmektedir. Respirometrik sistemde ÇO verileri toplanarak, reaktörün OTH otomatik olarak hesaplanabilmektedir. Sıvı fazdaki ÇO kütle dengesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Spanjers ve diğ., 1996):

$$\frac{d}{dt}(VC) = Q_g C_g - Q_\varphi C + VK_{1a}(C' - C) - Vr \quad (2-20)$$

Burada,

$C$  = reaktördeki ÇO konsantrasyonu, mg/l

$C'$  = doygunluk ÇO konsantrasyonu, mg/l

$C_g$  = giriş ÇO konsantrasyonu, mg/l

$C_\varphi$  = çıkış ÇO konsantrasyonu, mg/l

$K_{1a}$  = oksijen kütle transfer katsayısı, saat<sup>-1</sup>

$Q_g$  = giriş debisi, l/gün

$Q_\varphi$  = çıkış debisi, l/gün

$V$  = reaktör sıvı hacmi, l

$r$  = biyokütle OTH yada solunum hızı, mg/l.sa

AKR'in besleme fazı sırasında eşitliğin ikinci teriminin sağ tarafı sıfır olduğu için ve reaksiyon fazında ilk ve ikinci terimler ihmal edildiği için eşitlik; OTH pratikte;

$$\frac{dC}{dt} = -r \quad (2-21)$$

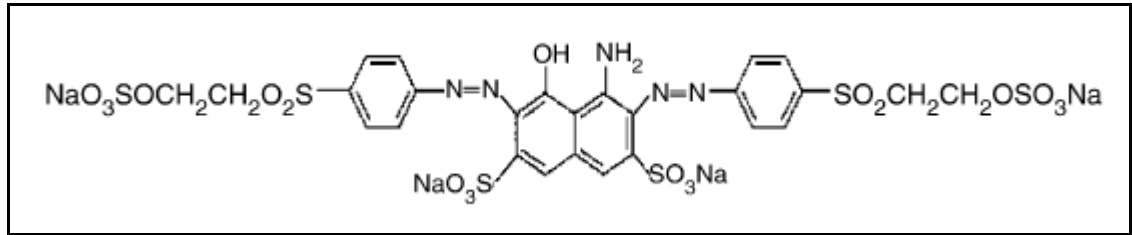
şeklinde yazılır. Kümülatif oksijen tüketimi eğrisi, oksijen tüketim hızını vermektedir.

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Materyaller

##### 3.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılmak üzere Remazol Black B adıyla piyasada bulunan, moleküler ağırlığı 991,8 g/mol olan Reaktif Black 5 (RB5) boyar maddesi ( $C_{26}H_{25}N_5O_{19}S_6Na_4$ ) seçilmiştir (Şekil 3.1). Fiber reaktif boyar maddelerin %50'ye yakın kısmı boyahane çıkış suyunda hidrolize ve giderilemez formda bulunmasına rağmen, bu boyar maddenin Türkiye'deki yıllık tüketimi  $1000 m^3$ 'ü bulmaktadır (Alaton ve Balcıoğlu, 2001). RB5 boyar maddesi Dyestar Ltd. Şti. (Bursa)'dan temin edilmiştir.



**Şekil 3.1.** Çalışmada kullanılan Reaktif Black 5'in kimyasal yapısı (Tantak ve Chaudhari, 2006).

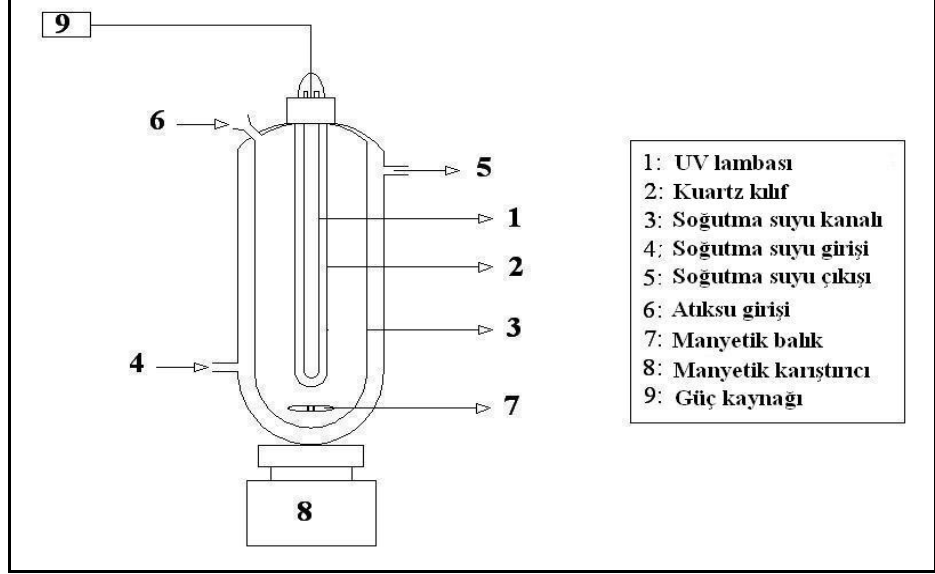
Hidrojen Peroksit için % 35 w/w  $H_2O_2$  (Merck) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH ayarları 0.5 M  $H_2SO_4$  ve 1 M NaOH çözeltileriyle yapılmıştır. Tüm çözeltiler ve stok RB5 çözeltisi distile su kullanarak hazırlanmıştır.

Oksidasyon sonrasında kalıntı  $H_2O_2$  'i gidermek üzere *Micrococcus lysodeikticus* ' tan yapılmış katalaz enzimi (Fluka) kullanılmıştır. Bir birim katalaz enzimi (273.780 birim/ml) ile 1 dakikada 1  $\mu mol$   $H_2O_2$  giderilmektedir (pH =7; 25°C'de).

##### 3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktörler

UV/ $H_2O_2$  oksidasyon deneyleri için Şekil 3.2'de verilen Fotokimyasal Oksidasyon düzeneği kullanılmıştır. Sistemde kullanılan lamba ve kuartz kılıf Pasifik Ltd.'den

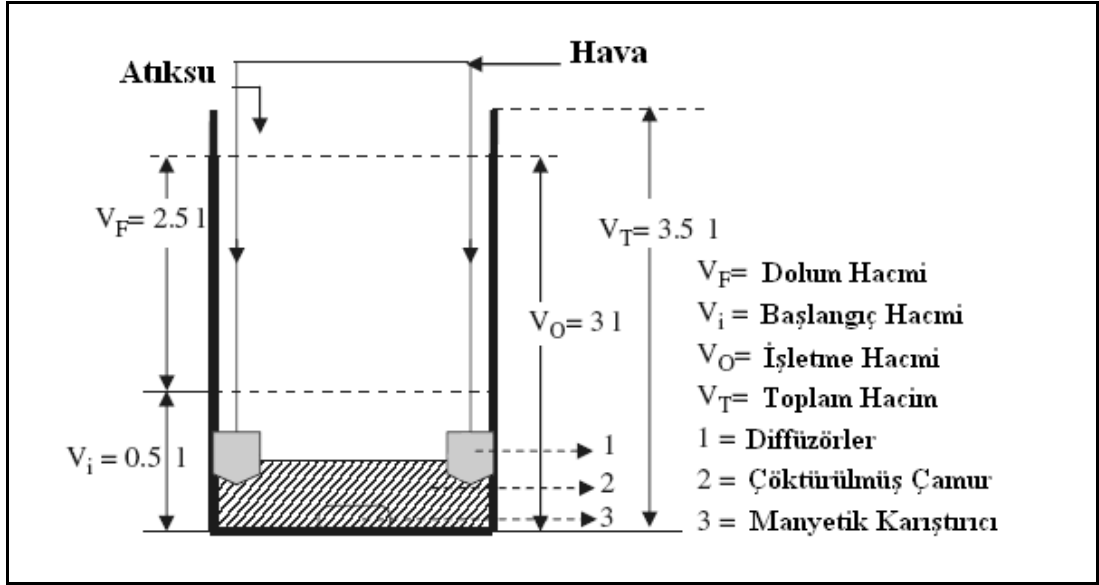
sağlanmış olup, GPH 436 T5/L model düşük basınçlı Lighttech UV lambası kullanılmıştır. Lambanın maksimum dalga boyu 254 nm'dir. 21 W'lık lambanın uzunluğu 436 mm, çapı 20 mm dir. Lamba, boyu 450 mm çapı 22 mm olan saf kuvars kılıfın içerisinde net hacmi 600 ml olan silindir reaktöre yerleştirilerek kullanılmıştır. Reaktör gövdesi cam malzemeden yapılmış olup, iç çapı 7 cm ve boyu 45 cm'dir.



**Şekil 3.2.** Çalışmada kullanılan UV reaktörü.

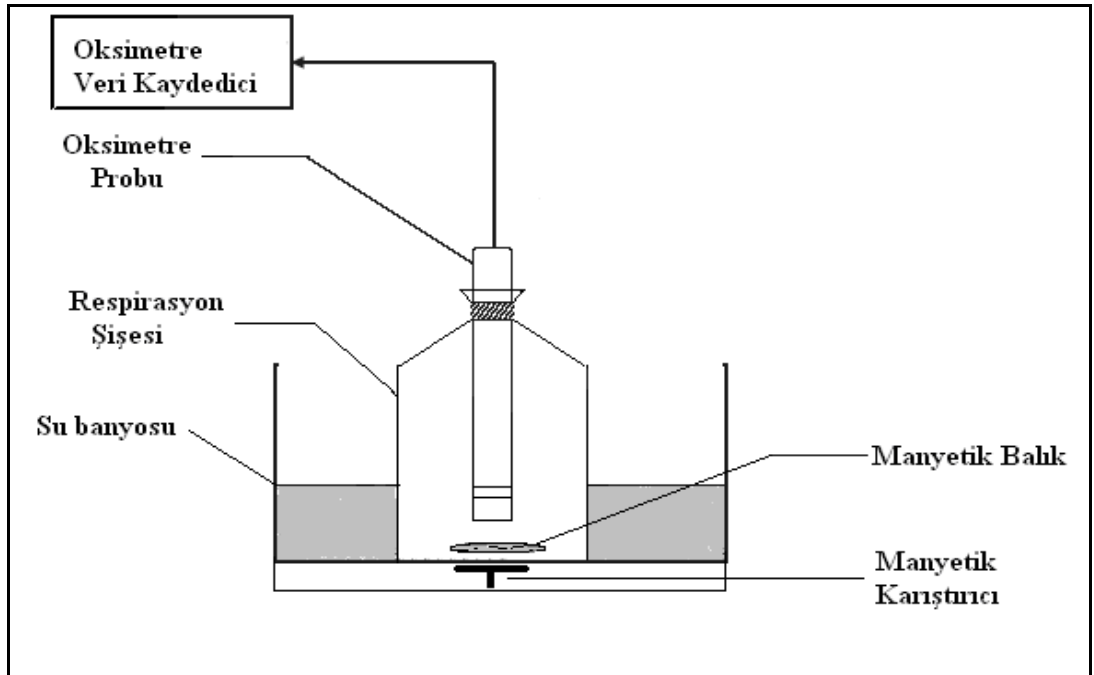
Aerobik biyolojik arıtma, bir tanesi aklime (RB5'li) olmak üzere iki adet ardışık kesikli reaktör (AKR) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Respirometrik deneyler için gerekli olan biyokütle laboratuvar ölçekli bu iki reaktörden alınmıştır. İç çapı 14.5 cm ve yüksekliği 23 cm olan silindirik cam reaktörler, 8 günlük çamur yaşı için 24 saatlik doldur boşalt döngüsüne göre çalıştırılmıştır. Reaktörlerde sıcaklık, pH ve çözülmüş oksijen (ÇO) düzenli aralıklarla ölçülerek istenen değerlere getirilmiştir. Çalışma süresince sıcaklık =  $25 \pm 2$  °C, pH =  $7.5 \pm 0.5$  ve ÇO =  $2 \pm 0.5$  mg/l olarak kalmıştır. AKR döngüsü; doldurma (anlık), reaksiyon (22.5 saat), çöktürme (60 dakika) ve boşaltma (30 dakika) periyotlarından oluşmaktadır.





**Şekil 3.3.** Ardışık kesikli reaktörlerin şematik gösterimi.

Respirometrik deneyler,  $\text{CO}$  değerlerini ölçüp kaydeden WTW-340i problemler kullanılarak, 300 ml'lik respirasyon şişeleri ve manyetik karıştırıcılı Bioscience- 2000 su banyosu ile  $25^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir ( Şekil 3.4).



**Şekil 3.4.** Respirasyon tankının şematik gösterimi.

### 3.2. Metotlar

Bu çalışma, ileri oksidasyon prosesi ( UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ) ve biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.1. Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Hidrolizi

Boyama koşullarını simule etmek için hazırlanan stok çözeltinin hidrolize formu kullanılmıştır. Stok çözeltiyi hazırlamak için belirli miktarda Reaktif Black 5 saf suda çözülerek, pH değeri 10.6 'ya ayarlanmış ve 80°C' de en az 4 saat çalkalanması sağlanmıştır. Sonrasında çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulularak hidrolizin tamamlanması için 24 saat bekletilmiştir. Son olarak, hidrolize edilen çözeltinin pH'ı 7'ye ayarlanarak 4°C' de atıksu hazırlamak için hazır halde saklanmıştır (Garcia-Montano ve diğ., 2006).

