



**T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITIMINDA İLERİ  
OKSİDASYON PROSESLERİNİN KULLANIMI**

**Aşkın BİRGÜL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**BURSA-2006**

**T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITIMINDA İLERİ  
OKSİDASYON PROSESLERİNİN KULLANIMI**

**Aşkın BİRGÜL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**Bu tez, ... / ... / 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Yrd. Doç. Dr Seval K. AKAL SOLMAZ  
(Danışman)**

.....

.....

## ÖZET

Bu çalışmada, Bursa ili sınırları içerisinde kurulu bulunan iki farklı tekstil endüstrisi atıksu arıtma tesisi çıkış sularına ileri oksidasyon teknikleri uygulanarak arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, koagülasyon, Fenton, Fenton-benzeri ve ozonlama proseslerinden oluşan ileri oksidasyon teknikleri iki farklı tekstil endüstrisi atıksuyu üzerinde uygulanmış ve her bir sistem özellikle KOI ve renk giderimi açısından ayrı ayrı incelenmiştir.

Koagülasyon deneylerinde Atıksu 1 için koagülant olarak  $\text{FeSO}_4$  kullanıldığında 250 mg/l dozunda %48 KOI ve %97 renk giderimi elde edilmiş olup, koagülant olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanıldığında 250 mg/l dozunda KOI'de %56, renkte %88'lik bir giderim verimi elde edilmektedir. Atıksu 2 için optimum koagülant dozları 150 mg/l  $\text{FeSO}_4$  ve 150 mg/l  $\text{FeCl}_3$ 'dür. Bu dozlarda elde edilen giderim verimleri sırasıyla KOI için %71, renk için %94 ve %89'dur.

Atıksu 1 ile gerçekleştirilen Fenton prosesi için optimum şartlar pH=3,  $\text{FeSO}_4=200$  mg/l ve  $\text{H}_2\text{O}_2=200$  mg/l olarak bulunmuştur. Bu dozlarda elde edilen KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %58 ve %97'dir. Benzer şekilde  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak gerçekleştirilen Fenton-benzeri deneylerinde optimum şartlar pH=3, 200 mg/l  $\text{FeCl}_3$ , 100 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  olarak belirlenmiştir. KOI ve renkte elde edilen giderim verimleri sırasıyla %54 ve %92'dir. Atıksu 2 ile gerçekleştirilen Fenton deneylerinde optimum işletme parametreleri Fenton prosesi için pH=3, 150 mg/l  $\text{FeSO}_4$  ve 150 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton-benzeri prosesi için 200 mg/l  $\text{FeCl}_3$  ve 200 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda KOI ve renk parametrelerinde elde edilen giderim verimleri Fenton ve Fenton benzeri prosesleri için sırasıyla %49 ile %94, %45 ile %94'tür.

Atıksu 1 ile gerçekleştirilen ozonlama çalışmalarında elde edilen optimum değerler pH=9 ve  $\text{C}_{\text{O}_3}=23$  mg/l dak ve temas süresi 15 dak'dır. Optimum şartlarda elde edilen giderim verimleri Atıksu 1 için KOI'de %34, renk'te %90 olup Atıksu 2 ile yapılan deneylerde elde edilen KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %44 ile %90'dır.

Uygulanan arıtma alternatifleri birbirleriyle karşılaştırıldığında elde edilen giderim verimleri bakımından Fenton prosesinin diğer ileri oksidasyon tekniklerine nazaran tekstil atıksularından KOI ve rengin giderilmesinde daha uygun bir yöntem olacağı kanaatine varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Tekstil endüstrisi Arıtılabilirlik, İleri Oksidasyon, Koagülasyon, Fenton, Fenton-benzeri Prosesi, Ozonlama, KOI ve Renk Giderimi.

## ABSTRACT

In this study, treatability tests were applied on effluent originated from two different textile industry treatment plants in Bursa using advanced oxidation techniques. For this purpose, coagulation, Fenton, Fenton-like and ozonation processes were used for wastewaters and each system was investigated in terms of COD and colour removal.

In coagulation experiments, at dose of 250 mg/l  $\text{FeSO}_4$  coagulant, 48% COD and 97% colour removal were obtained; at dose of 250 mg/l  $\text{FeCl}_3$  coagulant, 56% COD and 88% colour removal were obtained for wastewater 1. The optimum coagulant doses for wastewater 2 were 150 mg/l  $\text{FeSO}_4$  and 150 mg/l  $\text{FeCl}_3$ . COD and colour removal efficiencies were 71% and 94%, respectively.

The optimum conditions of Fenton process for wastewater 1 were pH 3,  $\text{FeSO}_4=200$  mg/l and  $\text{H}_2\text{O}_2=200$  mg/l. COD and colour removal efficiencies for these doses were 58% and 97%, respectively. Similarly, in Fenton-like experiments performed with  $\text{FeCl}_3$ , the optimum conditions were pH 3,  $\text{FeCl}_3=200$  mg/l and  $\text{H}_2\text{O}_2=100$  mg/l. COD and colour removal efficiencies were 54% and 92%, respectively. The optimum operational parameters on wastewater 2 for Fenton process were pH=3,  $\text{FeSO}_4=150$  mg/l and  $\text{H}_2\text{O}_2=150$  mg/l, while  $\text{FeCl}_3=200$  mg/l and  $\text{H}_2\text{O}_2=200$  mg/l values were for Fenton-like process. COD and colour removal efficiencies for Fenton process were 49%, 94%; for Fenton-like process were 45%, 94%, respectively.

The optimum conditions of ozonation for wastewater 1 were pH 9 and  $\text{C}_{\text{O}_3}=23$  mg/l-min and 15 min of contact time. Removal efficiencies at optimum conditions were in sequence 34% and 90% for COD and colour removal for wastewater 1, while these values were 44% and 90% for wastewater 2.

As a result of experiments, the Fenton process was the best method in terms of suitability rather than other advanced oxidation techniques when applied treatment alternatives were compared.

**Key Words:** Textile Industry, Advanced Oxidation, Treatability, Coagulation, Fenton, Fenton-like Processes, Ozonation, COD and Colour Removal.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
TABLolar DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi .....	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı .....	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	5
2.1. Tekstil Endüstrisinin Genel Özellikleri .....	5
2.1.1. Tekstil Endüstrisi Tanımı .....	5
2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri .....	5
2.2.1. Haşılama .....	6
2.2.2. Yıkama ve Haşıl Giderme .....	6
2.2.3. Ağartma .....	7
2.2.4. Mersevizasyon .....	7
2.2.5. Boyama .....	8
2.2.6. Apreleme .....	8
2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması ve Çevresel Kirlilik Açısından Değerlendirilmesi .....	8
2.3.1. Yünlü Tekstil Endüstrisi .....	8
2.3.2. Pamuklu Tekstil Endüstrisi .....	14
2.3.3. Sentetik Tekstil Endüstrisi .....	18
2.4. Tekstil Boyalarının Karakteristikleri ve Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....	22
2.4.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması .....	24
2.4.1.1. Suda çözünen boyar maddeler .....	24
2.4.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler .....	24
2.4.2. Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması .....	24
2.4.2.1. Bazik (katyonik) Boyarmaddeler .....	26

2.4.2.2. Asit Boyarmaddeler .....	26
2.4.2.3. Direkt Boyarmaddeler .....	26
2.4.2.4. Mordan Boyarmaddeler .....	26
2.4.2.5. Reaktif Boyarmaddeler .....	27
2.4.2.6. Küpe Boyarmaddeler .....	27
2.4.2.7. Dispers Boyarmaddeler .....	27
2.4.2.8. Sülfür Boyarmaddeler .....	27
2.4.2.9. Geliştirilmiş Boyarmaddeler .....	28
2.4.2.10. Anilin Siyahı .....	28
2.4.3. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması .....	28
2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Kaynak, Miktar ve Özellikleri .....	28
2.5.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Alt Kategorizasyon .....	33
2.5.1.1. Yapağı Yıkama Alt Kategorisi ve Atıksuları .....	35
2.5.1.2. Yünlü Kumaş Son İşlemler Alt Kategorisi ve Atıksuları.....	36
2.5.1.3. Az Su Kullanılan İşlemler Alt Kategorisi ve Atıksuları .....	37
2.5.1.4. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri Alt Kategorisi ve Atıksuları...38	
2.5.1.5. Örgü Kumaş Son İşlemleri Alt Kategorisi ve Atıksuları .....	39
2.5.1.6. Halı Üretimi Son İşlemleri Alt Kategorisi ve Atıksuları .....	40
2.5.1.7. Stok ve Elyaf Son İşlemleri Alt Kategorisi ve Atıksuları.....	41
2.5.2. Tekstil Endüstrisi İçin Seçilen Kirletici Parametrelerin Özellikleri .42	
2.5.2.1. Biyokimyasal Oksijen ihtiyacı .....	42
2.5.2.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı.....	43
2.5.2.3. Toplam Askıda Katı Madde .....	43
2.5.2.4. Yağ ve Gres.....	43
2.5.2.5. Sülfür.....	44
2.5.2.6. Fenolik Bileşikler .....	44
2.5.2.7. Krom .....	44
2.5.2.8. pH.....	45
2.5.3. Deşarj Standartları.....	45
2.6. Tekstil Atıksularında Renk Parametresi ve Renk Ölçüm Metotları.....	45
2.6.1. Renk .....	45

2.6.1.1. Rengin Tanımı.....	45
2.6.2. Su İçerisindeki Rengin Kaynakları .....	46
2.6.3. Rengin Önemi .....	47
2.6.4. Renk Ölçüm Metotları.....	48
2.6.4.1. Görsel Karşılaştırma Metodu .....	48
2.6.4.2. Spektrofotometrik Metot.....	49
2.6.4.3. Tristumulus Filtre Metodu .....	50
2.7. Tekstil Atıksularından KOI ve Renk Giderimi İçin Kullanılan Metotlar ..	50
2.7.1. Konvansiyonel Biyolojik Prosesler.....	54
2.7.2. Kimyasal Arıtma Prosesleri .....	55
2.7.3. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) (Advanced Oxidation Process (AOP's)).....	56
2.7.3.1 Homojen İOP'ler.....	57
2.7.3.1.1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP'leri .....	57
2.7.3.1.1.1. Yüksek pH'da (pH>11) Ozonlama .....	58
2.7.3.1.1.2. Ozon ve Hidrojen Peroksit Prosesi (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	58
2.7.3.1.1.3. Fenton Reaksiyonu.....	59
2.7.3.1.2. Fotokimyasal Homojen İOP'leri.....	60
2.7.3.1.2.1. Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	61
2.7.3.1.2.2. Ozon /UV Prosesi (O <sub>3</sub> /UV).....	63
2.7.3.1.2.3. Ozon/Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	64
2.7.3.1.2.4. Foto-Fenton Prosesi .....	65
2.7.3.2. Heterojen Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri.....	68
3. MATERYAL ve METOT .....	71
3.1 Materyal .....	71
3.1.1. Tekstil Fabrikalarının Özellikleri.....	71
3.1.1.1. Genel .....	71
3.1.1.2. Arıtma Tesislerinin Tanıtımı.....	72
3.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Atıksuların Karakterizasyonu....	79
3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	79
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar .....	80
3.3. Deneysel Çalışmalar ve Çalışma Düzenneği .....	81