#### 3.2.2. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu

Hidroliz edilmiş ve pH'ı 7'ye ayarlanmış stok çözelti kullanılarak, 200 mg/l RB5 içeren sentetik atıksu hazırlanmış ve 600 ml'lik reaktöre doldurulmuştur. Genellikle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alkali şartlarda hidroksil radikallerini oluşturmaktan ziyade su ve oksijene dönüştüğü için UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin uygulandığı pH da önemlidir. Yüksek pH'larda azo boyar maddelerin giderim verimi düşük olmaktadır. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonunun nötral pH 'da daha etkili olduğu pek çok araştırmacı tarafından kaydedilmiştir (Gültekin ve İnce, 2004; İnce ve Gönenç, 1997; Namboodri ve Walsh, 1996).

Üç farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu (250, 500 ve 1000 mg/l) ve üç farklı oksidasyon süresi için (15, 30 ve 60 dakika) RB5 çözeltisi UV ışığına maruz bırakılmıştır. TOK ve absorbans ölçümlerinden önce kalıntı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, katalaz enzimle giderilerek, her analiz öncesinde örnekler membran filtreden geçirilmiştir ( 0.45µm Millipore). Filtre edilmiş çözeltilerde ABS ( $\lambda_{max}$  = 596 nm'de), pH, sıcaklık ve TOK ölçümleri yapılmıştır.

### 3.2.3. Aerobik Biyolojik Arıtma (Ardışık Kesikli Reaktörler)

Ardışık kesikli reaktörler KOİ değeri 1040 mg/l olan sentetik atıksu ile beslenmiştir. Sentetik atıksu kompozisyonu: 300 mg/l pepton, 300 mg/l maya özü, 300mg/l glikoz, 206mg/l NH<sub>4</sub>Cl, 23.7mg/l KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.3 mg/l K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 49mg/l MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 31 mg/l CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 62 mg/l FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0.42 mg/l ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve 0.32mg/l MnSO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O ilave edilerek BOİ<sub>5</sub>:N:P = 100:5:1 olacak şekilde hazırlanmıştır.

Sistemler dört hafta; çamur yaşlarının üç katı kadar sürede çalıştırılarak kararlı hale gelmeleri sağlanmıştır. Çamur yaşlarını 8 güne ayarlamak için, her iki sistem karışık çamurundan her gün belirli miktarda alınmıştır. Bu sürede kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), çamur hacim indeksi (ÇHI) ve pH gibi rutin ölçümler yapılarak sistem performansı gözlenmiştir.

Mikroorganizmaların RB5'e aklimasyonunu sağlamak için, respirasyon deneylerine başlamadan 6 hafta önce reaktörlerden bir tanesinin besleme çözeltilisine 0.4 mg/l RB5 sürekli olarak ilave edilmiştir.

### 3.2.4. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları, AKR'lerden alınan biyokütlenin respirasyon hızının, 30 dakika boyunca ÇO değerlerinin ÇO problemleriyle oksimetrelere kaydedilerek, ölçümüne dayanır. Respirasyon şişesindeki biyokütle konsantrasyonu 400 mg/l AKM olacak şekilde sabitlenir. Deneysel protokol olarak Kaludjerski ve Gürol (2004)'deki modifiye (OECD) Metot 209 esas alınmıştır. Deneyler ÇO problemleri takılarak 300 ml hacmindeki respirasyon şişelerinde gerçekleştirilmiştir. Hem aklime olmayan hem de aklime mikroorganizma kültürleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Respirasyon şişeleri; okside olmuş RB5 çözeltilisi, biyokütle ve mikroorganizmalar için gerekli makro-nütriye sağlayan 0.15 mg/L maya özütü (Yeast extract, Oxoid) içermektedir. Deney süresi olan 30 dakika boyunca, 30 saniyede bir veri alan oksimetre ile ÇO konsantrasyonları kaydedilir. Mikroorganizmaların respirasyon (oksijen tüketim) hızları, Microsoft Excel programında ÇO-zaman grafiğinin eğiminin bulunmasıyla saptanmıştır. Endojen respirasyon hızını bulmak için, içerisinde biyokütle ve nütriye bulunan ( okside olmuş boya çözeltilisi olmadan) şişelerle kontrol denemeler yapılır. RB5 çözeltileri için net ekzojen respirasyon

hızları, elde edilen ekzojen respirasyon hızlarından endojen respirasyon hızlarının çıkarılmasıyla bulunmuştur. Spesifik substrat giderim hızı sabitlerini belirlemek için, net ekzojen respirasyon hızları, monod denkleminde substrat giderim hızı olarak yerine konulmuştur;

$$\frac{dS}{dt} = q = \frac{q_{\max} S}{S + K_s} \quad (3-1)$$

Oksidasyon sonrasında örneklerin TOK değerleri ölçülerek biyolojik parçalanabilir substrat konsantrasyonu (S) için kullanılmıştır. TOK ölçümlerinden önce örneklerin 0.45  $\mu\text{m}$  filtreden geçirilmesi mikroorganizmalara tüketebilecekleri “çözünmüş” toplam organik karbonu sağlamaktır. Doğrusal olmayan eğri uydurma yöntemi kullanılarak  $q_{\max}$  ve  $K_s$  sabitleri belirlenmiştir. Kinetik ve istatistiksel sabitlerin hesaplanması için testler % 95 güven aralığında Sigma Plot 10 programıyla gerçekleştirilmiştir. Oksijen tüketim hızı ve TOK grafiğini oluşturabilmek için okside olmuş RB5 çözeltilisinin respirasyon şişesinde %5, %10, %25, %50, %100 ve %200 oranında olması sağlanmıştır. Okside olmuş ve olmamış örnekler için elde edilen sabitlerin karşılaştırılmasıyla, RB5’in biyolojik arıtılabilirliği değerlendirilmiştir.

### 3.2.5. Analitik metotlar

RB5’in absorbansı maksimum dalgaboyu ( $\lambda_{\max}$ ) = 596 nm’de Jenway 6105 UV/Vis Spektrofotometrede ölçülmüştür. Kalıntı  $\text{H}_2\text{O}_2$  Merck Merckoquant Peroxide Test bantlarıyla kontrol edilmiştir. pH, Jenway 3010 pH-metre ile; TOK ise TOC- $V_{\text{CPH}}$  5000A Shimadzu cihazı ile belirlenmiştir. Örnekler ABS, TOK, KOİ ölçümlerinden önce membran filtreden geçirilmiştir (0.45  $\mu\text{m}$  Millipore). KOİ, ÇHI ve AKM Standart Metotlar (APHA, 1998)’a göre belirlenmiştir. Tüm respirasyon hızları, verileri kaydedebilen WTW Oxi 340i oksimetre ile, çözünmüş oksijen konsantrasyonları ölçülerek saptanmıştır. Respirometrik ölçümler 300 ml hacmindeki respirasyon şişelerine oksimetre probu takılarak, 25°C’nin sabitlendiği su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

### 3.3. Deneysel Dizayn

Oksidasyon deneyleri için belirlenmiş parametreler ve seviyelerini içeren deneysel tasarım matrisleri Tablo 3.1 ve 3.2’de verilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozları; 250, 500 ve 1000 mg/l olmak üzere, farklı oksidasyon süresi için (15, 30 ve 60 dakika) UV ışığına maruz bırakılmıştır.

**Tablo 3.1.** UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonundaki parametreler ve seviyeleri.

Parametre	Birim	Sembol	-1	0	+1
RB <sub>5</sub>	mg/l	X <sub>1</sub>	-	200	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mg/l	X <sub>2</sub>	250	500	1000
t	dk	X <sub>3</sub>	15	30	60

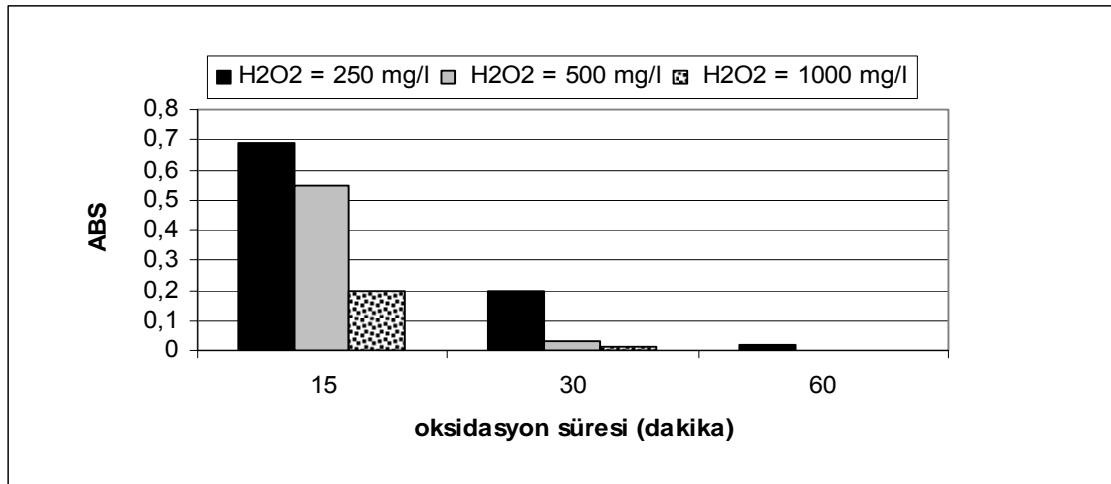
**Tablo 3.2.** UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamaları için kullanılan deneysel tasarım matrisi.

Deney No	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Replikasyon
1	0	-1	-1	10
2	0	0	-1	11
3	0	1	-1	12
4	0	-1	0	13
5	0	0	0	14
6	0	1	0	15
7	0	-1	+1	16
8	0	0	+1	17
9	0	1	+1	18

## 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesi

RB5'in ( 200 mg/l) UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin farklı dozlarında ( 250, 500, 1000 mg/l) gerçekleştirilmiştir. Her bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu için uygulanan oksidasyon süreleri 15, 30 ve 60 dakika olduğundan dokuz adet, farklı çıkış suyu elde edilmiştir. Şekil 4.1 'de farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu içeren atıksu örneklerine uygulanan farklı UV temas süreleri sonrasında renk giderimini ifade eden ABS ölçüm sonuçları verilmektedir. Sonuçlara baktığımızda, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin 250 mg/l olduğu durumda minimum oksidasyon süresinde dahi ABS değerinin 6.8'den 0.69'a düştüğü görülmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu 500 ve 1000 mg/l olduğunda aynı temas süresi için sırasıyla 0.55 ve 0.20 değerleri okunmuştur. Oksidasyon süresi 30 dakikaya çıkarıldığı zaman 250, 500 ve 1000 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için okunan ABS değerleri sırasıyla 0.2, 0.03 ve 0.01; 60 dakikalık oksidasyon süresi için bu değerler 0.02, 0.002 ve 0.001 olarak okunmuştur. Tablo 4.1'de her işlem sonunda elde edilen ABS ve TOK ortalama değerleri verilmektedir ( Dokuz adet deneyden her biri için üç paralel yapılmış olup, herbirinin ABS ve TOK değerlerinin ortalaması alınmıştır).

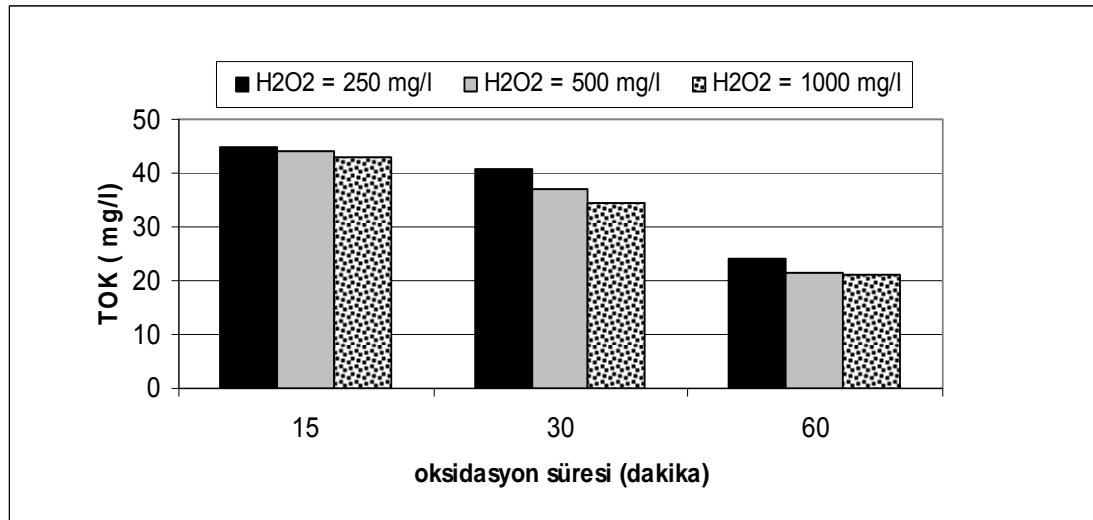


**Şekil 4.1.** UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu sonrasında örneklerin  $\lambda_{max} = 596 \text{ nm}$ 'deki absorbans değerleri. (Oksidasyondan önce RB5= 200 mg/l için okunan absorbans değeri = 6.8 )

**Tablo 4.1.**UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu sonrasında atıksu ABS ve TOK ortalama değerleri.

Süre (dk)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	Ort. ABS ± SS	% Renk Giderimi	Ort. TOK ± SS	% TOK Giderimi
15	250	0,690 ±0,007	89	44,97 ±1,17	1,20
30	250	0,200 ±0,029	92	40,78 ±0,46	10,40
60	250	0,020 ±0,005	98	23,94 ±1,47	47,40
15	500	0,550 ±0,021	98	43,98 ±1,51	3,30
30	500	0,030 ±0,002	99	37,08 ±0,59	18,50
60	500	0,002 ±0,001	100	21,59 ±0,74	52,50
15	1000	0,200 ±0,030	100	42,84 ±1,58	5,80
30	1000	0,010 ±0,003	100	34,38 ±0,79	24,40
60	1000	0,001 ±0,0003	100	20,96 ±0,76	53,90