3.4. Metot .....	84
3.4.1. KOİ Ölçümleri .....	84
3.4.2. Renk Ölçümü .....	84
3.4.3. Arıtma Alternatifleri .....	87
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	89
4.1. Koagülasyon Deneyleri .....	89
4.1.1. Koagülasyon Prosesinde Optimum pH Seçimi .....	89
4.1.2. Koagülasyon Prosesinde Optimum $\text{FeSO}_4$ ve $\text{FeCl}_3$ Dozunun Belirlenmesi .....	91
4.2. Fenton ve Fenton-benzeri Prosesi Deneyleri .....	94
4.2.1. Fenton Prosesinde Optimum pH Seçimi .....	94
4.2.2. Fenton ve Fenton-benzeri Proseslerinde Uygun $\text{FeSO}_4$ ve Uygun $\text{FeCl}_3$ Dozunun Seçimi .....	95
4.2.3. Fenton ve Fenton-benzeri Proseslerinde Uygun $\text{H}_2\text{O}_2$ Dozunun Seçimi ...	96
4.3. Ozonlama Deneyleri .....	99
4.3.1. Ozonlama Prosesinde Uygun pH Seçimi .....	99
4.3.2. Ozonlama Deneylerinde Uygun Temas Süresi Seçimi .....	100
4.4. Birim Atıksu Maliyeti .....	102
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	106
KAYNAKLAR .....	110
EKLER .....	119
ÖZGEÇMİŞ	
TEŞEKKÜR	



## SİMGELER DİZİNİ

FeSO <sub>4</sub>	- Demir sülfat
FeCl <sub>3</sub>	- Demir III Klorür
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- Hidrojen peroksit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- Sülfürik asit
MnO <sub>2</sub>	- Mangan dioksit
NaOH	- Sodyum Hidroksit
O <sub>3</sub>	- Ozon
·OH	- Hidroksil radikali
OH <sup>-</sup>	- Hidroksit İyonu
USD (\$)	- Amerikan Doları
T-N	- Toplam Azot
T-P	- Toplam Fosfor

## Kısaltmalar

AB	- Avrupa Birliği
AKM	- Askıda Katı Madde
BOİ <sub>5</sub>	- Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
İOP	- İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	- Kimyasal oksijen ihtiyacı
PAC	- Poli Alüminyum Klorür
SKKY	- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TÇKM	- Toplam Çözünmüş Katı Madde
UV	- Ultraviöle
NEQS	- Ulusal Çevre Kalite Standartları
EPA	- Amerikan Ulusal Çevre Ajansı
ADMI	- American Boya Üreticileri Enstitüsü

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 2.1.Yünlü Tekstil endüstrisinin ayrıntılı akım Şeması ve Proseslerde Oluşan Kirleticiler .....	11
Şekil 2.2. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Akım Şeması ve Oluşacak Atıksular.....	15
Şekil 2.3. Sentetik Tekstil Endüstrisi Üretim Prosesleri .....	20
Şekil 2.4. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri .....	53
Şekil 2.5. Konvansiyonel Arıtma Akım Şeması .....	55
Şekil 2.6. Foto-Fenton Prosesinin Şematik Gösterimi.....	67
Şekil 2.7. $TiO_2$ 'nin Basitleştirilmiş Fotokatalitik Mekanizmasının Şematik Gösterimi .....	70
Şekil 3.1. Tesis Genel Yerleşim Planı.....	74
Şekil 3.2. Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması .....	75
Şekil 3.3. Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması .....	77
Şekil 3.4. Tesis Genel Yerleşim Planı.....	78
Şekil 3.5. Jar Testi Düzenegi.....	81
Şekil 3.6. Ozon Jeneratörü ve Ozonlama Sistemi .....	83
Şekil 3.7. x ve y Değerlerine Bağlı Olarak Baskın Dalga Boyları.....	86
Şekil 3.8. Arıtma Alternatifleri .....	88
Şekil 4.1. Farklı pH değerlerinde sabit $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ dozlarında KOI giderim verimleri (Atıksu 1 için $FeSO_4=400$ mg/l ve $FeCl_3=400$ mg/l, Atıksu 2 için $FeSO_4=200$ mg/l ve $FeCl_3=200$ mg/l). .....	90
Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinde sabit $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ dozlarında renk giderim verimleri (Atıksu 1 için $FeSO_4=400$ mg/l ve $FeCl_3=400$ mg/l, Atıksu 2 için $FeSO_4=200$ mg/l ve $FeCl_3=200$ mg/l). .....	91
Şekil 4.3. Farklı $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ dozlarında KOI giderim verimleri (pH=12, t=20°C). .....	92
Şekil 4.4. Farklı $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ dozlarında renk giderim verimleri (pH=12, t=20°C). .....	93
Şekil 4.5. Fenton prosesinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 1 için $FeSO_4=200$ mg/l $H_2O_2=200$ mg/l, Atıksu 2 için $FeSO_4=150$ mg/l	

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =150 mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma, t=20°C).....	95
Şekil 4.6. Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =200 mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma, t=20°C).....	96
Şekil 4.7. Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =150 mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma, t=20°C).....	96
Şekil 4.8. Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 1 için FeSO <sub>4</sub> =200 mg/l, FeCl <sub>3</sub> =200 mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma, t=20°C). ....	98
Şekil 4.9. Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 2 için FeSO <sub>4</sub> =150 mg/l FeCl <sub>3</sub> =200 mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma, t=20°C). ....	98
Şekil 4.10. Ozonlama prosesinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (C <sub>O3</sub> =23 mg O <sub>3</sub> /dak, t=20°C). ....	100
Şekil 4.11. Ozonlama prosesinde farklı temas sürelerinde KOI ve renk giderim verimleri (C <sub>O3</sub> =23 mg O <sub>3</sub> /dak, t=20°C). ....	101

## TABLOLAR DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 2.1. Yün Yıkama Suyunun İhtiva Ettiği Kirlilikler .....	12
Tablo 2.2. Yünlü Tekstil Atıksularında Bulunan Kirleticilerin Üretim Proses Ve Metotlarına Göre Değişimi .....	13
Tablo 2.3. Pamuklu Tekstil İşletmelerinden Gelen Proses Atıksularının Karakteristiği ve NEQS Standartları.....	17
Tablo 2.4. Pamuklu Tekstil Terbiyesi Atıksularına Ait Atıksu Karakterizasyonu ....	17
Tablo 2.5. Pamuklu Tekstil Endüstrisinde Oluşan Yüzde Olarak Atıksu Debileri ve Kirlilikleri.....	18
Tablo 2.6. Sentetik Elyaf Proseslerindeki Başlıca Kirleticiler.....	21
Tablo 2.7. Çeşitli Sentetik Elyaf Atıksularının Kirlilik Yükleri .....	22
Tablo 2.8. Çeşitli Tipteki Boyar Maddelerin İçerikleri.....	25
Tablo 2.9. Tekstilde Kullanılan Elyaflardaki Safsızlıklar.....	29
Tablo 2.10. Boyarmadde Fikse Oranları ve Atıksu Karakteristiği.....	31
Tablo 2.11. Yapağı Yıkama Atıksu Karakterleri .....	36
Tablo 2.12. Yünlü Kumaş Son İşlemleri Atıksu Karakterleri.....	37
Tablo 2.13. Az Su Kullanılan İşlemler Atıksu Karakterleri.....	38
Tablo 2.14. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri Atıksu Karakterleri .....	39
Tablo 2.15. Örgü Kumaş Son İşlemler Atıksu Karakterleri (Basit İşletme).....	40
Tablo 2.16. Örgü Kumaş Son İşlemler Atıksu Karakterleri.....	40
Tablo 2.17. Halı Üretimi Son İşlemleri Atıksu Karakterleri.....	41
Tablo 2.18. Stok ve Elyaf Son İşlemleri Atıksu Karakterleri .....	42
Tablo 2.19. Fotokimyasal Spektral Sınırlar .....	62
Tablo 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Fabrikalarının Atıksu Arıtma Tesisi Çıktılarından Alınan Atıksuların Karakterizasyonu.....	79
Tablo 3.2. Maksimum Dalga Boyu Belirleme Tablosu .....	85
Tablo 3.3. Baskın Dalga Boylarına Göre Suyun Aldığı Renkler.....	87
Tablo 4.1. Farklı Koagülantların Avantaj ve Dezavantajları .....	89
Tablo 4.2. Kullanılan Kimyasal Madde Miktarlar ve Elde Edilen Giderim Verimleri .....	102
Tablo 4.3. Çalışılan Proseslerin İşletme Maliyetleri.....	103

Tablo 4.4. Arıtma Alternatiflerinin KOI Giderimi Açısından İstatiksel Değerlendirmesi	104
Tablo 4.5. Arıtma Alternatiflerinin RenkGiderimi Açısından İstatiksel Değerlendirmesi	105

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günümüzde dünyadaki hızlı nüfus artışı ve endüstriyel alandaki hızlı gelişmeler, doğanın asimile edebileceği miktarın çok üstünde atıksu oluşumuna neden olmaktadır. Bu atıksuların, deşarj edildikleri alıcı ortamlarda meydana getirdikleri kirlilik, alıcı ortamın üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu etkilerin başında ekolojik dengenin bozulması ve alıcı ortamın rekreasyonel sulama veya daha başka amaçlarla kullanılma olanağının kaybolması gelmektedir. Kentler içinde ya da yakın çevrelerinde kurulmuş olan özellikle kimya, tekstil, kâğıt, deri gibi alıcı ortamlara çok yoğun kirlilik veren endüstriler yakın zamanlarda insanların dikkatini çekmiştir. Kirliliğin kaynağı, miktarı ve etkileri araştırılmış, bu kirliliği önleme yolları aranmıştır. Bu yönde yapılan araştırmalar, atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılmasının gerekliliğini ortaya koymuştur.

Yukarıda sözü edilen endüstriler içerisinde yer alan tekstil endüstrisi, Türkiye’de ve dünyada oldukça önemli bir sanayi koludur.

Tekstil endüstrisi boyama, baskı ve apreleme işlemlerinde önemli miktarda su tüketmektedir. Oluşan atıksular oldukça renkli olup bu suları dekolorize etmek güçtür (Shu ve ark.1994, Morrison ve ark. 1996).

Tekstil endüstrisinden deşarj edilen boyalı atıksular yeteri oranda bertaraf edilmediğinde çevre için tehlikeli olmaktadır. Oldukça renkli olan bu sular alıcı su ortamlarına deşarj edildikleri zaman alıcı ortamın reoksijenasyon kapasitesini düşürmekte, güneş ışığının geçişini keserek su içerisindeki biyolojik yaşamın durmasına sebep olmaktadır (Nassar ve Magdy 1997). Atıksu içerisindeki boyalardan kaynaklanan renkler çıplak gözle rahatlıkla görülebildiğinden estetik açıdan da problem yaratmaktadır (Nigam ve ark. 2000). Suların renk içermesi estetik açıdan olduğu kadar güneş ışınlarının sudaki penetrasyonun engellemesi ve dolayısı ile ekosistem içindeki biyolojik mekanizmaları etkilemesi nedeniyle oldukça önemlidir.

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular yüksek konsantrasyonda organik ve inorganik kimyasallar içerirler ayrıca oldukça kuvvetli renk ve kalıntı KOI ile karakterize edilirler. Her ne kadar dünyada üretilen boyaların miktarı ve sayısı tam olarak bilinmese de, 100000 den fazla boyanın var olduğu ve yılda yaklaşık  $7 \times 10^5$  ton boyar maddenin üretildiği bilinmektedir (Forgacs ve ark. 2004, Papic ve ark. 2004).

Tekstil boyalarının biyolojik olarak ayrışmaya karşı dirençli olması tekstil atıksularından rengin giderilmesini daha da zor hale getirmiştir. Türkiye’de mevcut alıcı ortam ve deşarj standartları kapsamında henüz renk parametresi yer almamasına rağmen atıksu arıtma tesislerinin verimliliğinin değerlendirilmesinde diğer kirletici parametreler ile birlikte değerlendirilmesi ve giderilmesi gereklidir.

Genelde boyalı atıksular koagülasyon, flokülasyon ve filtrasyonu izleyen konvensiyonel arıtma sistemleri ile arıtılabilmektedir. Fakat bu konvensiyonel prosesler oldukça büyük miktarda çamur oluşturmakta ve bu çamurun bertarafı da ayrı bir sorun haline gelmektedir. Diğer taraftan renk giderimi için aktif karbon üzerinde adsorpsiyon yöntemi etkili bir metot olarak gösterilmektedir. Fakat giriş renk seviyesi ve boyar maddenin yapısı aktif karbonun ömrünün çok kısa olmasına yol açmaktadır. Aktif karbonun rejenerasyonu verimsiz ve oldukça pahalıdır. Membran filtrasyonu gibi diğer arıtma metotları verimlidir fakat oldukça pahalıdır (Owen ve ark. 1995).