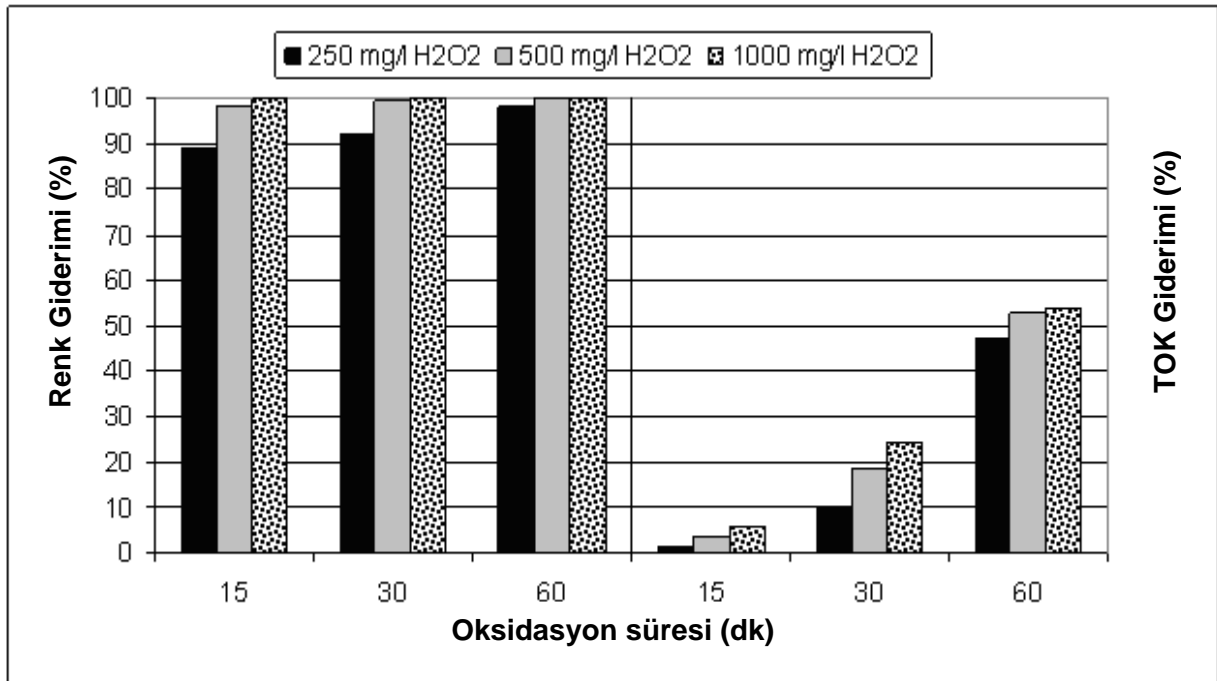
SS: Standart sapma

**Şekil 4.2.** UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu sonrasında örneklerin TOK değerleri.

(Oksidasyondan önce RB5= 200 mg/l için okunan TOK değeri = 45,5 mg/l )

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyon prosesi güçlü oksitleyiciler olan hidroksil radikallerini üretir ve bu radikaller tüm kompleks organiklerin bağlarını kırıp daha küçük

moleküllere ayrışmasını veya mineralizasyonunu sağlarlar. Farklı  $H_2O_2$  dozu içeren atıksu örneklerine uygulanan farklı UV temas süreleri sonrasında organik madde giderimini ifade eden TOK ölçüm sonuçları Şekil 4.2 'de verilmektedir. Sonuçlara baktığımızda,  $H_2O_2$  dozu 250, 500 ve 1000 mg/l olduğunda 15 dakika temas süresi için okunan TOK değerleri sırasıyla 44.97, 43.98 ve 42.84 mg/l'dir. Oksidasyon süresi 30 dakikaya çıkarıldığı zaman okunan TOK değerleri sırasıyla 40.78, 37.08 ve 34.38 mg/l; 60 dakikalık oksidasyon süresi için bu değerler 23.94, 21.59 ve 20.96 mg/l olmuştur. Tam renk gideriminin sağlandığı durumlarda dahi yüksek TOK değerlerinin okunması, oksidasyon esnasında yeni organik maddelerin oluştuğunu göstermektedir. Oluşan organik yapıllı oksidasyon ürünlerinin giderimi için, oksidasyon süresi veya  $H_2O_2$  dozu gibi parametrelerin artışı devam ettirmek gerekmektedir. Ancak UV/  $H_2O_2$  oksidasyonunu takiben uygulanacak olan biyolojik arıtma prosesi ile oluşan kolay ayrışabilir diğer organik maddelerin giderimi mümkündür. Çıkış suyu absorbans ve TOK değerlerine bağlı olarak örneklerde elde edilen % renk ve % TOK giderimleri Şekil 4.3'de görülmektedir.

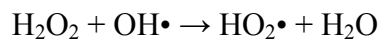


Şekil 4.3. UV/  $H_2O_2$  oksidasyonu sonrasında renk ve TOK giderim verimi.



Uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozları ve oksidasyon sürelerine göre 9 farklı çıkış suyuna baktığımızda, yaklaşık % 100 renk giderimine 500 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle 30 ve 60 dakikalık; 1000 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiyle 15, 30 ve 60 dakikalık oksidasyon süresinde ulaşıldığı görülmektedir. Minimum oksidasyon süresi ve minimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda bile % 89 renk giderimi sağlandığından bu prosesin renk gideriminde başarıyla kullanılabilceği görülmektedir. Tüm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozları için 15 dakikalık oksidasyonun TOK gideriminde yetersiz olduğu açıkça görülmektedir. Süre 30 dakikaya çıkarıldığında %10.4, %18.5 ve %24.4 olan TOK giderimleri, 60 dakikalık uygulama sonrasında %47.7, %52.5 ve % 53.9' a çıkmıştır. Buradan uzun temas sürelerinin organik madde parçalanmasını kolaylaştırdığı sonucuna varabiliriz. Böylece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin daha düşük dozlarında uzun oksidasyon süreleri ile istediğimiz arıtımı gerçekleştirebilmekteyiz (Neamtu ve diğ., 2002; Solmaz ve diğ., 2006). Reaksiyon süresi ile ilgili yapılan çalışmalarda, sürenin absorbans, KOİ ve TOK gibi parametreler üzerinde olumlu etkisi görülmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça ayrışma oranı da artış göstermektedir. Ancak belli bir arıtım sonunda oksidasyon tamamlanmakta ve sözü edilen parametrelerin giderimindeki artış da durmaktadır ( Kurbus ve diğ., 2003).

Neamtu ve diğ., (2002) ve Koprivanac ve diğ., (2006)'da UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesiyle reaktif boyar maddeler ile yaptıkları çalışmalarda maksimum mineralizasyona 60 dakikalık oksidasyon sonrasında ulaşıldığını belirtmişlerdir. Kurbus ve diğ.,( 2003) de içlerinde RB5'in bulunduğu 6 adet reaktif boyar madde için 60 dakikalık uygulamanın maksimum renk giderimi için yeterli olduğu sonucuna varmıştır. Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunu 833 mg/l olarak belirleyen Neamtu ve diğ. (2002), 100 mg/l RB5 için 60. dakikada % 81,6 mineralizasyon gerçekleştirmişlerdir. Koprivanac ve diğ.,(2006) pH=6 optimizasyonundan sonra, 50mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulaması ile Reaktif Red 45 boyar maddesinin %100 renk ve %30,8 TOK giderimi sağlamışlardır. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun belirlenmesi çok önemlidir, aksi takdirde hidroksil radikalleri sadece boyar madde ile değil optimum konsantrasyonu aşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile de reaksiyona girerek giderim verimini düşürebilir. Burada radikallerin rekabetinden bahsedebiliriz.



(4-1)

Yukarıdaki reaksiyona göre oluşan  $\text{HO}_2\bullet$  serbest radikali de zincir reaksiyonları devam ettirir, ancak  $\text{OH}\bullet$  radikale göre daha düşük oksidan potansiyeline sahiptir ( $\text{OP} = 1.9 \text{ eV}$ ). Bu nedenle arıtma performansını, başka bir deyişle TOK giderim verimini arttırmak için  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunun uygun (optimum) bir değere ayarlanması çok önemlidir ( Tukhanen, 2004; Muruganadham ve Swaminathan, 2004; Shu ve diğ., 2004; Aleboyeh ve diğ., 2002; Galindo ve Kalt., 1998). Muruganadham ve Swaminathan (2004), artan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozu ile arıtım performansında bir artış gözlemişler ancak 30 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonundan sonra giderim veriminde düşme gözlemişlerdir. Bu durum  $\text{H}_2\text{O}_2$  'in radikal tutucu özelliği ile açıklanmıştır. Shu ve diğ., ( 2004) optimum dozu 28.32 mM; Galindo ve Kalt ( 1998) 50 mM; Muruganadham ve Swaminathan (2004) da 25 mM olarak bulmuşlardır. Literatürde, UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidasyonu için optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunun, boyar madde tipi ve konsantrasyonu, oksidasyon süresi, UV yoğunluğu, reaktör tipi gibi parametrelere bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

Optimum UV yoğunluğunun belirlenmesi de önemlidir. Yang ve diğ. (1998) 'ne göre bir arıtma tesisinde TOK, KOI, renk giderimi ve maliyet açısından UV lambasının yoğunluğu ve basıncı gibi birimlerin belirlenmesi gereklidir. Ancak boyar madde konsantrasyonu yüksek olduğunda, yüksek yoğunluğu olan lambaların kullanımının renk giderimine çok fazla etki etmediğini de belirtmek gerekir. Düşük konsantrasyonlu atık suların arıtımında yoğunluğun artırılması renk gideriminde artışa sebep olmuştur (Shu ve diğ., 1994; Yang ve diğ., 1998).

Böylece RB5'in renk giderimi için bu çalışmada elde edilen optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunun 500 mg/l (14,7 mM) ve oksidasyon uygulama süresinin de 30 dakika olduğunu söyleyebiliriz. Ancak TOK giderimi göz önünde bulundurulduğunda, oksidasyon süresini uzatmanın gerekliliği açıkça görülmektedir. 60 dakikalık uygulama sonrasında  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin her üç dozu yaklaşık %50 giderim verimi sağlamaktadır.

#### 4.2. Biyolojik Arıtma ( Ardışık Kesikli Reaktörler)

Ardışık kesikli reaktörler, biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarına başlamadan 3 ay önce kurulmuş ve KOİ değeri 1040 mg/l olan sentetik atıksu ile beslenmiştir. Çamur yaşlarını 8 güne ayarlamak için, her iki sistem karışık çamurundan her gün 375 ml ayrılmıştır ( Respirometrik deneyler başladığında, ayrılan çamur biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır). Mikroorganizmaların RB5'e aklimasyonunu sağlamak için, respirasyon deneylerine başlamadan 6 hafta önce reaktörlerden bir tanesinin ( B reaktörü) besleme çözeltisine 0,4 mg/l RB5 ilave edilmiştir. Aklimasyon periyodunda mikroorganizmalar RB5'in potansiyel inhibisyon etkisine azar azar maruz bırakılmıştır; bu aşama boyar maddenin biyolojik olarak parçalanmasını gerçekleştiren uygun enzimlerin geliştirilmesini sağlar ( Tantak ve Chaudari, 2006).

Tekstil endüstrisi atıksuları AKR'ler ile biyolojik olarak arıtılabilir, fakat atıksuyun pH'ı ve sıcaklığı dikkatli bir şekilde gözlenmelidir. Ardışık kesikli reaktörlerin tekstil endüstrisi atıksularının arıtımındaki verimi ve arıtımdaki etkisi giriş besin konsantrasyonunun, giriş çamur konsantrasyonunun, reaksiyon süresinin ve çökeltme süresinin kontrolü ile sağlanır (Jamrah ve Abu-Ghunmi, 2001).

Reaktörlerin çalıştırılması sırasında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), çamur hacim indeksi (ÇHİ) ve pH gibi rutin ölçümler yapılarak sistem performansı gözlenmiştir. Çalışma süresince reaktörler için gözlenen değerler Tablo 4.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** AKR'ler için ölçülen bazı parametreler ve değer aralıkları.

Parametre	A reaktörü ( aklime)	B reaktörü
AKM (mg/l)	2400 - 2800	2200 - 2700
ÇHİ ( ml/gr)	60 - 70	50 - 60
pH	7,3 - 7,7	7,0 - 7,7
KOİ (mg/l) çıkış suyu	55 - 75	60 - 73
AKM (mg/l) çıkış suyu	25 - 45	20 - 40

Ardışık kesikli reaktörlerin düşük çamur yaşlarında bile yüksek konsantrasyonlu boyar maddeye tolerans gösterdiği ve % 85 renk giderimine ulaşıldığı ifade edilmiştir ( Kapdan ve Öztürk, 2005). Lourenço ve diğ., (2001) ardışık anaerobik- aerobik AKR ile reaktif monoazo ve diazo boyar maddelerin renk giderimini çalışmışlardır (Remazol Brilliant Violet 5R ve Remazol Black B). Çamur yaşı 15 gün olan AKR için 10 saat havalandırma süresi ile Violet 5R için %90 renk giderimi; aynı şartlarda Black B için ise %75 renk giderimi elde edilmiştir. Çamur yaşı 20 güne çıkarıldığında verimde herhangi bir artış gözlenmemiştir.

Sentetik boyar maddelerin mikrobiyal parçalanması, biyolojik mekanizmanın kompleksliğine rağmen cazip bir yöntemdir. Çeşitli boyar maddeler için çeşitli mikroorganizma türleri; karışık veya saf kültürler kullanılarak yapılan çalışmalar Forgacs ve diğ., (2004) 'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Araştırma sonuçlarına bakıldığında boyar maddelerin büyük bir çoğunluğunun kararlı ve mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olduğu görülmektedir. Yeni türlerin izolasyonu veya mikroorganizmanın boyar madde adaptasyonu sağlanarak gelecekte biyolojik parçalanma veriminin artacağı düşünülmektedir ( Forgacs ve diğ., 2004).

### 4.3. Biyolojik Parçalanabilirlik Çalışmaları

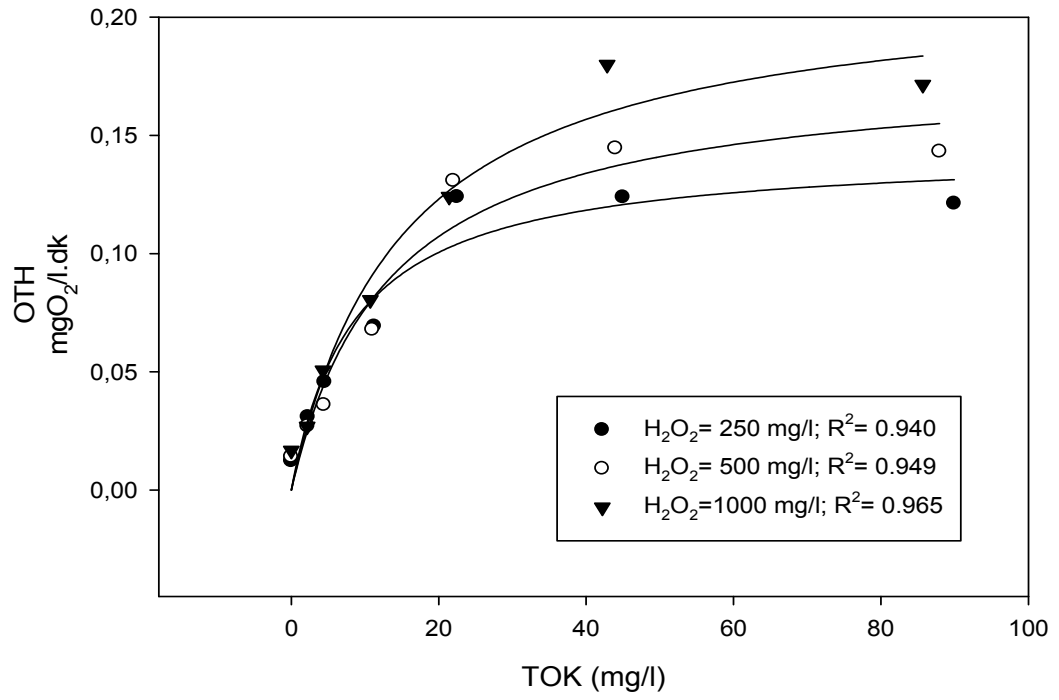
UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile oksidasyon sonrasında elde edilen kısmen arıtılmış RB5 çözeltilisinin biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde aklime ve aklime olmayan mikroorganizmalar kullanılmıştır. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile ön arıtılmış atıksu asidiktir (pH=2-3). Ancak katalaz enzim nötr pH'da etkin olduğu için, kalıntı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'in giderilmesi engellenmiş olur. Bu sebeple, respirometrik deneylerde kullanılacak olan mikroorganizmaların asidik şartlardaki inhibisyonunu engellemek için atıksu pH'ı ≈ 7 'ye ayarlanmıştır.

Birçok çalışma dirençli veya biyolojik olarak ayrışması zor olan endüstriyel kirleticilerin, biyolojik arıtılabilirliğinde fotokimyasal ön arıtmanın olumlu etkileri olduğunu göstermiştir. Arslan ve Balcıoğlu (2002), UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile ön arıtımın tekstil atıksuyunun sonraki biyolojik arıtımını arttırdığını belirtmiştir. Öte yandan

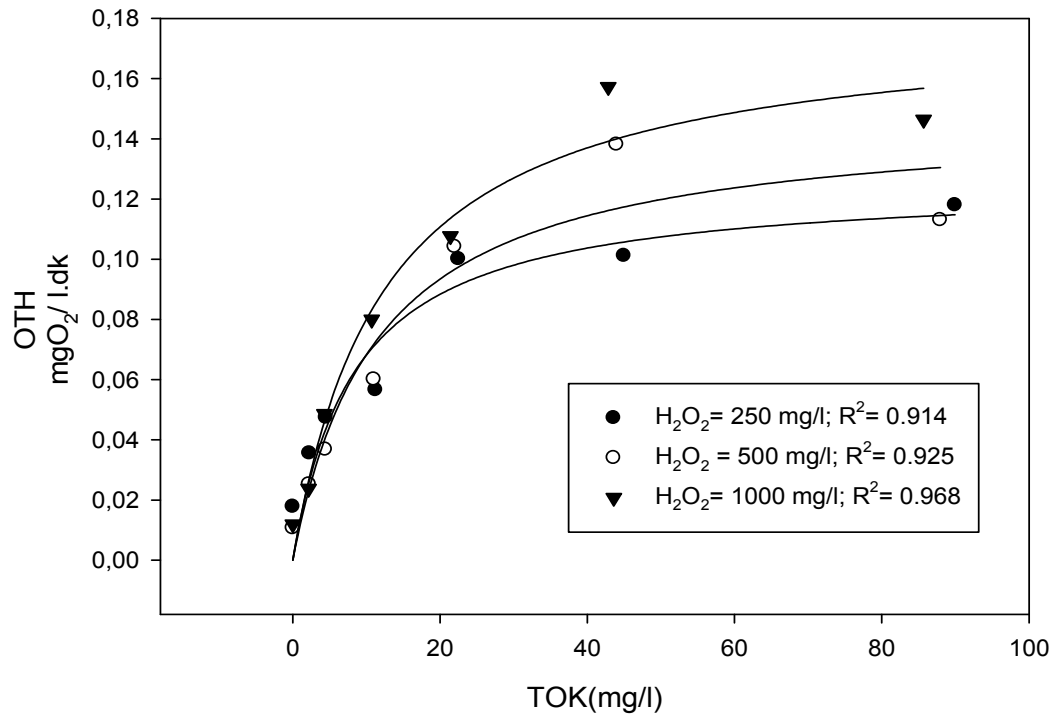
heterotrof organizmanın endüstriyel kirleticiye aklimesyonu biyolojik ayrışabilirliği arttırabilir. Bu yolla, endüstriyel atıksuyun daha hızlı veya tam biyolojik arıtımı elde edilebilir. Bu sebeple atıksuya aklime edilmiş aktif çamur bakterilerini kullanarak biyolojik arıtılabilirliği değerlendirmek oldukça önemlidir.

Çalışmanın başlangıcında okside olmamış boyar maddenin artan konsantrasyonları ile yapılan respirometrik denemelerde, hem aklime hem de aklime olmayan mikroorganizma kültürünün 100 mg/l'nin üzerindeki RB5 dozunu parçalayamadığı görülmüştür ( Ek-A). UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinden sonra respirometrik deneylerde kullanılan okside olmuş RB5 çözeltisi seyreltilerek ve direk kullanılarak ÇO-zaman grafikleri çizilmiş ve buradaki eğimden OTH'ları elde edilmiştir ( Ek-B). Bu deneyler iki kez tekrar edilerek ( Ek-C) ve bunların ortalaması alınarak OTH-TOK veri grafikleri elde edilmiştir. Veri grafikleri, kontrol ve test edilen RB5 boyar madde konsantrasyonu için, TOK konsantrasyonuna karşı OTH veri noktalarından oluşmaktadır. Bu veri noktalarına en uygun Monod eğrileri Sigma Plot 10 programı ile oluşturularak, kinetik sabitler belirlenmiştir.

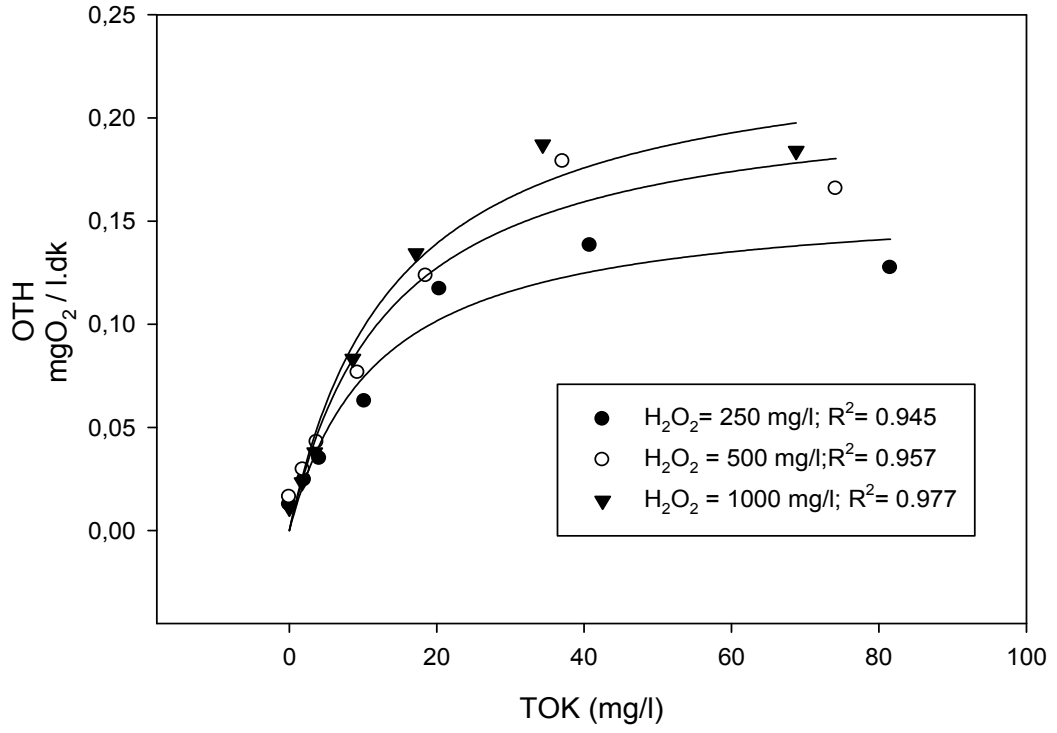
Şekil 4.4 aklime sistemden alınan çamur ile Şekil 4.5 aklime olmayan sistemden alınan çamur ile gerçekleştirilen 15 dakikalık oksidasyon sonrasında elde edilen respirasyon hızına bağlı Monod eğrilerini, Şekil 4.6 ve 4.7 de oksidasyon süresi 30 dakikaya çıkarıldığında okside olmuş RB5 çözeltileri için elde edilen respirasyon hızına bağlı Monod eğrilerini göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde, substrat konsantrasyondaki artış, net respirasyon hızında ani bir artış olarak yansımakta ve yüksek konsantrasyonlarda ise Monod eşitliğinden beklendiği gibi platoya ulaşmaktadır. Okside olmuş RB5'in tüm konsantrasyonları ( tüm seyreltmeler) için oksijen tüketim hızları kontrol ( okside olmuş RB5= 0 mg/l)'den oldukça yüksektir. Bu durum şüphesiz ki, RB5'in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu esnasında biyolojik parçalanabilir substrata dönüştüğünü göstermektedir. Şekil 4.8 ve 4.9'de de, 60 dakikalık uygulama sonrasında elde edilen benzer oksijen tüketim hızı sonuçları verilmektedir. Burada da farklı oksidasyon şartlarında, respirasyon hızı bazında aynı sonuçlardan bahsedebiliriz. Substrat konsantrasyonu ve uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça oksijen tüketim hızlarında genellikle bir artış gözlenmektedir.



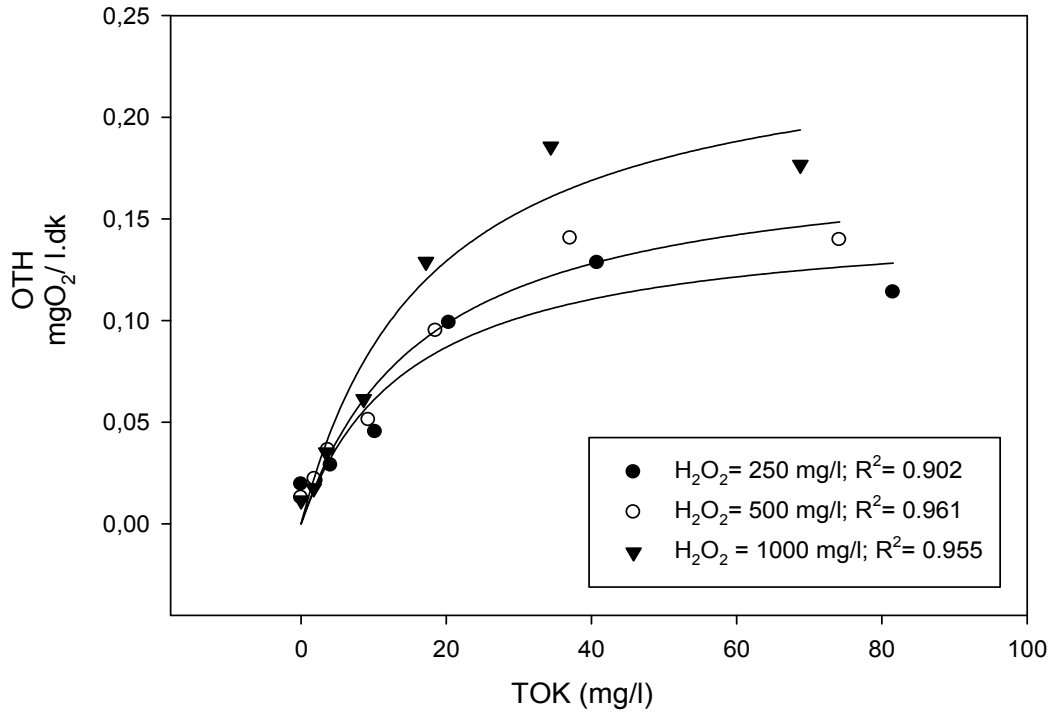
Şekil 4.4. Oksidasyon süresi 15 dakika olan aklime çamur için oksijen tüketim hızları.