Geçen son on yıl içerisinde fotokatalitik oksidasyon (So ve ark. 2002, Rodriguez ve ark. 2002), ozonlama (Arslan ve ark. 2000, Baban ve ark. 2003), ultrasound (Tezcanlı ve ark. 2003, Ince ve ark. 2004) ve Fenton Sistemi (Meriç ve ark. 2004, Kuo 1992, Rivas ve ark. 2003) gibi birçok homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularından toksisite ve rengin gideriminde etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi ileri oksidasyon prosesleri (AOPs) yeraltı suları ve endüstriyel atıksular içerisindeki organik maddelerin ayrıştırılmasında geniş bir alanda kullanılmaktadır. Bu prosesler birçok organik kirleticiyi karbondioksit ve suya mineralize etme potansiyeline sahiptir. İleri oksidasyon sistemlerinde atıksu içerisindeki organik maddelerin ayrıştırılması baskın halde bulunan serbest radikaller (OH<sup>•</sup>) vasıtasıyla olmaktadır (Venkatadri ve Peters 1993).

İleri oksidasyon tekniklerinin tekstil endüstrisi atıksularının arıtımına uygulanması ile atıksu içerisindeki mevcut renk ve kirlilik önemli ölçüde azaltılabilmektedir.

## 1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Geçen son on yıl süresince Türk Tekstil ve Hazır Giyim Endüstrisi hızla gelişmiş ve bu gelişme ile Türk ekonomisinin lokomotif sektörleri arasında yerini almıştır. Türkiye'nin tekstil sektörü alanındaki hammadde ve işgücü potansiyeli göz önüne alınırsa tekstil sektörü gelecek yıllarda Türk ekonomisi içerisindeki yerini daha baskın hale getirecektir.

Tekstil endüstrisinde yıkama ve durulama prosesleri aşırı seviyede suya ihtiyaç duymaktadır. Su tüketimi tekstil endüstrisi için önemli bir konudur. Tekstil endüstrisinde yün esaslı proseslerde 1 ton ürün için 1100 m<sup>3</sup>, pamuk esaslı proseslerde ise 1 ton ürün için 2750 m<sup>3</sup> su tüketilmektedir. Suni ve sentetik esaslı proseslerde bu miktar 1 ton için 1750 m<sup>3</sup>'tür (Yöntem 2000). Tekstil endüstrisinin farklı kollarındaki farklı üretim yöntemleri ve farklı atıksu karakteristikleri hesaba katılırsa bunların deşarj limitlerinin oluşturulması ve en uygun arıtma yöntemlerinin seçilmesi başlı başına bir sorundur (Yöntem 2000).

Günümüzde var olan su kaynaklarının giderek azalmakta olması, özellikle bu durumun Türkiye'de tekstilin kalbi olarak adlandırılan Bursa'da baş göstermesi, işletmeleri bir su krizi ile karşı karşıya getirmektedir.

Üretim artışına nazaran, var olan su kaynaklarındaki azalma, sektörü giderek sıkıntıya düşürmektedir. Bu noktada arıtılan atıksuyun proses suyu olarak geri kazanımı yada tarımsal sulama amaçlı olarak kullanımı akla gelmektedir. Atıksuyun geri kazanımını ve tekrar kullanımını sağlamak amacıyla günümüzde ileri oksidasyon teknikleri uygulanmaktadır. Mevcut konvansiyonel yöntemlerin masraflı ve nispeten düşük verimli olması nedeniyle son yıllarda bu yöntemlerin yerine ileri oksidasyon teknikleri kullanılmaya başlanmıştır.

İleri oksidasyon prosesleri her ne kadar farklı reaksiyon sistemlerine sahip olsalar da tümü aynı kimyasal niteliklere sahiptirler ve bu ise hidrosil radikallerinin üretimidir. İleri oksidasyon yöntemleri arasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup> (Fenton Prosesi), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup> (Fenton-benzeri), Foto-Fenton, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV benzeri prosesler yer almaktadır.

Bu prosesler pahalı reaktanlar gerektirmesine rağmen, sağlamış oldukları giderim verimleri ile biyolojik arıtmaya nazaran daha ekonomik arıtma yöntemleridir.



İleri arıtma yöntemleri biyolojik arıtma yöntemlerinden önce uygulandığında toksik yada ayrışması zor olan maddeleri ortamdan giderdikleri için biyolojik arıtma sistemlerini koruyucu ve yükünü azaltıcı bir rol oynamaktadırlar.

Bu çalışma kapsamında Bursa ili sınırları içerisinde kurulu, farklı iki tekstil fabrikasının atıksu arıtma tesisi çıkış sularına önce koagülasyon daha sonra yukarıda adı geçen ileri oksidasyon proseslerinden Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ ) Fenton-Benzeri ( $H_2O_2/Fe^{+3}$ ) ve  $O_3$  (ozonlama) prosesleri uygulanarak atıksudan KOI ve rengin giderilmesi araştırılmış, elde edilen sonuçlara göre en uygun arıtma yöntemi ve maliyet profili belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu amaçla, tekstil endüstrisinin genel tanımı yapılmış, alt kategorileri belirtilmiş, üretim akım şemaları ve oluşan atıksuyun kaynakları belirtilerek atıksu karakterizasyonları yapılmıştır. İncelenen arıtma tesisleri hakkında genel bilgi verilerek atıksu arıtma tesislerinin detayları belirtilmiştir. Tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonuna bağlı olarak KOI ve rengin giderilmesinde kullanılan mevcut yöntemlerle ileri oksidasyon prosesleri tanımlanmıştır. Deneysel çalışma düzenekleri ve yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler sunulmuştur. Son bölümde ise seçilen en uygun arıtma yönteminin mali profili oluşturularak değerlendirmeler yapılmış ve sektöre bir ışık tutulmaya çalışılmıştır.

## **2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. Tekstil Endüstrisinin Genel Özellikleri**

#### **2.1.1. Tekstil Endüstrisi Tanımı**

Yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalı tekstil endüstrisi olarak tanımlanabilir (Gençoğlu 1991, EPA 1997).

Günlük yaşamımızın her aşamasında, yatak örtüsünden, perdeye, havludan, işe giderken giydiğimiz elbiselere kadar tekstil yaşamın 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.

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler endüstri bazında ele alındığında işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerdirler. Ancak kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak bazı farklı üretim proseslerine de rastlanmaktadır. Bölüm 2.2’de tekstil endüstrisinin genel prosesleri tanımlanmıştır (Anonim 2002).

### **2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri**

Tekstil endüstrisinde işlenen genel elyaf çeşitleri pamuklu, yünlü ve sentetik elyaflardır. Kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak bazı farklı üretim işlemlerine de rastlanmaktadır; örneğin, yünlü ürünlere uygulanan karbonizasyon işlemi pamuklu ürünlerde mercerizasyon adını alır yada 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 (Kırdar 1995).

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler, işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerler. Endüstride uygulanan ana işlemler; haşılama, haşıl sökme, ağartma, merserizasyon, boyama, apreleme olmak üzere sınıflandırılabilirler (Kırdar 1995).

### **2.2.1. Haşılama**

İnce kumaşların dokunması sırasında çok ince iplik kullanılır. Fakat bu incelikteki iplik, dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisi ile kopar. Bu tür durumlarda, nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanılarak kumaş geçici olarak sağlamlaştırılır. Bu işleme haşılama denir (Kırdar 1995, EPA 1997, EPA 2000).

Haşıl maddesi dokuma sırasında meydana gelebilecek aşınma ve kopmaları önlemek için çözümlü ipliklerine uygulanır. Böylece çeşitli mekanik zorlamalara karşı karşıya kalan lifler birbirine daha iyi yapışarak, daha kapalı, daha sağlam bir hale gelir ve kayganlıklarının artması sağlanarak dokumada performans artırılır (Kanlıoğlu 2000).

Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, modifiye selülozlar ve sentetiklerdir. Sentetik ipliklerde haşıl maddesi olarak nişasta bileşikleri yerine polivinil alkol (PVA), karboksi metil selüloz ve poliakrilik asit gibi maddelerin kullanımı biyolojik oksijen ihtiyacını arttıran en büyük etkenler arasında haşıl maddeleri girmektedir (Kestioğlu 1992).

### **2.2.2. Yıkama ve Haşıl Giderme**

Boyama ve apreleme kumaş hazırlamak için, haşılama operasyonundan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekir. 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 (Kırdar 1995, EPA 1999, EPA 2000 ).

### **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, aşırı şekilde 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 yada gözlenebilen artıklar bırakır. Peroksit ilavesi ile atık akımında oksijen miktarını artırır (Kırdar 1995, EPA 1997, EPA 2000).

Ağartma prosesi üç adımda gerçekleştirilir;

- 1.Kumaş, ağartıcı maddeler, aktifleştirici katkı maddeleri, stabilizator ve diğer gerekli kimyasallarla doyurulur.
- 2.Kumaşın yeterli sıcaklıkta yeterli süre ağartıcı ile teması sağlanır.
- 3.Kumaş yıkanır ve kurutulur (Kırdar 1995, EPA 1997 ).

Tekstil atıksularında toplam BOİ'nin yaklaşık %5'i ağartma prosesinden gelmektedir (EPA 1997).

### **2.2.4. Merserizasyon**

Malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için pamuklu iplik veya kumaşların işlenmesi işlemidir. Pamuklu iplik düşük sıcaklıklarda (15°C) 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 çıkış suyunda aşırı deşarj önlenir (Anonim 2002).

### **2.2.5. Boyama**

Kumaş ve ipliğe gerekli renklerin verilmesi için bu proses kullanılır. Boyama işlemi birçok yolla ve yeni boyalar, yardımcı kimyasallar eklenerek yapılır. Boyama genelde sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen proseslerde daima bazı boya maddeleri boya eriyiğinde kalacak ve bunlar çıkış suyunda yer alacaktır. Bu proseste kullanılan ve ürüne karışmamış boyanın oranı %40 seviyelerinde olacak kadar yüksek olabilir. Fakat bu oran proseste gerçekleştirilecek denemeler ve dikkatli uygulamalar ile %5 seviyelerine çekilebilir. Böylece hem maliyetten tasarruf sağlanır hem de çevresel etki azaltılabilir (Anonim 2002).

### **2.2.6. Apreleme**

Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi apreleme olarak adlandırılır. Apreleme işlemi ile görünüş, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzsüzlük 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 geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır (Kırdar 1995, EPA 1997, EPA 2000).

## **2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması Ve Çevresel Kirlilik Açısından Değerlendirilmesi**

### **2.3.1. Yünlü Tekstil Endüstrisi**

Yünlü kumaş üretiminde hammadde, koyun yünüdür. Ancak koyun yününe çoğunlukla viskoz ipeği veya sentetik lif katılarak karışım iplikler hazırlanır. Endüstride kullanılan yünün özelliği, hayvanın cinsi, yaşı, sıhhati ve yaşadığı yerin iklim şartlarına

göre değişir. Hayvan üzerindeki yün, incelik-kalınlık, uzunluk-kısalık, elastikiyet ve mukavemet açısından farklılık gösterir. Yün, mikroskopta incelendiği zaman üç kısım göze çarpar: en dışta pullu bir tabaka, ortada nesiç ve en içte ilik bulunur. Yün elyafı 15-50 mikron kalınlığında ve 5-30 cm uzunluğundadır. Her bir santimetresinde 2-12 arası kıvrım vardır. Hayvanlardan gelen ham yün, ter ile oluşan ifrazat, toz, kum gibi maddeler içerebileceğinden üretime katılmadan önce temizlenmesi gerekir. Bu temizleme, soda ve sabunlu su ile yıkanarak yapılır. Yıkanan her 100 kg ham yünden elde edilen temiz yün miktarına tekstil endüstrisinde randıman denir. Türkiye için yün randımanı %50 dir (Vardar ve şar 1998, şengül 1991).