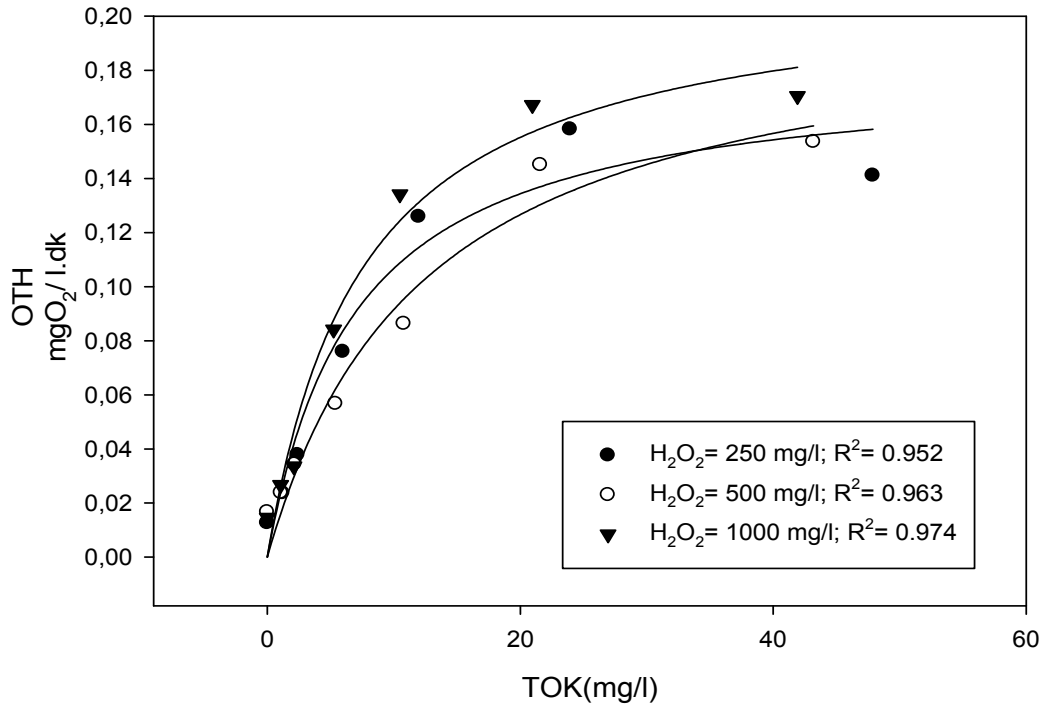
Şekil 4.5. Oksidasyon süresi 15 dakika olan aklime olmayan çamur için oksijen tüketim hızları.



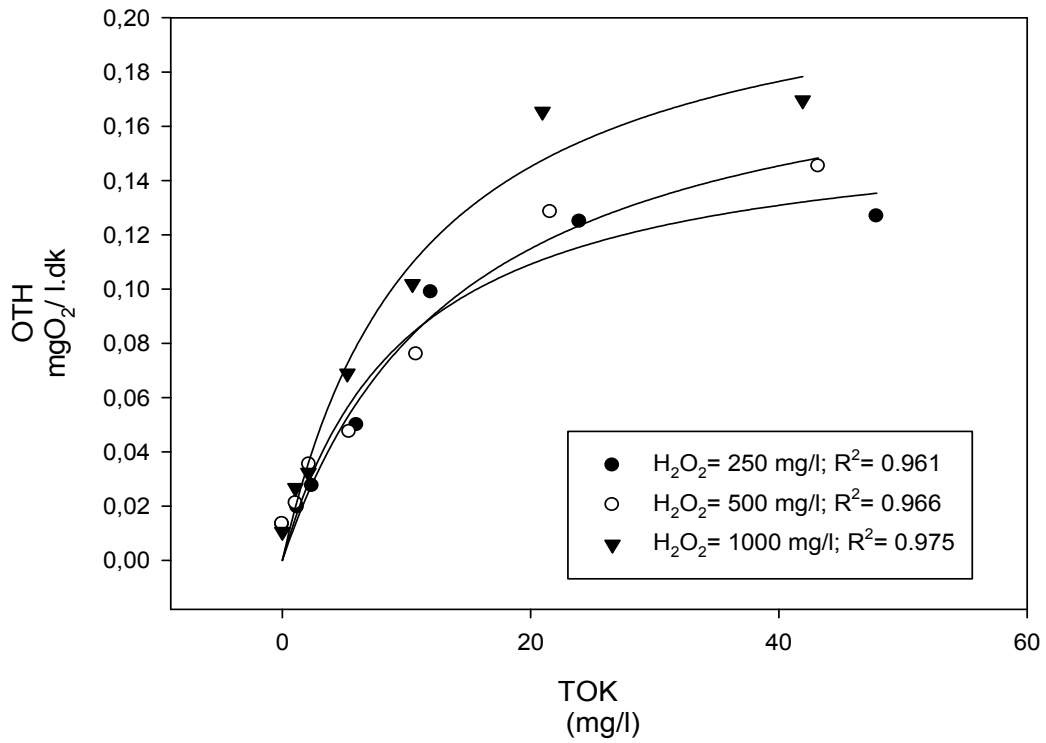
Şekil 4.6. Oksidasyon süresi 30 dakika olan aklime çamur için oksijen tüketim hızları.



Şekil 4.7. Oksidasyon süresi 30 dakika olan aklime olmayan çamur için oksijen tüketim hızları.



Şekil 4.8. Oksidasyon süresi 60 dakika olan aklime çamur için oksijen tüketim hızları.



Şekil 4.9. Oksidasyon süresi 60 dakika olan aklime olmayan çamur için oksijen tüketim hızları.



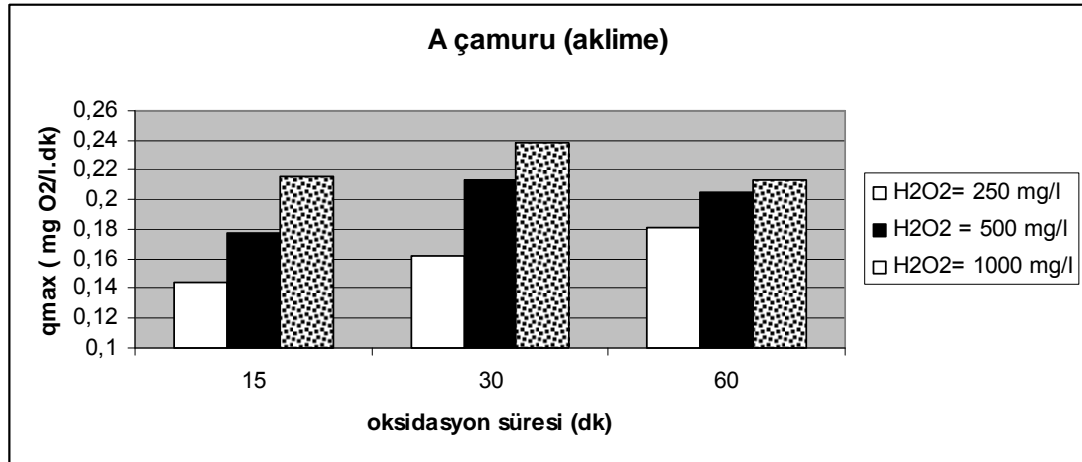
**Tablo 4.3.** UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu sonrası RB5 için elde edilen q<sub>max</sub> ve K<sub>s</sub> değerleri.

	A çamuru (aklime)		B çamuru	
	q <sub>max</sub>	K <sub>s</sub>	q <sub>max</sub>	K <sub>s</sub>
<b>Oksidasyon süresi =15 dk</b>				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 250 mg/ l	0.144	8.617	0.126	8.408
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 500 mg/ l	0.178	13.276	0.148	11.624
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1000 mg/ l	0.216	15.094	0.180	12.417
<b>Oksidasyon süresi = 30 dk</b>				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 250 mg/ l	0.162	11.845	0.152	14.910
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 500 mg/ l	0.213	13.504	0.183	17.166
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1000 mg/ l	0.239	14.328	0.244	17.683
<b>Oksidasyon süresi = 60 dk</b>				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 250 mg/ l	0.181	6.981	0.164	9.954
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 500 mg/ l	0.205	12.442	0.198	14.469
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1000 mg/ l	0.214	7.519	0.225	11.062

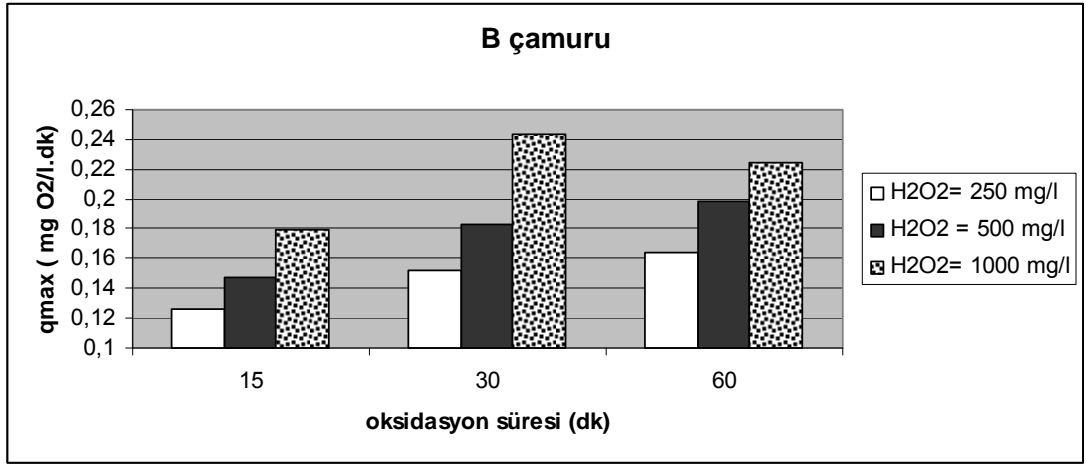
Tablo 4.3, Şekil 4.4-4.9'dan hesaplanan q<sub>max</sub> ve K<sub>s</sub> değerlerini göstermektedir. Burada, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça q<sub>max</sub> ve K<sub>s</sub> değerlerinin de arttığını görüyoruz. Aynı durumu oksidasyon süresi için de söylemek mümkün. Oksidasyon süresi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça, q<sub>max</sub> değerleri arttığından oluşan yan ürünlerin biyolojik olarak parçalandığını; toksik olmadıklarını söyleyebiliriz. Birçok araştırmacı bu yan ürünleri aldehit, keton ve organik asitler olarak tanımlamıştır ( Alaton ve Balcıoğlu, 2001). Oksidasyon süresi 15 dakikadan, 30 ve 60 dakikaya çıkarıldığında hem aklime hem aklime olmayan sistem için q<sub>max</sub>, dolayısıyla biyolojik ayrışabilirlik artmaktadır. Ancak şunu da eklemek gerekir ki, daha uzun oksidasyon süreleri, sonrasında uygulanan biyolojik arıtma prosesine zarar verebilmektedir. Ledakowicz ve diğ., (2001) tekstil atıksuyuna 0,5-3 saat fotokimyasal oksidasyon uygulamış ve sonrasında mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon etkisini incelemişlerdir. Aktif çamur sistemi üzerindeki minimum inhibisyon 1 saatlik uygulama sonrasında %26 olarak belirlenmiş ve oksidasyon süresinin artması veya azalması durumunda inhibisyon %30 ve %45 seviyelerinde bulunmuştur.

Aklime ve aklime olmayan çamur karşılaştırılacak olursa, aklime çamur için elde edilen kinetik sabitlerin genel olarak daha yüksek olduğu görülmektedir. Aklime

olmayan mikroorganizma kültürlerine göre aklime kültürlerin boyar maddeyi parçalaması hızı daha fazladır çünkü boyar maddenin biyolojik olarak parçalanmasını sağlayan uygun enzimlerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Ancak  $q_{max}$  değerinin artan  $H_2O_2$  konsantrasyonuna göre değişimi incelendiğinde, aklime aktif çamur kültürü,  $t= 15$  dakika için %33 artış,  $t= 30$  dakika için %32 artış ve  $t= 60$  dakika için %15 artış göstermiştir. Aklime olmayan kültürler için bu değerler %30, %37 ve %27 olduğundan aklime olmayan kültürlerin oksidasyon yan ürünlerine karşı daha hassas olduğu söylenebilir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de  $q_{max}$  değerlerinin  $H_2O_2$  konsantrasyonuna ve oksidasyon süresine göre değişimi verilmiştir. Aklimasyonun substrat tüketim hızına pozitif etkisi, 15 dakika oksidasyon için  $H_2O_2$ ’nin artan konsantrasyonlarında daha çok gözlenmekte iken diğer şartlar için bu etkiden söz edilememektedir. Dolayısıyla, aklime kültürler için maksimum substrat tüketiminin elde edildiği optimum oksidasyon şartları,  $H_2O_2=1000$  mg/l ve  $t =15$  dakikadır. Aklime olmayan kültürler için optimum oksidasyon şartları;  $H_2O_2=1000$  mg/l için 30 dakika oksidasyon olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Aklime aktif çamur kültürü için zamana bağlı  $q_{max}$  değerleri.