Ham yün bileşiminde şu maddeler bulunur:

<b><u>Madde</u></b>	<b><u>Miktar</u></b>
Su	2-24
Yağ	7-47
Ter	3-24
Pislik	2-23
Yün Lifi	20-50

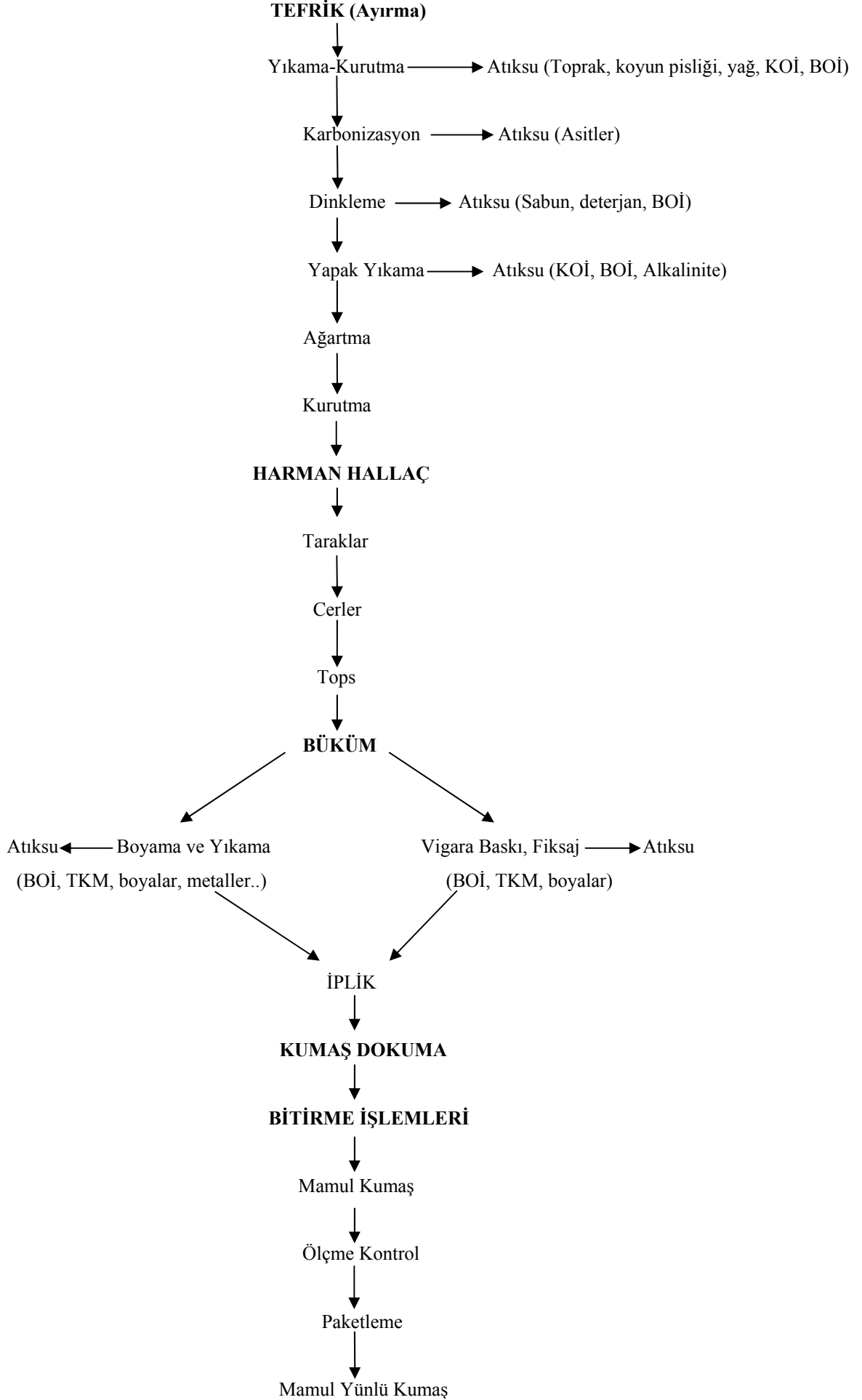
Bu sektörün üretim prosesi 10 kadar operasyondan oluşur. Ancak, bu operasyonların yalnızca bir kaçından atık su çıkışı gözlenir. Öncelikle sektörün hammaddesi olan yün, kırıldıktan sonra temizlenir. Temizleme 2 temel kademede olur. İlk aşamada sıcak suda eriyen yabancı maddeler yünden uzaklaştırılır. Sonra yün, sabun ve soda çözeltisinde yıkanır ve sıkılarak suyu uzaklaştırılır. Bu aşamadan sonra yün makinelerle parçalanır, taranır, eğrilir, dokunur ve boyanır. Boyamadan sonra yün deterjan ve su banyolarında yıkanarak artık boyası uzaklaştırılır. Yün prosesi sırasında bir ara bitkisel maddelerin karbonizasyonu için yün, zayıf sülfürik asit çözeltisine batırılıp kuruyuncaya kadar sıkıştırılır. Kullanılmış sülfürik asidin zamanla dışarı atılması bu aşamada çıkan yegâne atıktır (Vardar ve şar 1998).

Karbonizasyon; yün üzerindeki bitkisel artıkların uzaklaştırılması amacıyla yapılır. Bu maddeler uzaklaştırılmadığı takdirde boyama sırasında boyanmadan kalır ve tarak ve eğirme işlemlerinde güçlükler çıkarır. Karbonizasyon, anorganik asitlerle selülozik maddeleri hidroliz ederek, kırılğan bir madde olan hidroselüloz haline dönüştürmektir. Karbonizasyondan sonra yünler dinkleme işleminde alınır. Dinkleme;

yünlü kumaşları sıkı ve yoğun bir hale getirmek için yapılan kontrollü keçeleştirme işlemidir. Keçeleştirme için seyreltik asit çözeltileri ile bazik çözelti olarak sabun çözeltilerinden yararlanılır. Daha sonra aşamada keçeleşmezlik sağlanır. Yünlü giysilerin keçeleşmesi istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle keçeleşmede rol oynayan pulumsu yüzey ya kimyasal reaktiflerle bozundurulur giderilebilir veya bazı kimyasal maddelerle kaplanarak dışa doğru açılması önlenir. Pulların giderilmesi, klor ve alkollü potasyum hidroksitle veya enzimlerle yapılır (Başer 1992).

Yün en son kademede ise, gerektiğinde NaOCl veya hidrojen peroksit ile ağartılır. Buraya kadar olan işlemler yünün temizlenmesi işlemidir. Oluşan temiz yün iplik haline getirilerek dokunur ve kuru ve yaş bitirme işlemlerine tabi tutularak yünlü kumaş olarak satılır (Vardar ve Şar 1998).

Yünlü tekstil endüstrisinin ayrıntılı üretim şeması ve proseslerde oluşan kirleticiler Şekil 2.1’de verilmiştir.



**Şekil 2.1.**Yünlü Tekstil endüstrisinin ayrıntılı akım Şeması ve Proseslerde Oluşan Kirleticiler (Şengül, 1991; Başer 1992, Vardar ve Şar 1998).



Yün atıksularında, saman, diken, pırtık, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ ve H<sub>2</sub>S, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Yünün saflığına, kalitesine, boyar maddelerin çeşidine, deterjan türlerine ve makine tiplerine göre atıklar farklıdır.

Yünlü tekstilde yünün yıkanması sırasında ön terbiye işlemleri esnasında atıksular oluşmaktadır. Yünlü tekstil atıksularının genel özellikleri; yüksek asidite, çeşitli organik maddeler, boyalar, reaktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek konsantrasyonda yağ içeriği şeklinde özetlenebilir (Şengül 1991).

Yünlü tekstil endüstrisinin yıkama prosesinden çıkan atıksularda bol miktarda yağ, AKM, BOİ ve alkalinite mevcuttur. 1 kg yünün yıkanması için yaklaşık 100 L su gerekmektedir. Bu endüstride fazla kirlilik yüküne sahip atıksular, yıkama sularıdır. Yıkama suları yüksek derecede bulanıklığa ve kirli sarı renge sahiptirler, bazik reaksiyon gösterirler ve yüksek oranda organik ve anorganik kirlilik içerirler. Bu sularda kirlilik ve yağ emülsiyon halindedir ve önemli ölçüde çökebilir mineral madde içermektedirler. Yıkama sularının içerdiği kirlilikler ve miktarları Tablo 2.1.'de verilmiştir (Vardar ve Şar 1998).

**Tablo 2.1.** Yün Yıkama Suyunun İhtiva Ettiği Kirlilikler (Vardar ve Şar 1998).

<b>Parametre</b>	<b>Minimum</b>	<b>Maksimum</b>	<b>Ortalama</b>
Yağ (mg/l)	3000	25800	8650
AKM (mg/l)	2400	30300	11500
Alkalinite (mg/l)	3430	29400	6780
BOİ <sub>5</sub> (mg/l)	1200	22000	5500

Yünlü tekstil atıksularında bulunan kirleticilerin üretim proses ve metotlarına göre değişimi Tablo 2.2.'de verilmiştir (Göknil ve ark. 1984).

**Tablo 2.2.** Yünlü Tekstil Atıksularında Bulunan Kirleticilerin Üretim Proses Ve Metotlarına Göre Değişimi (Göknil ve ark. 1984).

PROSES	pH	BOİ		TKM
		mg/l	Toplamın % si	mg/l
Yıkama				
Sabun-Alkali Metodu	9,5-10,5		63-71	
1. Tekne		11900-27000		42116-76950
2. Tekne		2340-7350		16650-35532
3. Tekne		115-260		834-1424
Deterjan-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Metodu	6,4-9,1			
1. Tekne		11000-25000		47108-91456
2. Tekne		775-1560		5024-7856
3. Tekne		115-260		1052-2406
Dinkleme ve Yıkama	9,0-10,7		21-27	
1. Sabunlama		3900-240000		11270-23120
2. Sabunlama		4000-40000		4516-5144
Karbonizasyon ve Nötralizasyon		0,6-1	0,6-1	
1. Durulama	1,9-2,4			494-1988
1. Soda Banyosu	7,9-9,0			8678-10884
Ağartma	6,0	390	0,4-1	908
Boyama			6-9	2418-5580
Asetik Asit	4,8-8,4	1440-3450		
Amonyum Sülfat	5,0-8,3	140-1020		
TOPLAM	6-11		100	7344-9160

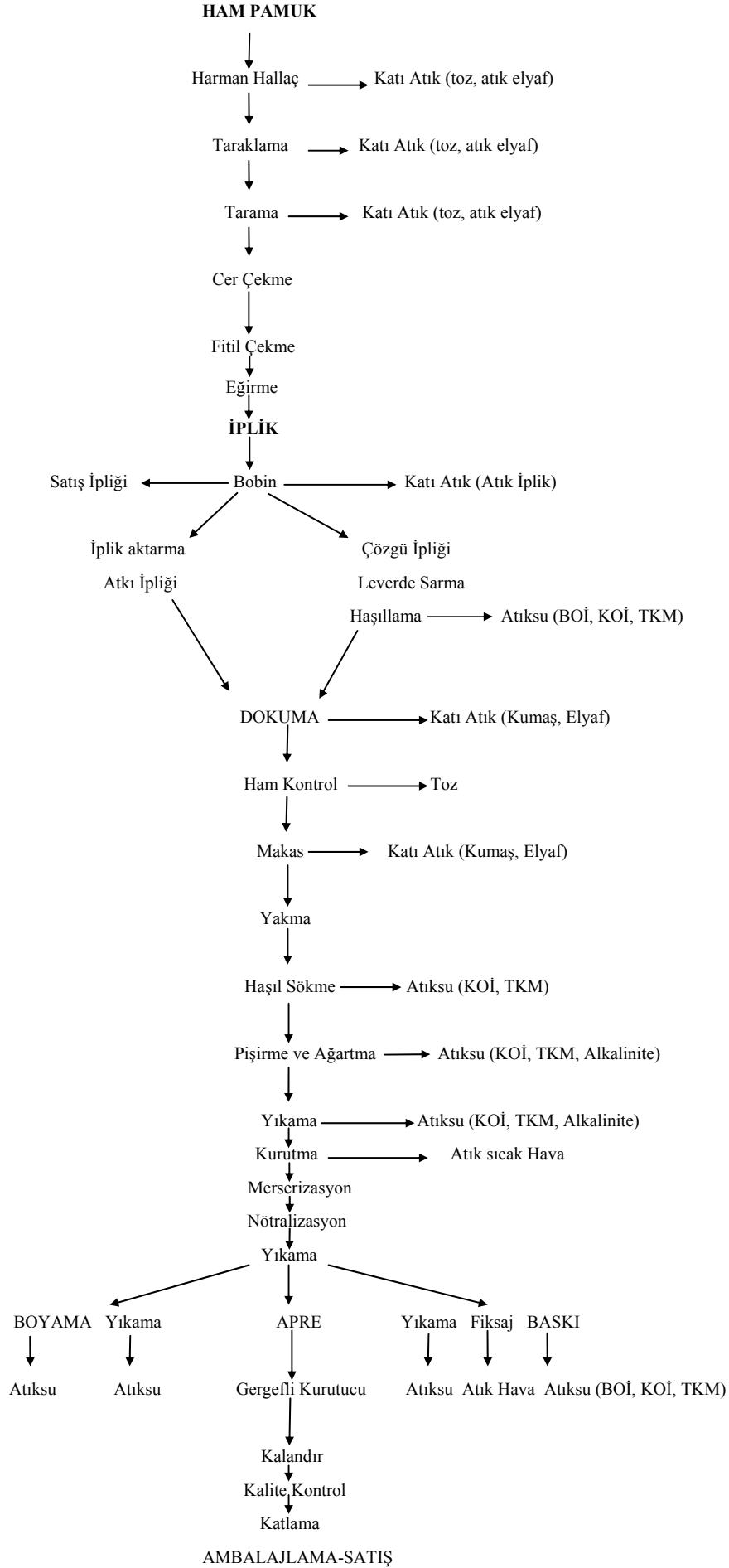
### 2.3.2. Pamuklu Tekstil Endüstrisi

Pamuklu tekstil ürünleri ülkemiz ekonomisinde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu önem hammadde olan pamuğun ülkemizde bolca yetiştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Ülkemizin başta gelen dış satım ürünlerinden pamuklu dokuma ürünleri A.T ülkelerinin her türlü kısıtlamalarına rağmen hala Avrupa'da alıcı bulmaktadır. Bunda pamuğun ülkemizde bolca yetişmesinin ve işgücünün payı büyüktür.

Pamuk elyafı tek hücreden oluşmuş olup, tam kurumuş pamuğun %90'ını saf selüloz oluştururken, %9'unu petkin, yağ ve tabii renk maddeleri ile albüminli maddeler oluşturur. %1'lik kısmını da kül veren Ca, Mg, K bileşikleri kapsar. Pamuk elyafının uzunluğu 20-45 cm arasında değişirken, kalınlığı ise 10-15 mikron arasında değişir. Elyafın her bir santimetresinde 6-160 arası kıvrım bulunabilmektedir. Pamuk elyafının rengi açık kreme kaçan beyaz olabileceği gibi esmer sarı renge kadar artan tonlarda olabilir (Vardar ve Şar 1998).

Pamuk lifleri çırçır makinelerinde liflerinden ayrıldıktan sonra balyalar halinde iplik fabrikalarına gönderilir. Burada iplik haline getirildikten sonra dokuma ve örme işlemlerine yollanır. Her pamuklu kumaş, dokuma veya örme işlemlerinden sonra tüketiciye sunulmadan önce, terbiye işleminden geçer. Bu işlemlerle kumaşın kusurları düzeltilir, kullanışlı hale getirilir, boyama ve baskı işlemleri ile renklendirme yapılır ve aprelenir. Pamuklu kumaşlarda terbiye işlemleri sırasıyla; yakma, haşıl sökme, pişirme, ağartma, merserizasyon, boyama ve baskı işlemi, apre (bitirme) işlemleri şeklindedir (Şengül 1991, Başer 1992).

Pamuklu tekstil proses akım şeması ve oluşacak atıklar Şekil 2.2.'de görüldüğü gibidir (Şengül 1991, Kanlıoğlu 2000).



Şekil 2.2. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Akım Şeması ve Oluşacak Atıksular (Şengül 1991, Kanhoğlu 2000).

Tekstil terbiye endüstrisi biyolojik olarak parçalanabilen yada parçalanamayan birçok bileşik kullanır. Atıksudaki yabancı maddelerin çoğu biyolojik olarak parçalanabilir olmamasına rağmen bazı durumlarda açık kanala deşarjlar,biyolojik ayrışma safhası boyunca kanalizasyon suyunun oksijen seviyesini, sağlıklı su kalitesi için gerekli değerin altına düşürebilir ve suyun bozulmasına öncülük edebilir. Kimyasal madde ve suyun yoğun miktarda kullanımı, fazla miktarda ve çok kirli atıksuların oluşumuna neden olur. Tekstil proseslerinde oluşacak atıksu miktarlarını temsil edebilecek gerçekçi bir aralığı önceden söylemek zor olmasına rağmen, ETIP (European Technologies Information Programme)'nin tekstil endüstrisi üzerinde yaptığı çalışma göstermiştir ki, 1 kg kumaş terbiyesi için 0,08-0,15 m<sup>3</sup> su tüketilirken, 12-20 ton/günlük bir üretime karşılık 1000-3000 m<sup>3</sup>/gün değerinde atıksu oluşmaktadır.

Tekstil prosesleri çeşitli atıksu türlerinin oluşumuna neden olmaktadır;

- Ağartma prosesinden gelen atıksular, NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, çeşitli anyonik stabilizör türleri ve deterjanlar içerebilirler.
- Merserizasyon prosesi atıksuları, hem kullanılmış NaOH hem de ıslatma maddelerinin bazı ara reaksiyon ürünlerini ve deterjanları içerir.
- Boyama ve baskı proseslerinden gelen atıksular kalıntı boyar maddeler ve kimyasal maddeleri içerir.
- Kazan daireleri, içerisinde fazla miktarda TÇK, kimyasal kalıntılar ve çamur bulunduran önemli miktarda atıksu oluşturur.
- Boya mutfağı atıksuları, üre, sodyum karbonat amonyum hidroksit ve diğer bazı kimyasalları içerir.
- Şablon dairesi olan tekstil işletmelerinden gelen atıksular yüksek miktarda krom, KOİ, sülfat içerir.
- Laboratuarlardan gelen atıksular yüksek oranlarda BOİ ve KOİ değerine sahiptir (Kanlıoğlu 2000).

Pamuklu tekstil işletmelerinden gelen proses atıksularının karakteristiği, pamuklu tekstil terbiyesi atıksularına ait atıksu karakterizasyonu ve pamuklu tekstil endüstrisinde oluşan yüzde olarak atıksu debileri ve kirlilikleri sırasıyla Tablo 2.3., Tablo 2.4. ve Tablo 2.5.'de verilmiştir.

**Tablo 2.3.** Pamuklu Tekstil İşletmelerinden Gelen Proses Atıksularının Karakteristiği ve NEQS\* Standartları (Kanlıoğlu 2000).

<b>Parametre</b>	<b>Geçerli Aralık (mg/l)</b>	<b>NEQS* (ppm)</b>
pH	8-11	6-10
BOİ <sub>5</sub>	120-440	80
KOİ	300-1100	150
TÇK	200-5000	3500
TAKM	50-120	150
Yağ-Gres	11-45	10
Krom	0,5-2,5	0,1

\*NEQS:Ulusal Çevre Kalite Standartları

**Tablo 2.4.** Pamuklu Tekstil Terbiyesi Atıksularına Ait Atıksu Karakterizasyonu (Kanlıoğlu 1998, 2000).

<b>Proses</b>	<b>pH</b>	<b>BOİ (mg/l)</b>	<b>Toplam Katı Madde (mg/l)</b>
Haşıl Sökme	4-8	1700-5200	16000-32000
Kaynatma	10-13	680-2900	7600-17400
Piştirme	11-13	50-110	-
Ağartma	9-11	90-1700	2300-14400
Merserizasyon	9-12	45-100	600-1900
Boyama	6-12	80-500	2000-20000
Baskı	6-11	100-600	500-1000

**Tablo 2.5.** Pamuklu Tekstil Endüstrisinde Oluşan Yüzde Olarak Atıksu Debileri ve Kirlilikleri (Marangozoğlu 1994, Lomas 1993).

Proses	Su İhtiyacı (% olarak toplam)	BOİ (%)	Kirletme (%)
Haşıl Sökme	5	22	>20
Hidrofileştirme	1	54	10-25
Ağartma	46	-	3
Merserizasyon	2	5	<4
Boyama	8	5	10-20
Baskı	7	6	10-20
Yıkama	30	1	5
Bitim	1	7	15

### 2.3.3. Sentetik Tekstil Endüstrisi

Sentetik tekstil endüstrisinin ham maddesi, çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda üretilmiş olan sentetik liflerdir. Tekstil sektöründe kullanılan sentetik lifler genel olarak ikiye ayrılırlar;

I. Selülozik Elyaf lar: Rayon, selüloz, asetat

II. Selülozik Olmayan Elyaf lar: Naylon, polyester, akrilikler .

Bu tekstil dalı tek bir endüstri halinde olmayıp her sentetik elyafını ayrı ayrı üreten farklı sanayiler halindedir. Örneğin; bir sentetik tekstil fabrikasında rayon üretimi yapılırken, başka bir fabrikada naylon, polyester veya akrilikler üretilmektedir.

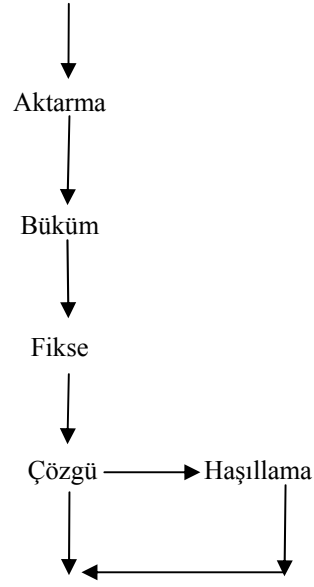
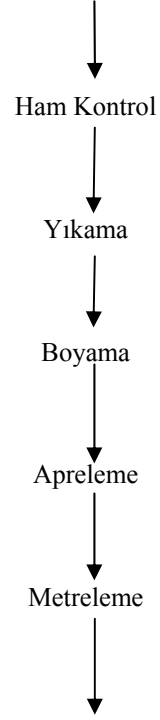
Üretim sırasında, sentetik maddelerin çok az nemlenebilmesi nedeniyle, işlemler sırasında statik elektrik problemi olabilir. Bunu azaltma amacıyla antistatik yağlar kullanılmaktadır. Bu yağlar aynı zamanda yağlama ve apreleme maddelerinin de yerini tutarlar.

Bunların başlıcaları şunlardır; polivinil alkol, stiren esaslı reçineler, polialkilen glikoller, poliakrilik asit ve polivinil asetatdır. Bu maddeler temizleme esnasında ürünlerden uzaklaştırıldığında kirliliğe neden olurlar.

Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk ve yünülelele karıştırlarak ve ayrı ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apreleme işlemlerinden geçerler. Boyamada asit bazlı dispers, naftal gibi boyalar kullanılır. İpek iplik üretimi aşamalarında , iplik çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri vardır.

Bütün sentetik tekstil endüstrilerinin üretim prosesleri hemen hemen aynıdır. Farklılıklar genelde iplik üretimi aşamalarında görölmektedir. Genel olarak sentetik tekstil endüstrisi prosesleri ayrıntılı akım şeması Şekil 2,3'te verilmiştir (Vardar ve Şar 1998).