**Şekil 4.11.** Aklime olmayan aktif çamur kültürü için zamana bağlı  $q_{max}$  değerleri.

Böylece, kinetik parametrelerden fotooksidasyon prosesinin daha hızlı biyolojik parçalanma için gerekli olduğunu, ancak optimum oksidasyon şartlarının belirlenmesi ve biyolojik arıtma öncesinde bu şartların uygulanması gerektiği sonucuna varabiliriz.

## 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan, RB5 boyar maddesinin UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi sonrası AKR ile aerobik biyolojik arıtılabilirliği incelenmiştir. İlk aşamada değişik oksidasyon süresi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları ile RB5 çözeltilisinde renk ve organik madde giderimi, ikinci aşamada fotokimyasal arıtmadan gelen değişik özellikteki atıksuyun, aklime ve aklime olmayan mikroorganizma kültürleri ile biyolojik arıtılabilirliği incelenmiştir. UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin biyolojik arıtılabilirliğe etkisi respirometrik metot kullanılarak belirlenmiştir.

Çalışmada yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

Uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozları ve oksidasyon sürelerine göre 9 farklı çıkış suyuna bakıldığında, minimum oksidasyon süresi ve minimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda bile % 89 renk giderimi sağlandığından bu prosesin renk gideriminde oldukça başarılı olduğu görülmektedir.

Tüm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozları için 15 dakikalık oksidasyonun TOK gideriminde yetersiz olduğu görülmektedir. Süre 30 dakikaya çıkarıldığında %10.4, %18.5 ve %24.4 olan TOK giderimleri, 60 dakikalık uygulama sonrasında %47.7, %52.5 ve % 53.9' a çıkmıştır. Buradan uzun temas sürelerinin organik madde parçalanmasını artırdığı sonucuna varılabilir.

RB5'in renk giderimi için bu çalışmada elde edilen optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun 500 mg/l ve oksidasyon uygulama süresinin de 30 dakika olduğunu söyleyebiliriz. Ancak TOK giderimi göz önünde bulundurulduğunda, oksidasyon süresini uzatmak gerekmektedir. 60 dakikalık uygulama sonrasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin her üç dozu yaklaşık %50 giderim verimi sağlamaktadır.

Substrat konsantrasyonu ve uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça oksijen tüketim hızlarında önemli bir artış gözlenmektedir. Oksidasyon süresi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça  $q_{max}$  ve  $K_s$  değerlerinin de arttığı görülmüştür. Hem aklime hem aklime olmayan sistem için  $q_{max}$ , dolayısıyla biyolojik substrat giderimi artmaktadır. Aklime aktif çamur kültürü için bu artış, (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu maksimuma çıkarıldığında) t = 15 dakika için %33 artış, t = 30 dakika için %32 artış ve t = 60 dakika için %15 ve aklime olmayan kültürler için %30, %37 ve %27 olarak

belirlenmiştir. Aklime kültürler için maksimum substrat tüketimi,  $H_2O_2=1000$  mg/l için 15 dakika okside olmuş atıksuyun arıtılması sırasında tespit edilmiştir. Aklime olmayan kültürler için bu değerler;  $H_2O_2=1000$  mg/l ve  $t= 30$  dakika olarak bulunmuştur.

İleri oksidasyon prosesi kirleticilerin aktif çamur sistemindeki enzimler tarafından kullanılabilirliğini arttırarak, RB5'in biyolojik arıtılabilirliğini arttırmaktadır. Kinetik parametrelerden oksidasyon prosesinin daha hızlı biyolojik bozunma için gerekli olduğunu, ancak optimum oksidasyon şartlarının belirlenmesi ve uygulanması gerektiği sonucuna varabiliriz.

**KAYNAKLAR**

ADAMS, C. D. and KUZHIKANNIL, J. J. (2000). Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. *Wat. Res.* 34, 668-672.

AKAL-SOLMAZ, S.K., BİRGÜL, A., ÜSTÜN G.E., and YONAR, T., 2006. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Color. Technol.*, 122, 102–109.

ALATON, İ.A. and AKMEHMET, BALCIOĞLU, I. 2001. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 247–254.

ALATON, İ.A., İNSEL, G., EREMEKTAR, G., GERMİRLİ -BABUNA, F., ORHON, D., 2006. Effect of textile auxiliaries on the biodegradation of dyehouse effluent in activated sludge. *Chemosphere* 62, 1549–1557.

ALEBOYEH, A., ALEBOYEH, H., AND MOUSSA, Y., 2002. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8 , Acid Blue 74 and Methyl Orange, *Dyes and Pigments*, 57, 67-75.

AL-EKABİ, H., BUTTERS, B., DELANY, D., IRELAND, J., LEWIS, N., POWELL, T. and STORY, J., 1993. TiO<sub>2</sub> advanced photo-oxidation technology: effect of electron acceptors. In: Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H., Editors, 1993. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science, 321–335.

AL-KDASI, A., IDRIS, A., SAED, K., GUAN, CT., 2004. Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes – A Review. *Global Nest: the Int. J.* 6, 222-230.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AWWA, WEF. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17<sup>th</sup> edn. Washington, DC.

ANONİM, 1998. “Advanced Photochemical Oxidation Process”, Handbook, US. EPA, Washington, DC.

ANONİM, 2002. “Bursa Çevre Merkezi Aylık Bülten”, Kasım, Bursa.

ARSLAN, I., BALCIOĞLU, İ.A., TUHKANEN, İ.A., 1999. Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes, *Environmental Technology*, 20, 921-931.

ARSLAN, I., BALCIOĞLU, A.İ., TUHKANEN, T., 2000a. Advanced treatment of dyehouse effluents by Fe(II) and Mn(II)- catalyzed ozonation and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process. *Water Sci. Technol.* 42 (1/2), 13.

ARSLAN, I., BALCIOĞLU, I.A., TUHKANEN, T., 2000b. Treatability of simulated reactive dye-bath wastewater by photochemical and non-photochemical advanced oxidation processes. *J. Environ. Sci. Health.* A35, 775.

ARSLAN, İ., AKMEHMET, BALCIOĞLU, I., BAHNEMANN, D.W., 2000. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Water Science and Technology*, 47, 207-218.

ARSLAN, I.A., and BALCIOĞLU, I.A., 2001. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and their sequential application, *J Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 53-60.

ARSLAN, I.A., and BALCIOĞLU, I.A., 2002. The effect of pre-ozonation on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV -C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry wastewater, *Water Science and Technology*, 45, 297- 304.

AZBAR, N., YONAR, T., and KESTİOĞLU, K., 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, 55, 35-43.

BAIG, S., and LIECHTI, P.A., 2001. Ozone treatment for biorefractory COD removal, *Water Science and Technology*, 43, 197-204.

BALCIOĞLU, A.I., GETOFF, N., 1998. Advanced oxidation of 4- chlorobenzaldehyde in water by UV-light, ozonation and combination of both methods. *Chemosphere* 36 (9), 1993.

BALCIOĞLU, A.I., GETOFF, N., BEKBOLET, M.A., 2000. Comparative study for the synergistic effect of ozone on the gamma irradiated and photocatalytic reaction of 4-chlorobenzaldehyde. *J.Photochem. Photobiol.A: Chem.* 135, 229.

BALZANI, V., and CARASSITI, V., 1970. *Photochemistry of Coordination Compounds.* Academic Press, London, Chapter 10, pp. 14:5-192.

BAYDUZ, N., 1996. *Boyama Teknolojileri I- Ders Notları*, Marmara Ün. Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü, İstanbul.

BAUER, R., FALLMANN, H., 1997. The photo-Fenton oxidation- a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res.Chem.Intermed.* 23, 341.

BECERİR B., 2006. *Boyama Teknolojisi Ders Notları*, Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa.

BELTRAN, F.J., 1997. Theoretical aspects of the kinetics of competitive first reactions of ozone in the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/UV oxidation processes. *Ozone Sci. Eng.* 19 (1), 13.

BELTRAN, F.J., GARCÍA-ARAYA, J.F., ALVAREZ, P.M., RÍVAS, J., 1998. Aqueous degradation of atrazine and some of its byproducts with ozone/hydrogen peroxide. *J.Chem.T ech. Biotech.* 71(4), 345.

BELTRAN, F.J., GARCÍA-ARAYA, J.F., FRADES, J., ALVAREZ, P., GÌMENO, O., 1999a. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Res.* 33, 723

BELTRAN, F.J., GARCÍA-ARAYA, J.F., ALVAREZ, P.M., 1999b. Wine distillery wastewater degradation 1.Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability. 2. Improvement of aerobic biodegradation by means of an integrated chemical (ozone)-biological treatment. *J. Agric.Food Chem.* 47, 3911.

BENITEZ, F.J., BELTRAN-HEREDIA, J., REAL, F.J., ACERO, J.L., 1999a. Enhancement of the ozonation of wine distillery wastewaters by an aerobic pretreatment. *Bioprocess. Eng.* 21, 459.

BENITEZ, F.J., BELTRAN-HEREDIA, J., TORREGROSA, J., ACERO, J.L., 1999b. Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic digestion and the combination of both treatments. *J. Chem.T echnol. Biotechnol.* 74, 639.

BES-PIÁ ,A., MENDOZA-ROCA, J.A., ROIG-ALCOVER, L., IBORRA-CLAR, A., IBORRA-CLAR, M.I., and ALCAÏNA-MİRANDA, M.I., 2003. Comparison between nonfiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry, *Desalination*, 157, 81-86.

CHEN, R., PIGNATELLO, J.J., 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo-assisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ.Sci. Technol.* 31, 2399.

COPP, J.B., SPANJERS, H., & VANROLLEGHEM, P.A., 2002. *Respirometry in control of the activated sludge process: Benchmarking control strategies.* IWA Scientific and Technical Report 11, IWA, London, England.

CORREIA, V.M. STEPHENSON, T. JUDD, S.J. 1994. *Characterization of Textile Wastewater-A Review*, *Environmental Technology*, 15(10).

CRITTENDEN, J.C., HU, S., HAND, D.W., and GREN, S.A., 1999. A Kinetic Model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor, *Water Research*, 33, 2315-2328.

ÇOBAN, O. ve KÖK, R., 2005. Türkiye Tekstil Endüstrisi ve Rekabet Gücü: AB Ülkeleriyle Karşılaştırmalı Bir Analiz Örneği, 1989-2001, *İşletme ve Finans Dergisi*, 228, 68-81.



DE TRAVERSAY, C., BONNARD, R., ADRIEN, C., LUCK, F., 2001. Application of static mixers in drinking water treatment: the ozonation process. Proc.Int. Symp.Mix. Ind. Process. Toulouse, France 4, 55.

ENGWALL, M.A., PIGNATELLO, J.J., GRASSO, D., 1999. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. Water Res.33, 1151.

EPA, 1996. Manual, Best Management Practises for Pollution Prevention in the Textile Industry, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/625/R-96/004, Washington.

EPA, 1997. Profile Of The Textile Industry, U:S: Government Printing Office Superintendent Of Documents, Washington.

EPA, 2000. Emergency Planing And Community Right-To-Know Act Section 313 Reporting Guidance For Textile Processing Industry.

ERDİNÇ, E., 2006. Tekstil endüstrisinde kullanılan noniyonik yüzeyaktif maddelerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV-C oksidasyonu ve biyolojik arıtılabilirliği, yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

FAUST, B.C., HOIGNE, J., 1990. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of oh radicals in clouds, fog and rain. 24:11, 79-89.

FORGACS, E., CSERHATI, T., OROS, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment International 30, 953– 971.

GALINDO, C., and KALT, A., 1998. UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, Dyes and Pigments, 40, 27-35.

GANESH, R., BALAJI, G., RAMANUJAM, R.A., 2006. Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor—Respirometric assessment. Bioresource Technology 97, 1815-1821.

GARCIA-MONTANO, J., TORRADES, F., GARCIA-HORTAL, J.A., DOMENECH, X., PERAL, J., 2006. Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor. Journal of Hazardous Materials B134, 220–229.

GEORGIU, D., MELIDIS, P., AIVASIDIS, A., and GIMOUHOPOULOS, K., 2002. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, Dyes and Pigments, 52, 69-78.

GERMİRLİ, F., ORHON, D. VE ARTAN, N., 1991. Assessment of the initial inert COD in industrial wastewaters., Water Science and Technology, 23,4-6, 1077.

GERMİRLİ-BABUNA, F., ORHON, D., UBAY-ÇOKGÖR, E., INSEL, G., YAPRAKLİ, B., 1998. Modelling of activated sludge for textile wastewaters. *Wat. Sc. and Tech.*, 38, 9-17.

GLAZE, W.H., KANG, J.W., and CHAPIN, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation" *Ozone Science & Engineering*, 9, 335-352.