**İPLİK ÜRETİMİ****DOKUMA**

**Şekil 2.3.** Sentetik Tekstil Endüstrisi Üretim Prosesleri (Vardar ve Şar 1998).

Sentetik tekstil endüstrisi atıksularında bulunan kirleticilerin başlıcaları; boya, sentetik deterjanlar, antistatik yağlayıcılar, yumuşatıcılar, kloritler, hidrojen peroksit, esterler, sülfolanmış yağlardır.

Buna göre Tablo 2.6'da çeşitli sentetik tekstil endüstrilerinin prosesleri ve atıksu özellikleri verilmiştir (Vardar ve Şar 1998).

**Tablo 2.6.** Sentetik Elyaf Proseslerindeki Başlıca Kirleticiler (Vardar ve Şar 1998)

Elyaf	Proses	Kirletici
Rayon	Temizleme ve boyama	Yağ, boya, sentetik deterjan ve antistatik yağlayıcılar
	Temizleme ve ağartma	Sentetik deterjan ve hidrojen peroksit
	Tuz banyosu	Sentetik deterjan, klorit ve sülfatlar
Asetat	Temizleme ve boyama	Antistatik yağlayıcılar, boya sülfolanmış yağlar, sentetik deterjan, ester, yumuşatıcı
	Temizleme ve ağartma	Sentetik deterjan ve hidrojen peroksit veya klor
Naylon	Temizleme	Antistatik yağlayıcılar, sabun, tetra sodyum piro-sülfat, soda, yağ esterleri
	Geliştirilmiş boya ile boyama	Boya, $\text{NaNO}_2$ , $\text{HCl}$ , sülfolanmış yağlar
	Ağartma	Perasetik asit
Akrilik ve Moda Akrilik	Boyama	Boya, formik asit, ıslatma vasıtası, sülfatlar, aromatik aminler, geciktirme vasıtası
	Isıl boyama	Asit
	Ağartma	Klorit
	Temizleme	Sentetik deterjanlar ve çam yağı
	Taşıyıcılarla boyama	Kloro benzen, sıcak su, boya, fenil metil, karbonol boya

Çeşitli sentetik elyaf atıksularının kirlilik yükleri Tablo 2.7'de verilmiştir (Göknil ve ark. 1984).

**Tablo 2.7.** Çeşitli Sentetik Elyaf Atıksularının Kirlilik Yükleri (Göknil ve ark.1984).

Proses	Elyaf	pH	BOİ (mg/l)	TKM (mg/l)
Temizleme	Naylon	10,4	1360	1880
	Akrilik	9,7	2190	1874
	Polyester	-	500-800	-
Temizleme ve boyama	Rayon	8,5	2832	3334
	Asetat	9,3	2000	1778
Boya	Naylon	8,4	368	641
	Akrilik	1,5-3,7	175-2000	833-1968
	Polyester	-	480-27000	-
Tuz banyosu	Rayon	6,8	58	4890
Son temizleme	Akrilik	7,1	608	1191
	Polyester	-	650	-

Yukarıda üç gruba ayrılmış olan tekstil endüstrisinin, her üç grubunda da yer alan ve atıksu içerisinde önemli bir kirliliğe sebep olan parametre renktir. Aşağıdaki bölümde renk ve rengi meydana getiren boyar maddelerle ilgili olarak bilgiler verilecektir.

#### 2.4. Tekstil Boyalarının Karakteristikleri Ve Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyarlar birinci bileşen olarak boyarmaddeleri ve ikinci bileşen olarak bağlayıcıları içerirler. Boyarmadde pigmentleri dekoratif ve koruyucu özelliklere sahiptirler, buna karşılık bağlayıcılar (reçine veya polimerler) pigment taneciklerini birlikte tutmaya ve bunları yüzeye bağlamaya yararlar (Achkar 1989).

Boyar maddelerin sınıflandırılması; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak yapılır (Özcan ve Ulusoy 1984).

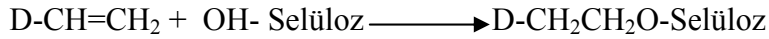
Tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerin karakteristiklerinden biraz bahsedecek olursak; tekstil boyar maddeleri pek çok değişik yapıda bulunabilirler.

Boyar maddelerin her biri kendi renk indeks numarasına göre sınıflandırılmaktadır. Shore (1990)'a göre renk indeksi içerisindeki boya ve pigmentlerin birçoğu kendi kimyasal yapısına göre, 25 adet yapı sınıfından biri içerisinde yer almaktadır. Azo boyalar en geniş sınıfı oluşturmaktadır ve kendi içerisinde 4 alt sınıfa ayrılmaktadır. Bu alt sınıfların belirlenmesi azo boyaların molekül yapılarına göre gerçekleştirilmektedir. Boyanın yapısına ait rengin derinliği, yapısı içerisinde bulunan kromofordan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, görünür ışığın ve UV radyasyonunun elektron transferi etkilerinin çeşitli dalga boylarında boya yapısına olan etkileri araştırılmıştır. Böylece boya moleküllerinin ışık emme özellikleri incelenmiştir.

Çift ve tek bağlı konjuge molekül zincirleri arasındaki karasızlıklar ve bu zincirlerin uzun olanlarının titrasyon oranını azaltan sonuçlar vermesi kinetik azaltım oranını yavaşlatmaktadır (Shore 1990).

Shore, azo boyalarının %95'inin reaktif boya yapısında olduğunu söylemiştir. Bunlar içerisinde bazı parlak ve maviler bu grubun dışarısında kalmaktadır.

Reaktif boyalar substrat ile kovalent boya-substrat bağı reaksiyonunu meydana getirmektedirler. Bu esnada selüloz gibi substrat maddeleri kullanılmaktadır.



Burada D=reaktif boya yapısı

Liflerin üzerine bağlanan boyalar, boyanın özelliğine göre değişik bağlanma hızına ve değişik bağ yeteneğine sahiplerdir. Reaktif boyalar su içerisinde kolay çözünebilir olup, bunun yanında kolayda adsorblanabilir (Churchley ve Upton, 1997).

Boyama işlemi süresince eklenen kimyasal maddeler, örneğin tuzlar ve deterjanlar, atıksu arıtma proseslerine sonradan etki yapmaktadır (Chair Roehn ve Randal 2000).

Boyar maddeler kendi içerisinde çözünürlüklerine göre ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Bu her iki sınıfta kendi içerisinde alt gruplara ayrılmaktadır.

### **2.4.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması**

#### **2.4.1.1. Suda çözünen boyar maddeler**

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır;

- I. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
- II. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler
- III. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler (Başer ve İnanıcı 1990).

#### **2.4.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler**

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür ,

- I. Substratta çözünen boyarmaddeler
- II. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
- III. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
- IV. Polikondensasyon boyarmaddeler
- V. Elyaf İçinde oluşturulan boyarmaddeler
- VI. Pigmentler (Başer ve İnanıcı 1990).

### **2.4.2. Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması**

Bu sınıflandırmada, boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil onun hangi yöntemle elyafı boyadığına bakılır ve boyar maddenin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre yapılır (Dikmen 1998).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde sınıfları;

- I. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler
- II. Asit Boyarmaddeler
- III. Direkt Boyarmaddeler
- IV. Mordan Boyarmaddeler
- V. Reaktif Boyarmaddeler
- VI. Küpe Boyarmaddeler
- VII. Dispers Boyarmaddeler
- VIII. Sülfür Boyaları
- IX. Geliştirilmiş Boyarmaddeler
- X. Anilin Siyahı olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 2.8’de çeşitli tipteki boyar maddelerin içerikleri verilmiştir (Watanabe ve Ushiyama 2000).

**Tablo 2.8.** Çeşitli Tipteki Boyar Maddelerin İçerikleri (Watanabe ve Ushiyama 2000).

<b>Boya Tipi</b>	<b>Atıksu İçerisindeki Bileşimi</b>
Direkt Boya	Boya, mirabilite,tuz,sodyum karbonat,yüzey aktif madde
Reaktif Boya	Boya, sodyum hidroksit, sodyum fosfat, sodyum hidrokarbonat,mirabilite,üre,yüzey aktif madde
Asidik Boya	Boya, mirabilite, amonyum sülfat, asetik asit, sülfürik asit,yüzey aktif madde
Asidik Mordan Boya	Boya, asetik asit,mirabilite,sodyum bikromat,yüzey aktif madde
Metal Kompleks Tuz Boya	Boya, sülfürik asit, sodyum asetat, amonyum sülfat, mirabilite, yüzey aktif madde
Katyonik Boya	Boya, sodyum asetat, sodyum karbonat, amonyum asetat,yüzey aktif madde
Sülfür Boyaları	Boya, sodyum sülfid, sodyum asetat,mirabilite
Vat Boya	Boya, sodyum hidroksit,sodyum hidrosülfid,mirabilite,turkey kırmızı yağı
Naphtol Boya	Boya, sodyum hidroksit,hidroklorik asit,sodyum nitrit, sodyum asetat,yüzey aktif madde
Dispers Boya	Boya, taşıyıcı (çeşitli),hidrosülfid, yüzey aktif madde
Pigment	Pigment, amonyum, sodyum alginat, reçine, mineral yağlar

#### **2.4.2.1. Bazik (katyonik) Boyarmaddeler**

Bunlar organik bazların hidroklorürleri şeklinde veya asetat tuzları şeklindedir. Yani renkli kısım katyondur. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik olarak etki ettiklerinden sulu çözeltilerde boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla; elyaf-boyarmadde tuzunu meydana getirir.

Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetidir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla boyama yapılır. 80-90 °C' de polyakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyarlar ve kumaştan ayrılmazlar (Dikmen 1998, Özcan ve Ulusoy 1984).

#### **2.4.2.2. Asit Boyarmaddeler**

Molekülde bir yada birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyarmadde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yararlar (Dikmen 1998, Özcan ve Ulusoy 1984).

#### **2.4.2.3. Direkt Boyarmaddeler**

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Pek çoğu yapı bakımından azo-boyarmaddeleri grubuna girer.

Direkt boyarmaddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise kâğıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar (Dikmen 1998, Özcan ve Ulusoy 1984).

#### **2.4.2.4. Mordan Boyarmaddeler**

Mordan boyar maddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordanlama

yapılır ve mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Daha sonra krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir (Dikmen 1998).

#### **2.4.2.5. Reaktif Boyarmaddeler**

Elyaf üzerine kimyasal kovalent bağ ile bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılırlar. Boyama sürekli, yarı sürekli yapılabilir (Dikmen 1998).

#### **2.4.2.6. Küpe Boyarmaddeler**

Küpe boyarmaddeler moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden bileşiklerdir, iri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Bunlar suda çözünmezler; fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşürler. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı mukavemetleri oldukça yüksektir (Dikmen 1998, Özcan ve Ulusoy 1984).

#### **2.4.2.7. Dispers Boyarmaddeler**

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat içine difüzyon oldukça yavaştır. Dolayısıyla boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir (Dikmen 1998).

#### **2.4.2.8. Sülfür Boyarmaddeler**

Sülfür boyalar nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Genellikle koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır (Dikmen 1998).



#### **2.4.2.9. Geliştirilmiş Boyarmaddeler**

Bu boyalar pamuk ve poliamid elyaflarının boyanmasında kullanılır. Her ne kadar ışığa karşı mukavemetleri az ise de boyanan elyafın çabuk yıkanmasından dolayı tercih edilirler (Dikmen 1998).

#### **2.4.2.10. Anilin Siyahı**

Oksitleyici bir boyadır, çözülmez bir pigmenttir ve anilin oksitlenmesiyle elde edilir. Pamuk ve poliamid elyafının boyanmasında kullanılır. Mükemmel parlaklık şiddetinden ve ekonomik olmasından dolayı tercih edilir (Dikmen 1998).

#### **2.4.3. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması**

Bu sınıflandırmada molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısım da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

- I. Azo boyarmaddeleri
- II. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- III. Polimetin boyarmaddeleri
- IV. Arilmetin boyarmaddeleri
- V. Aza (18) annulen boyarmaddeleri
- VI. Karbonil boyarmaddeleri
- VI. Kükürt boyarmaddeleri (Başer ve İnanıcı 1990).

#### **2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Kaynak, Miktar Ve Özellikleri**

Tekstil endüstrisinde atıksular miktar ve bileşim yönünden çok değişkendirler. Bu atıksulardaki kirleticilerin birinci kaynağı liflerde mevcut olan doğal safsızlıklardır. İkinci kaynak ise proseslerde kullanılan kimyasal maddelerdir. Tekstil proseslerinde kullanılan boyalar, carrier'ler, krom ve türevleri ve sülfüre atıksularda bolca rastlanır (Kestioğlu 1992).

Tekstil atıksularında kirliliğe sebep olan prosesleri 4 ana gruba ayırabiliriz;

- I. Ham materyalde bulunan safsızlıkları gidermek için yapılan prosesler
- II. Renklendirme prosesleri (baskı yada boyama ile mamulün renklendirilmesi)
- III. Buruşmazlık, yanmazlık gibi özellikleri kazandırmak için uygulanan prosesler
- IV. Lifte herhangi bir kimyasal madde ilavesi veya uzaklaştırılması yapılmaksızın, kimyasal veya fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi prosesleri.

Sonuncu grup hariç diğerlerinde, ya kimyasal madde ilavesi yada uzaklaştırılması söz konusudur. Bu maddelerin ya life karşı düşük substantivitesi yada hiç substantivitesi bulunmamaktadır.

Terbiye işi ile uğraşan kişiler için bu kimyasallar içinde en ciddi sorunu boyalar ve kullanılan ajanlar teşkil etmektedir. Bu maddeler kullanıldığı zaman, en az % 10-20'si çözeltiye geri dönmektedir. Kullanılan elyafın tipi beraberinde getireceği kimyasal atığın içeriğini de belirlemektedir.

Tablo 2.9'da tekstilde kullanılan elyaflardaki safsızlıklar verilmiştir (Marangozoğlu 1994).

**Tablo 2.9** Tekstilde Kullanılan Elyaflardaki Safsızlıklar (Marangozoğlu 1994).

Elyaf	Bulunduğu Durum	Temel Komponent	Elyaftaki % Ağırlık	Proseste Kullanılan Kimyasallar
Pamuk	Doğal	Yağlar, vakslar	10	NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ağartma maddeleri
Ham yün	Doğal	Yağ ve inorganik mad.	10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , sabun, deterjan
Diğer yün	Doğal, çekim	Yağ	10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , sabun
İnsan yapımı Elyaf	Üretim	Yağlayıcılar, anti statik ajan	2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , deterjan
Viskoz pet	Dokuma	Nişasta, yağ ve modifiye nişasta	5	Enzimler, asit
Diğer insan Yapımı	Dokuma	Jelatin PVA	5	Deterjanlar

Tam banyo esasına (çektirme yöntemi) göre normal bir boyama işleminde renklendirilmek istenen tekstil mamulü uzun flotte oranında boyarmadde, kimyasal ecza ve yardımcı maddeleri içeren banyoda uzunca bir süre muamele edilmektedir. Boyama sırasında flottedeki boyarmadde tekstil mamulü tarafından çekilip alınmakta, fakat belli bir süre sonunda, “flottede kalan boyarmadde  $\Leftrightarrow$  lifler tarafından alınan boyarmadde” dengesi meydana gelmektedir. Bu denge oluştuktan sonra boyamaya ne kadar devam edilirse edilsin, flottede kalan boyarmadde miktarı değişmemektedir.

Normal bir boyama işlemi sonunda boyanan tekstil mamulü flotteden çıkarıldıktan sonra geriye kalan boya flottesini kanala atılmaktadır. Kanala atılan flotte; boyama sırasında lif tarafından alınmayan boyarmaddeleri, kimyasal ecza ve yardımcı maddeleri içermektedir. Bunun yanında, flotte sıcak olarak kanala atıldığından önemli ölçüde ısı enerjisi taşımaktadır. Atılan boyarmaddeler, kimyasal maddeler ve ısı enerjisi ekonomik yönden bir kayıp sayılmakla beraber atıksudaki kirlilik yükünü de önemli ölçüde arttırmaktadır (Yakartepe 1986).

Tablo 2.10'da bazı boyarmaddelerin boyama sonrasında lifte ve atıksuda bulunma yüzdeleri ve atıksu karakteristikleri verilmiştir (Kanlıoğlu 2000).

**Tablo 2.10** Boyarmadde Fikse Oranları ve Atıksu Karakteristiği (Kanlıoğlu 2000).

<b>Boyarmadde grubu</b>	<b>Elyafta kalan boyarmadde oranı (%)</b>	<b>Atıksuya geçen boyarmadde oranı (%)</b>	<b>Atıksu karakteristiği</b>
Katyonic boyarmadde	98	2	Zayıf asidik
Asit boyarmadde	95-98	2-5	Asidik, ağır metal tuzları olabilir
Metal kompleks boyarmadde	95-98	2-5	Asidik karakterli, metal tuzları
Direkt boyarmadde	80	20	Nötral, yüksek tuz kons, ağır metal tuzları veya formaldehit olabilir
Dispers boyarmadde	90	10	Nötral, evre için zararlı taşıyıcı kimyasallar (carrier)
Vat boyarmadde	95	5	Alkali, oksidasyon kimyasalları olabilir.
Sülfür boyarmadde	60	40	Alkali, yüksek tuz kons., sülfür bileşikleri
Reaktif boyarmadde	50-95	5-50	Alkali, yüksek tuz kons.

Tekstil-boyahane atıksuları genellikle alkali özellikte, işlenen boyanın hakim rengine ve debisi yüksek atıksulardır. Pamuklu, yünlü ve sentetik endüstrilerinde proses, kimyasal madde ve bitim işlemlerinin farklı oluşu, atıksuların karakterlerinin de bir tekstil tesisinden diğerine çok değişmesine neden olmaktadır (Kestioğlu 1992).

Her bir tekstil prosesinden çıkan atık yükü, her biri ayrı özelliğe sahip elyafların çok sayıda olmasından dolayı geniş bir değişim aralığı gösterir. Bundan başka üretim yöntemlerindeki teknolojik farklılıklar ve mevcut olabilecek diğer birçok değişkenler göz önüne alındığında, aynı elyafi işleyen farklı tesisler arasında da değişimler vardır. Her ne kadar, miktarlar değişebilirse de, atıksu özellikleri aynı elyafi işleyen bütün tekstil fabrikaları için genellikle benzerdir.

Pamuk ve sentetik elyaflar, herhangi bir terbiye işlemine alınmadan önce kumaş halinde dokunur. Yün ise, kumaş halinde dokunmadan önce genellikle yıkanır ve boyanır. Her iki durumda da dokuma prosesi, haşillar ve antistatik yağlayıcı maddelerle indirekt olarak atık yüküne etki eder.

Yün endüstrisi atıksuları yüksek BOİ, yüksek katı madde konsantrasyonu ve yüksek yağ muhtevası ile karakterize edilir. Boyama atıksuları, bilinen atıksu arıtma metotları ile giderilmesi son derece zor olan renk içerir. Yün yağı, tesis çıkış suyunun verimli bir biyolojik arıtıma tabi tutulabilmesi için ön arıtma gerektirdiğinden ayrı bir problem kaynağını teşkil eder. Pamuklu tekstil ürünlerinin terbiye işlemlerinden ortaya çıkan atıklar, yağ içermemesi ve nispeten düşük katı madde konsantrasyonu ile yünlü tekstil atıklarından daha az kirleticilik özelliği gösterir. Bunun yanı sıra, pamuklu tekstil endüstrisini karakterize eden diğer atıksu özellikleri, yüksek BOİ ve aşırı renk içermeleridir. Sentetik ürünlerin terbiye prosesi atıksuları, kirletici madde miktarları ve özellikleri bakımından pamuklu tekstil terbiyesi atıklarından genellikle daha düşüktür. Sentetik atıksularını diğerlerinden ayıran bir özellik, boyamada metalik iyon içeren boyalar kullanıldığı zaman bu suların toksik olabilmesidir. Bitmiş kumaşın birim miktarı başına ortaya çıkan kirletici miktarları kullanılan elyaf tipine göre değişir. Sentetik tekstil boyama atıklarındaki toksik madde konsantrasyonları önemli ölçüde olduğu zaman, biyolojik arıtımı geciktirebilir veya durdurabilir. Böyle durumlarda, biyolojik arıtmadan evvel veya belediye kanallarına deşarj etmeden önce kimyasal ön arıtma gerekli olacaktır.

Tekstil endüstrisi atıksuları, sodyum hidrosülfid, sodyum klorür, asetik asit, sodyum bikromat ve benzerleri gibi boyamada kullanılan kimyasal maddeler ile birlikte sülfür, küp, reaktif, dispers ve diğer boya tiplerinin tüm renk aralıklarını içine alan boyar maddeleri ihtiva eder.

Ayrıca, bu tür atıksular ıslatma ve yıkama maddeleri olarak kullanılan noniyonik, anyonik, ve katyonik yüzey aktif materyalleri ihtiva edebilir Bunun yanı sıra, tekstil mamullerinin terbiyesinde kullanılan çeşitli kimyasal maddeleri de bulundurabilirler.

Atıksularda bulunan kimyasal maddeler; polivinil asetat, polivinil alkol, nişasta, üre - formaldehit reçineleri, melamin-formaldehit reçineleri, triazone - formaldehit reçineleri, uron reçineleri, etilen üre-formaldehit reçineleri, düzeltilmiş etilen - üre -

formaldehit reçineleri ve azot içeren materyallerin formaldehit kondensatları. Ayrıca, terbiye işlemlerinden atık olarak, akrilik polimerlerin sulu çözeltileri veya dispersiyonları ile katyonik ve elyaf reaktif tiplerinde olan polietilen tipin yumuşatıcıları gelmektedir. Bu terbiye atıkları ayrıca, genellikle magnezyum klorür, çinko nitrat, çinko klorür, çinko fluoborat ve diğer organik tuzlar şeklinde katalizörler ihtiva eder. Ayrıca, tekstil endüstrisi atıksularında karboksimetilselüloz, tabii mumlar, pektinler ve diğer haşılama materyalleri gibi büyük miktarlarda haşıl maddesi vardır. Birçok pamuklu tekstil işlemlerinde kullanıldığından atıksularda sodyum hidroksit de bulunur.

Tekstil endüstrisi atıklarındaki kirleticiler ya çözülmüş yada süspansiyon halindedir. Biyolojik oksijen ihtiyaçları oldukça yüksek ve sodyum hidroksit ihtiva ettiği için pH değeri 7'nin yukarisındadır (Göknil ve ark. 1984).

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

Endüstriler, atıksu karakterizasyonu, tesis içi kontrol, proses farklılıktan gibi faktörler göz önüne alınarak bir sınıflandırmaya tabi tutulduğunda, arıtma sistemi seçiminde kolaylıklar sağlanacaktır. Arıtma kademelerinin belirlenmesinden sonra endüstrilerin sağlanması gereken standartlar oluşturulabilir. Bu yaklaşım, kirlenme bazlı alt kategorizasyonun amacını oluşturmaktadır.

Alt kategorizasyon yapılırken üretim prosesi ile ilgili değerlendirmelerin yanında atıksu karakterine ait tüm faktörler de dikkate alınmalıdır. Kirlenme bazlı alt kategorizasyon için göz önüne alınacak faktörler aşağıda belirtilmiştir.