GOGATE, P.R. and PANDIT, A.B. 2004a. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501–551

GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., 2004b. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research* 8, 553–597

GÖKNİL, H. TORÖZ, İ. ÇİMŞİT, Y. 1984. Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi-Tekstil Endüstrisi, İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama ve Araştırma Merkezi, İstanbul.

GÜLTEKİN, I. and İNCE, N.H. 2004. Degradation of Reactive Azo Dyes by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: *Journal Of Environmental Science and Health A39*, 1069–1081.

HAO O.J., KIM, H., CHIANG, P.C., 2000. Decolorization of wastewater. *Crit Rev Environ Sci. Technol.* 30, 449– 502.

HAUTANIEMI, M., KALLAS, J., MUNTER, R., TRAPIDO, M., 1998. Modelling of chlorophenol treatment in aqueous solutions 1. Ozonation and ozonation combined with uv radiation under acidic conditions. *Ozone Sci. Eng.* 20 (4), 259.

HERRERA, F., KIWI, J., LOPEZ, A., NADTOCHENKO, V., 1999. Photochemical decoloration of remazol brilliant blue and uniblue a in the presence of Fe<sup>+3</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> . *Environ. Sci. Technol.* 33, 3145.

HESS, T.F., LEWIS, T.A., CRAWFORD, R.L., KATAMNENI, S., WELLS, J.H., WATTS, R.L., 1998. Combined photocatalytic and fungal treatment for the destruction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). *Water Res.* 32, 1481.

HUNG-YEE, S., and CHING-RONG, H., 1995. Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process, *Chemosphere*, 31, 3813-3825.

İŞİK, M. ve D. SPONZA, 2001. Tekstil Atıksularının Oluşumu, Karakterizasyonu ve Arıtım Yöntemleri, IV. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, 621-629, Bodrum.

ITO, K., JIAN, W., NISHIJIMA, W., BAES, A.U., SHOTO, E., OKADA, M., 1998. Comparison of ozonation and AOP's combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents. *Water Sci. Technol.* 33, 179.

- İNCE, N.H. and GÖNENÇ, D.T. 1997. Treatability of a Textile Azo Dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Environ. Tech. 18, 179-185.
- JAMRAH, I. A .and ABU-GHUNMİ, N. L., 2001. Biological treatment of textile wastewater using sequencing batch reactor technology. Water Science & Technology, 44, 85-92.
- JIANGING, W.U. and TINGWEI, W., 2001. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor, Water Research, 35, 1093-1099.
- KALUDJERSKI, M. and GÜROL, M.D. 2004. Assessment of enhancement in biodegradation of dichlorodiethyl ether (DCDE) by pre-oxidation. Water Research 38, 1595–1603.
- KANG, J.W., HUNG, H.M., LIN, A., HOFFMANN, M.R., 1999. The sonolytic destruction of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) by ultrasonic irradiation: effects of ozone and frequency. Environ. Sci. Technol. 33, 3199.
- KANG, Y.W., HWANG, K.-Y., 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Water Res. 34, 2786.
- KAPDAN, İ.K., ÖZTÜRK, R., 2005. Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: Sludge age and initial dyestuff concentration Journal of Hazardous Materials B123, 217–222.
- KEMER, M. ve KARA, Ş., 1998. Pamuklu Sentetik Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılması, U.Ü., Bursa, 225 s.
- KIRDAR, E., 1995. Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- KITIS, M., ADAMS, C.D., DAIGGER, G.T., 1999. The effects of Fenton's reagent pre-treatment on the biodegradability of non-ionic surfactants. Water Res. 33, 2561.
- KOCH, M., YEDİLER, A., LIENERT, D., INSEL, G., and KETTRUP, A., 2002. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI), Chemosphere, 46, 109-113.
- KONSOWA, A.H., 2003. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor, Desalination, 158, 233-240.
- KRULL, R., HEMMI, M., OTTO, P., HEMPEL, D.C., 1998. Combined biological and chemical treatment of highly concentrated residual dyehouse liquors. Wat. Sc. and Tech., 38, 339-346.
- KURBUS, T., LE MARECHAL, A. M., VONCINA, D. B., 2003. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. Dyes and Pigments 58, 245–252.

LANGLAIS, B., RECKHOW, D.A. and BRINK, D.R., 1991. Ozone in water treatment: application and engineering, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Mich.

LEDAKOWICZ, S., GONERA, M., 1999. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Res.* 33, 2511.

LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R., 2001. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotechnology* 89, 175–184.

LINDBERG, C.F., CARLSSON, B., 1996. Estimation of the respiration rate and oxygen transfer function utilising a slow DO sensor. *Water Sci. Technol.* 33 (1), 325–333.

LOURENÇO, N.D., NOVAIS, J.M., PINHEIRO, H.M., 2001. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal of Biotechnology* 89, 163–174.

MAJCEN-LE MARECHAL, A., SLOKAR, Y.M., TAUFER, T., 1997. Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Dyes Pigments* 33, 281–298.

MARIANA, N., ILIE, S., AYFER, Y., and ANTONIUS, K., 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation, *Dyes and Pigments*, 53, 93-99.

MARMAGNE, O., and COSTE, C., 1996. Color removal from textile plant effluents, *American Dyestuff Reports*, 85, 15-21.

MASTIN, B.J., SHERRARD, R.M., RODGERS JR, J.H., SHAH, Y.T., 2001. Hybrid cavitation constructed wetland reactors for treatment of chlorinated and non-chlorinated organics. *Chem. Eng. Technol.* 24, 97.

MEHMET, F.S., and HASAN, Z.S., 2002. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77, 842-850.

METCALF, EDDY, inc., 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4th Edition, McGraw-Hill, New York.

MURUGANADHAM, M., and SWAMINATHAN, M., 2004. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Dyes Pigments*, 62, 269-275.

NAMBOODRI, C.G., PERKINS, W.S., WALSH, W.K., 1994. Decolorizing dyes with chlorine and ozone: part II, *Am. Dyestuff Report*, 83, 17-26

NAMBOODRI, C.G. and WALSH, W.K. 1996. Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide System for Decolorizing Spent Reactive Dyebath Waste Water. American Dyestuff Reporter.

NEAMTU, M., SIMINICEANU, I., YEDİLER, A., KETTRUP, A., 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. Dyes and Pigments 53, 93–99.

NILSUN, H.I., 1999. “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation, WaterResearch, 33, 1080-1084.

OBAJA, D., MATE, S., COSTA, J., SANS, C., MATA-ALVAREZ, J., 2003. Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. Biores. Technol. 87, 103–111.

ORHON, D., OLCAY, T., İSİK, K., GÜLEN, E., 1996. Color removal from textile wastewaters, Water Science and Technology 34, 9-11.

PAPADOPOULOS, A.E., FATTA, D., LOIZIDOU, M., 2007. Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. Journal of Hazardous Materials 146, 558-563.

PARSONS, S., 2004. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing.

PERKOWSKI, J., and KOS, L., 2003. Decolouration of model dye house wastewater with advanced oxidation processes, Fibres and Textiles in Eastern Europe, 11, 67-71.

PETERNEL, I., KOPRIVANAC, N., KUSIC, H., 2006. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. Water Research 40, 525 – 532.

RAJESWARI, K.R., 2000. Ozonation treatment of textile dyes wastewater using plasma ozonizer, Ph.D. thesis, University Malaysia. Malaysia.

REIN, M., 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects, proc. estonian acad, Science Chemistry, 50, 59–80.

REUTERGRADH, L.B., IANGPASHUK, M., 1997. Photocatalytic decolorization of reactive azo dye: a comparison between TiO<sub>2</sub> and CdS photocatalysis. Chemosphere 35, 585–596.

RICE, R.G., 1997. Applications of ozone for industrial wastewater treatment – a review. Ozone Sci.Eng.18 (6), 477.

ROSARIO, L.C., ABEL, G.E., and MARTA, I.L., 2002. Photodegradation of an azo dye of the textile industry, Chemosphere, 48, 393-399.

ROZZI, A., FICARA, E., CELLAMARE, C.,M., BORTONE, G., 1999. Characterization of textile wastewater and other industrial wastewaters by respirometric and titration biosensors. *Water Science and Technology*, 40, 161-168.

SEVİMLİ, M.F., 2000. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama İle Renk Giderimi Ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi. Doktora Tezi. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

SHAUL, G.M., HOLDSWORTH, T.J., DEMPSEY, C.R., DOSTAL, KA., 1991. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere* 22: 107– 19.

SHEN, Y.S. and WANG, D.K. 2002. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Journal of Hazardous Materials*, 89, 267-277.

SHU, H., HUANG, C., CHANG, M. 1994. Decolorization of Mono-Azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidation Processes: A Case Study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23. *Chemosphere*. 29, 2597-2607.

SHU, H.Y., CHANG, M.C. and FAN, H.J., 2004. Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process and optimization of operating parameters. *J. Haz. Mat.*, B113, 201-208.

SHYH-FANG, K., CHIH-HSIANG, L., and HUNG-PIN H., 1999. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions, *Journal of Hazardous Materials*, 65, 317–333.

SINGER, P.C., and RECKHOW, D.A., 1999. Chemical oxidation, chapter 12, In: R. D. letterman (editor), *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*, 5 ed., American WaterWorks Association , McGraw-Hill, New York.

SKKY, 1988. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Atıksuların Boşaltım Esasları, 4.9.1988 tarihli, 19919 sayılı Resmi Gazete, Türkiye.

SÖZEN S. 1991. Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü, Su Kirliliği Kontrolü Dergisi, Sayı 3, İstanbul

SPANJERS, H., OLSSON, G., KLAPWIJK, A., 1993. Determining influent shortterm biochemical oxygen demand by combined respirometry and estimation. *Water Sci. Technol.* 28 (11–12), 401–414.

SPANJERS, H., VANROLLEGHEM, P., 1995. Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Wat. Sci. and Tech.*, 31, 105-114.

STAEHLİN, J. and HOIGNE, J. 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology*, 16, 676-681.

STANISLAW, L., and MONIKA, G., 1999. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater, *Water Research*, 33, 2511-2516.

STANISLAW, L., MONIKA, S., and RENATA Z., 2001. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *Journal of Biotechnology*, 89, 175-184.

TANAKA, K., HISANAGA, T., RIVIERA, A.P., 1993. In: Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam, 169–178.

TANAKA, K., PADERMPOLE, K., HISANAGA, T., 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Res.* 34 (1), 327.

TANJA, K., ALENKA, M.L.M., and DARINKA, B.V., 2003. Comparison of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes, *Dyes and Pigments*, 58, 245- 252.

TANTAK, N.P., CHAUDHARI, S., 2006. Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of Hazardous Materials B136* 698–705.

TECHCOMMENTARY, 1996. Advanced oxidation processes for treatment of industrial wastewater. An EPRI community environmental centre publ. No. 1.

TUKHANEN, T., 2004. UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$  process in advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. Ed. Simon Parson, IWA Publishing London, 356p.

TÜNAY, O. KABDASLI, I. EREMEKTAR, G. ORHON, D. 1996. Colour Removal From Textile Wastewaters, *Water Sci. Technol*, 34, 9-16.

VANDEVIVERE P.C., BIANCHI R. and VERTRAETE, W., 1998. Treatment and Reuse of Wastewater From the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *Jour. of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.

VANROLLEGHAM, P.A., KONG, Z., ROMBOUTS, G., VERSTRAETE, W., 1994. An online respirographic biosensor for the characterisation of load and toxicity of wastewaters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 59, 321–333.

VANROLLEGHAM, P.A., SPANJERS, H., 1998. A hybrid respirometric method for more reliable assessment of activated sludge model parameter. *Water Science and Technology*, 37, 237-246.

VANROLLEGHAM, P., SPANJERS, H., PETERSEN, B., GINESTET, P., TAKACS, I., 1999. Estimating (combinations of) activated sludge model no. 1 parameters and components by respirometry. *Water Sci. Technol.* 39 (1), 195–214.

- VIGO, T.L., 1994. Textile Processing And Properties: Preparation, Dyeing, Finishing And Performance, Elsevier Science, Amsterdam.
- WALLING, C.,1975. Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* 8, 125–131.
- WEAVERS, L.K., LING, F.H., HOFFMANN, M.R., 1998. Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis. *Environ.Sci.Technol.*32, 2727.
- YANG, Y., WYATT, D.T.I., BAHORSHKY, M., 1998. Decolorization of Dyes Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photochemical Oxidation. *Textile Chemist and Colorist.* 30, 27-35.
- YONAR, T. 2005. Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması, Doktora Tezi, UÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- YOONG, E.T., LANT, P.A. and GREENFIELD, P.F., 2000. In situ respirometry in an SBR treating wastewater with high phenol concentrations. *Wat. Res.* 34, 239-245.
- YOONG, E.T. and LANT, P.A., 2001. Biodegradation of high strength phenolic wastewater using SBR. *Wat. Sci.Tech.* 43, 299-306.
- YOUNG, J.C. and COWAN, R.M., 2004. *Respirometry For Environmental Science and Engineering.* SJ Enterprises Springdale, Arkansas USA, 210p.
- ZHOU, H. and SMITH, D.W., 2002. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environm. Eng. Sc.* 1, 247-264.



## **EKLER**

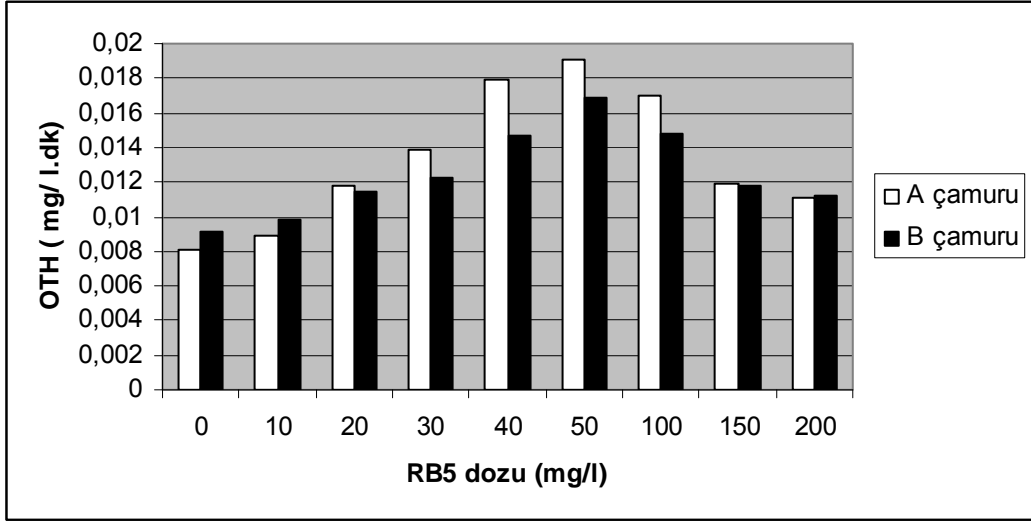
**Ek A. Okside olmayan RB5 için respirometrik çalışmalar.**

**Tablo A.1.** A Çamurunun ( aklime) RB5 konsantrasyonuna bağlı OTH'ları.

<b>KONSANTRASYON (mg/L)</b>	<b>OTH ( mg/l.dk)</b>
Kontrol A ( RB5 = 0 )	0.0081
10	0.0089
20	0.0118
30	0.0139
40	0.0179
50	0.0191
100	0.0170
150	0.0119
200	0.0111

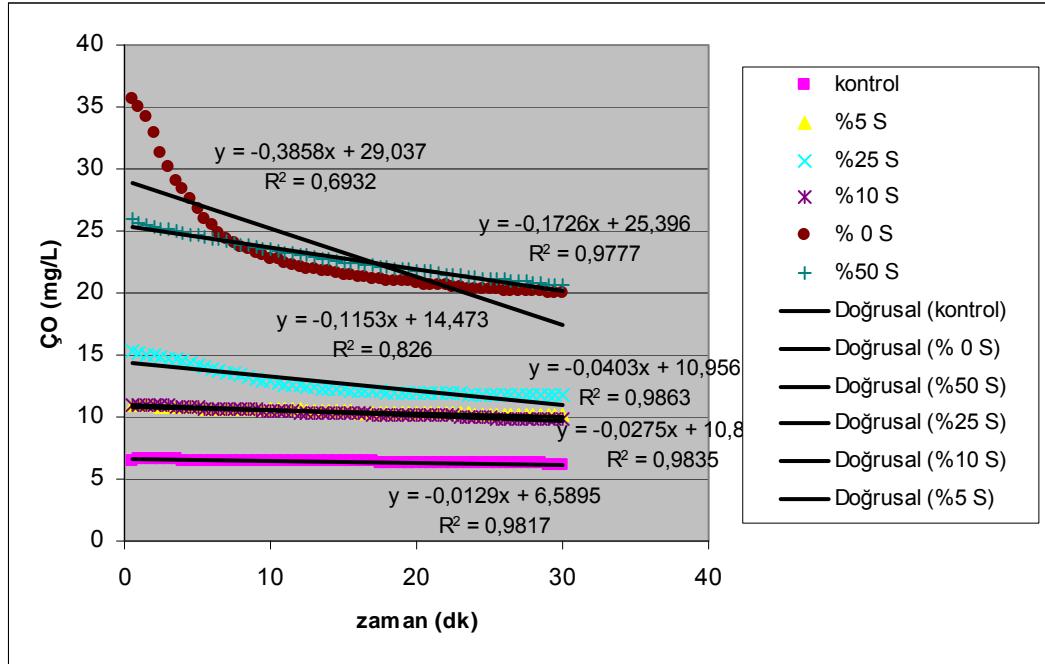
**Tablo A.2.** B Çamurunun ( aklime olmayan) RB5 konsantrasyonuna bağlı OTH' ları.

<b>KONSANTRASYON (mg/L)</b>	<b>OTH ( mg/l.dk)</b>
Kontrol B ( RB5= 0)	0.0091
10	0.0098
20	0.0114
30	0.0122
40	0.0147
50	0.0169
100	0.0148
150	0.0118
200	0.0112

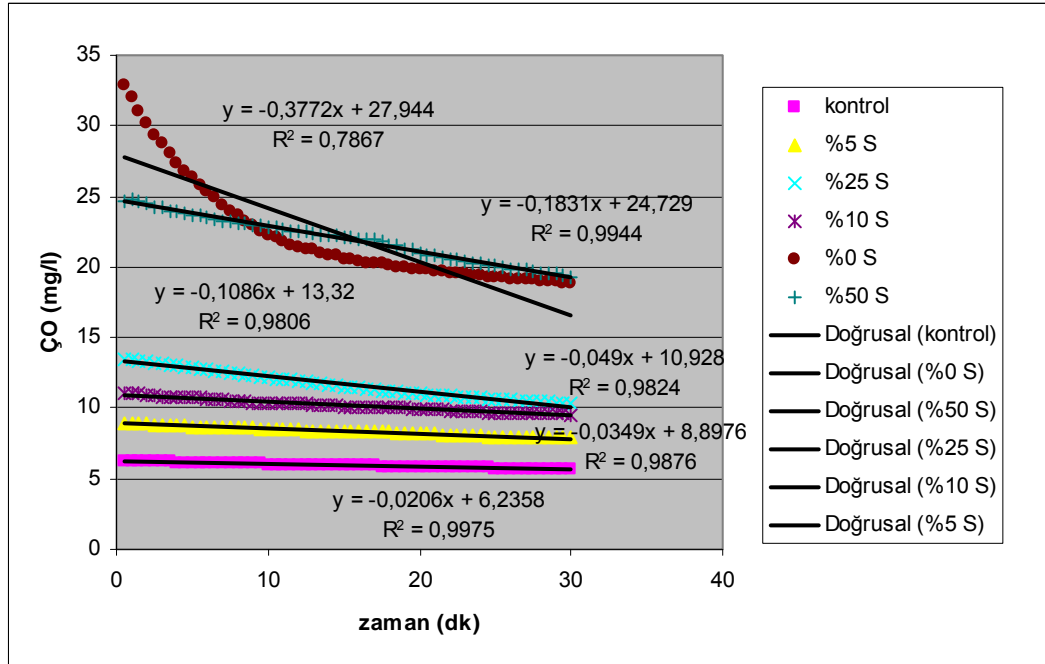


Şekil A.1. A ve B çamurlarının artan RB5 konsantrasyonlarına karşılık gelen oksijen tüketim hızları.

**Ek B. Okside olmuş RB5 için oksijen tüketim hızlarının belirlenmesi.  
( deney 1 için örnek )**



**Şekil B.1. Deney 1'den elde edilen okside olmuş atıksu için aklime çamur kullanılarak yapılan OTH belirleme çalışması ( % 0, 5, 10, 25, 50 ve 100 seyreltme uygulanmış).**



**Şekil B.2. Deney 1’den elde edilen okside olmuş atıksu için aklime olmayan çamur kullanılarak yapılan OTH belirleme çalışması ( % 0, 5, 10, 25, 50 ve 100 seyreltme uygulanmış).**

**Ek C. Okside olmuş RB5 ile yapılan respirometrik ölçümler.**

**Tablo C.1. Okside olmuş RB5 ile yapılan respirometrik ölçümlerde OTH değerleri (mg/l.dk).**

	A reaktörü ( Aklime)						B reaktörü					
t =15	1. deney		2. deney		3. deney		1. deney		2. deney		3. deney	
kontrol	0,0117	0,0129	0,0149	0,0138	0,0158	0,0176	0,0172	0,0182	0,0098	0,0116	0,0112	0,0126
%5 S	0,0318	0,0300	0,0270	0,0276	0,0268	0,0270	0,0349	0,0360	0,0261	0,0237	0,0218	0,0258
%10 S	0,0464	0,0450	0,0362	0,0355	0,0506	0,0507	0,0490	0,0457	0,0364	0,0378	0,0478	0,0494
%25 S	0,0668	0,0716	0,0697	0,0579	0,0771	0,0830	0,0553	0,0578	0,0619	0,0583	0,0726	0,0874
%50 S	0,1212	0,0783	0,1278	0,1338	0,1206	0,1276	0,1143	0,0859	0,1330	0,1020	0,1132	0,1022
%100	0,1280	0,1196	0,1326	0,1566	0,1446	0,2152	0,838	0,1185	0,1283	0,1479	0,1206	0,1940
% 200	0,1262	0,1212	0,1738	0,1126	0,1394	0,2036	0,1362	0,0998	0,0932	0,1330	0,1196	0,1732
t =30	4. deney		5. deney		6. deney		4. deney		5. deney		6. deney	
kontrol	0,0121	0,0131	0,0165	0,0163	0,0114	0,0108	0,0183	0,0205	0,0121	0,0134	0,0112	0,0118
%5 S	0,0257	0,0234	0,0289	0,0302	0,0233	0,0235	0,0207	0,0214	0,0208	0,0234	0,0178	0,0170
%10 S	0,0348	0,0350	0,0436	0,0421	0,0408	0,0354	0,0288	0,0288	0,0348	0,0378	0,0337	0,0368
%25 S	0,0605	0,0648	0,0788	0,0742	0,0807	0,0858	0,0419	0,0484	0,0507	0,0514	0,0652	0,0576
%50 S	0,1216	0,0915	0,1312	0,1161	0,1396	0,1291	0,0983	0,0994	0,1049	0,0850	0,1494	0,1084
%100	0,1211	0,1553	0,1882	0,1696	0,1696	0,2046	0,1139	0,1429	0,1429	0,1381	0,1946	0,1766
% 200	0,1150	0,1396	0,1548	0,1766	0,1684	0,1996	0,1284	0,0994	0,1524	0,1268	0,2166	0,1362
t =60	7. deney		8. deney		9. deney		7. deney		8. deney		9. deney	
kontrol	0,0123	0,0129	0,0149	0,0185	0,0146	0,0146	0,0134	0,0129	0,0132	0,0138	0,0104	0,0107
%5 S	0,0235	0,0239	0,0234	0,0241	0,0242	0,0295	0,0197	0,0240	0,0203	0,0219	0,0247	0,0289
%10 S	0,0367	0,0388	0,0344	0,0341	0,0335	0,0337	0,0269	0,0281	0,0353	0,0354	0,0276	0,0374
%25 S	0,0718	0,0794	0,0562	0,0571	0,0816	0,0868	0,0500	0,0499	0,0472	0,0475	0,0859	0,0539
%50 S	0,1282	0,1233	0,0508	0,0817	0,1494	0,0988	0,1033	0,945	0,0809	0,0710	0,1238	0,1249
%100	0,1459	0,1705	0,1624	0,1276	0,1155	0,1789	0,1494	0,1004	0,1759	0,0809	0,1840	0,1468
% 200	0,1504	0,1318	0,1074	0,1996	0,1358	0,2052	0,1046	0,1490	0,1268	0,1638	0,1996	0,1396

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki katkıları, çalışma boyunca gösterdikleri ilgi, teşvik ve desteklerinden dolayı değerli hocam Prof. Dr. Ufuk ALKAN'a ve Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hüseyin Savaş BAŞKAYA'ya; çalışma boyunca ilgi destek ve yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Arzu TEKSOY, Öğr. Gör. Dr. Fatma Olcay TOPAÇ, Uzman Dr. Berrak EROL NALBUR ve Araş. Gör. Dr. Sevil ÇALIŞKAN ELEREN ve diğer öğretim üyeleri ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Çalışmanın her devresinde değerli desteğini her zaman arkamda hissettiğim sevgili arkadaşım Araş.Gör. Efsun DİNDAR'a ve tez çalışmalarımın en yoğun döneminde ekibimize katılan ve bana destek olan değerli arkadaşım Burcu ŞENGÜL'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde yanımda olan sevgili annem Hüsniye ÖZGÜR, ablam Emel ZÜMBÜL, Hasan SARGIN ve değerli ailem; bana en büyük moral ve desteği veren arkadaşlarım Deniz ÜLKÜCÜ, Derya ÖZDEMİR, Feriha KAMER, Hasibe MUTLU, Meliha ÇETİN, Nezihe Ceyla BAŞER, Pınar AKTAY, Sevinç Şen YILDIRIM, Özlem ÇAVUŞ ve Zeynep BAYIR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2008

Zekiye  
DOKUZOĞLU

## ÖZGEÇMİŞ

Çevre mühendisi Zekiye DOKUZOĞLU, 1980 yılında Bulgaristan'ın Mestanlı şehrinde doğmuştur. İlkokul üçüncü sınıfa kadar Geo Milev- Samodiva ilköğretim okulunda okuduktan sonra 1989 yılındaki zorunlu göç sebebiyle ailesi ile birlikte Türkiye'ye göç etmiştir. İlk ve orta öğrenimini Yunus Emre İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini Bursa Erkek Lisesinde tamamlayan Zekiye DOKUZOĞLU, 2004 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden birincilikle mezun olmuştur. 2005 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans yapmaya hak kazanmış ve Yüksek Lisans Eğitimini 2008 yılında tamamlamıştır.