- I. Üretim Teknolojisi
- II. Ürün Cinsi
- III. Hammadde
- IV. Su Kullanımı
- V. Tesis Büyüklükleri
- VI. Tesis Yaşı, Verimleri
- VII. Personel Durumu
- VIII. Atıksu Özellikleri
- IX. Atıksu Arıtma Teknolojisi

- X. Yatırım Maliyetleri
- XI. Diğer Kirleticilerin Durumu

Endüstrilere ait bilgilerle alt kategorizasyonun oluşturulmasında kullanılan metotların basında işlenen elyafın cinsine (yün, pamuk, sentetik elyaf) göre sınıflandırma gelmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil sanayi atıksuları yedi alt kategoriye ayrılmaktadır.

- I. Açık Elyaf, iplik Üretimi ve Terbiye
- II. Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
- III. Pamuklu Tekstil ve Benzerleri
- IV. Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri
- V. Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
- VI. Halı Terbiyesi ve Benzerleri
- VII. Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

Diğer bir yaklaşım şekli ise alt kategorizasyonun imalat proseslerine, kullanılan hammaddelere, son ürünlere, su kullanımına ve atık karakteristiklerindeki benzerliklere dayandırılarak yapılmasıdır. Burada kullanılan alt kategorizasyon kirlilik bazlı olup, Tekstil Endüstrisinde bu amaçla on alt kategori kullanılmaktadır.

- I.Yapağı Yıkama Alt Kategorisi
- II.Yünlü Kumaş Son işlemler Alt Kategorisi
- III.Az Su Kullanılan İşlemler Alt Kategorisi
- IV.Dokunmuş Kumaş Son İşlemler Alt Kategorisi
- V.Örgü Kumaş Son işlemler Alt Kategorisi
- VI.Halı Üretimi Son işlemler Alt Kategorisi
- VII.Stok ve Elyaf Son İşlemler Alt Kategorisi
- VIII.Dokusuz Yüzeyle Kumaş Üretimi Alt Kategorisi
- IX.Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi Alt Kategorisi
- X.Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi Alt Kategorisi (Dikmen 1998, Göknil ve ark. 1984, Yapraklı 1997).

Tekstil Endüstrisinde kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atıksu özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınarak EPA (Environmental Protection Agency) tarafından belirlenen Tekstil Endüstrisi alt kategorileri aşağıda verilmiştir.

- I.Yapağı Yıkama Alt Kategorisi
- II.Yünlü Kumaş Son işlemleri
- III.Az Su Kullanılan işlemler
- IV.Dokunmuş Kumaş Son işlemleri
- V.Örgü Kumaş Son İşlemleri
- VI.Halı Üretimi Son işlemleri
- VII.Stok ve Elyaf, Boyama ve Son İşlemleri (Dikmen 1998).

Halı üretimi dışında tüm yünlü kumaş işlemleri I. ve II. kategorilerin; pamuk ve sentetik üretimi III., IV., V., ve VII. kategorilerin; halı üretimi III. ve VI. kategorileri kapsamındadır (Dikmen 1998, Göknil ve ark. 1984, Yapraklı 1997).

Tekstil endüstrisinin EPA tarafından belirlenen alt kategorileri aşağıda açıklanmaktadır.

#### **2.5.1.1. Yapağı Yıkama Alt Kategorisi ve Atıksuları**

Tekstil endüstrisinin bu alt kategorisi, ham yün elyafı ve diğer hayvan kıllarının temizlendiği tesisleri kapsar. Diğer alt kategorilerden farklı bir özellikte olup yün elyafı ve hayvan kıllarının önemli ölçüde bir ön temizlemeyi gerektirmesinden dolayı yapağı yıkama, kendine özgü bir özellik taşımaktadır Bu proste ham yapağı iplik üretimine sokulmadan önce yıkanmalıdır. Ham yün, ayırma ve harmanlama işlemlerine tabi tutulduktan sonra, deterjan, sabun ve soda ilavesiyle yıkanır, durulanır ve kurutulur. Pamuk veya sentetikler bu aşamada yıkanmazlar. Yapağı yıkama, yün elyafında bulunan istenmeyen maddeleri gidermek için uygulanır. Yıkamadan sonra su ortamına geçecek ot, saman, yem, tohum, diken, gübre, koyun dışkı maddeleri, kum, toprak, hayvanların tanınması için kullanılmış olan katran, boya ve yapıştırıcı maddeler ile hayvanları hastalık veya haşerelere karşı korumak için kullanılmış olan ilaçlı maddeler kirlilik yaratmaktadır.



Yapağı yıkama alt kategorisi atıksu karakterleri Tablo 2.11'de verilmiştir (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

**Tablo 2.11** Yapağı Yıkama Atıksu Karakterleri (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

Parametre	Birim	Değer
Debi	m <sup>3</sup> /gün	38-2800
BOİ <sub>5</sub>	mg/l	310-6700
KOI	mg/l	100-18000
TAM	mg/l	120-13000
Sülfür	mg/l	500
Yağ ve Gres	mg/l	80-5000
Fenol	µg/l	Veri yetersiz
Krom	µg/l	10-220
Renk	APHA	2200

#### 2.5.1.2. Yünlü Kumaş Son İşlemler Alt Kategorisi ve Atıksuları

Bu alt kategori, yün elyafı, diğer hayvansal kıl veya yün elyafı-hayvansal kıl karışımı kumaşlara ağartma, yıkama, boyama, ateşe dayanıklı hale getirme, güve yemezlik, vb. işlemlerinden birinin uygulanmasını kapsar. Ağartma işlemi, kumaşa parlaklık özelliğinin verilmesidir. Yünlü kumaşlar için yalnız açık tonlarda boyanacak kumaş ve trikotajlara uygulanır. Karbonizlemenin yer aldığı terbiye de bu alt kategori kapsamındadır. Karbonizasyon, kirli yün liflerinde bulunan bitkisel artıkların yıkama ve diğer işlemler sırasında giderilmeyen kısmının uzaklaştırılması için yapılan işlemdir. Malzemenin inorganik asitlerle veya ısıtılınca asidik özellik gösteren tuzlarla yüksek sıcaklıkta işlem görmesidir. Yünlü kumaş son işlemleri değişken kimyasal kullanımı ve yüksek kirlilik yükü oluşturması nedeniyle ayrı bir kategori olarak ele alınmıştır. Bu alt kategoriye giren endüstrilerin atıksularında boyalardan kaynaklanan kromun bulunması mümkündür.

Tablo 2.12'de bu alt kategoriye ait atıksu karakterleri verilmiştir. (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

**Tablo 2.12** Yünlü Kumaş Son İşlemleri Atıksu Karakterleri (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Değer</b>
Debi	m <sup>3</sup> /gün	190-16000
BOİ <sub>5</sub>	mg/l	66-750
KOI	mg/L	280-2000
TAM	mg/l	17-240
Sülfür	mg/l	1100-6000
Yağ ve Gres	mg/l	Veri yetersiz
Fenol	mg/l	90-160
Krom	mg/l	190-880
Renk	APHA	1000-2000

### 2.5.1.3. Az Su Kullanılan İşlemler Alt Kategorisi ve Atıksuları

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 işlemlerde kullanılan donanımdan sızma sonucu oluşan atıksu ve yıkama sularıdır.

Tablo 2.13'te az su kullanılan işlemler alt kategorisine ait atıksu karakterleri verilmiştir (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

**Tablo 2.13** Az Su Kullanılan işlemler Atıksu Karakterleri (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

Parametre	Birim	Değer
Debi	m <sup>3</sup> /gün	23-1100
BOİ <sub>5</sub>	mg/l	37-2600
KOI	mg/L	120-3000
TAM	mg/l	10-530
Sülfür	mg/l	1000
Yağ ve Gres	mg/l	80
Fenol	mg/l	80
Krom	mg/l	15-97
Renk	APHA	10

#### 2.5.1.4. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri Alt Kategorisi ve Atıksuları

Bu alt kategori atıksu yükü bakımından tekstil endüstrisinin önemli bir alt kategorizasyonunu oluşturmaktadır. Dokunmuş kumaşlara uygulanan haşıl Sökme, yıkama, ağartma, merserize, Troyama, basma, apre gibi işlemleri kapsar. Dokuma işlemi esnasında çözgü ipliklerinin yüzeyindeki elyaf uçlarını yatırarak tüylenmeyi önlemek, iplik yüzeyini kaplayarak sürtünmeden dolayı zedelenmeyi azaltmak ve iplik bünyesine girerek mukavemet ve elastikiyeti arttırmak için yapılan haşılama işleminde ipliklere tatbik edile haşıl maddesi ile birlikte küf gidericiler, mantar öldürücü ilaçlar gibi önceden koruyucu uzaklaştırılması için haşıl sökme diye tanımlanan işlem uygulanır.

Tablo 2.14'te dokunmuş kumaş son işlemleri alt kategorisi atıksu karakterleri verilmiştir (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

**Tablo 2.14** Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri Atıksu Karakterleri (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

Parametre	Birim	Değer
Debi	m <sup>3</sup> /gün	34-21000
BOİ <sub>5</sub>	mg/l	120-2600
KOI	mg/l	370-2800
TAM	mg/l	1-1300
Sülfür	mg/l	20-5600
Yağ ve Gres	mg/l	5-100
Fenol	mg/l	14-1200
Krom	mg/l	14-12000
Renk	APHA	250-40000

#### 2.5.1.5. Örgü Kumaş Son İşlemleri Alt Kategorisi ve Atıksuları

Bu alt kategori, çoğunluğu örgü olan pamuklu veya sentetik kumaşlara uygulanan yıkama, ağartma, basma, apre işlemlerim kapsar.

Dokunmuş kumaş son işlemlerinden farkı, haşıllama, haşıl sökme ve merserizasyon işlemlerine gerek duyulmamasıdır. Bu sebeplerden dolayı kirlilik yükü daha az olmaktadır, işletmeye gelen örgü ham kumaş ya yıkama ve ağartma maddeleriyle pişirme ve ağartmaya tabi tutulur yada deterjanla yıkanıp durulanıp boyama işlemi uygulanır. Bu işlemlerden sonra örgü mamuller hazırır. Apre-ikmal, kumaşa istenilen özelliğin kazandırılması için yapılan işlemlerdir. (Su geçirmezlik, buruşmazlık, ateşe dayanıklılık, metal kaplama saydamlık, çekmezlik vb. Yünlü kumaşta ise keçeleşme özelliğinin engellenmesidir).

Bu alt kategorinin alt bölümlerine ait atıksu karakterleri Tablo 2.15 ve Tablo 2.16'da verilmiştir (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

**Tablo 2.15** Örgü Kumaş Son İşlemler Atıksu Karakterleri (Basit İşletme) (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Değer</b>
Debi	m <sup>3</sup> /gün	11-11000
BOİ <sub>5</sub>	mg/l	60-1900
KOI	mg/l	340-19000
TAM	mg/l	21-2200
Sülfür	mg/l	20-7100
Yağ ve Gres	mg/l	14-460
Fenol	mg/l	1-1700
Krom	mg/l	13-600
Renk	APHA	170-1500

**Tablo 2.16** Örgü Kumaş Son İşlemler Atıksu Karakterleri (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Değer</b>
Debi	m <sup>3</sup> /gün	110-13000
BOİ <sub>5</sub>	mg/l	120-920
KOI	mg/l	540-3200
TAM	mg/l	18-740
Sülfür	mg/l	50-1500
Yağ ve Gres	mg/l	6-110
Fenol	mg/l	72-230
Krom	mg/l	10-180
Renk	APHA	37-940

#### **2.5.1.6. Halı Üretimi Son İşlemleri Alt Kategorisi ve Atıksuları**

Halı üretiminde bazı yün ve pamukluların dışında genellikle sentetik iplik (nylon, akrilik, polyester) kullanılmaktadır. Bu kategori tekstil esaslı halılara uygulanan yıkama, ağartma, boyama, basma, ve apre işlemlerini kapsamaktadır, işlemin çoğunluğu halı terbiyesi olup, halı tafting, halı tabanı yapımı veya İplik boyama

işlemlerinde bulunan tesisler bu alt kategori kapsamındadır. Halı üretimi yapan endüstrilerden kaynaklanan atıksuların miktarı geniş bir aralığa sahiptir, halı üretimi son işlemleri alt kategorisinde uygulanan boyama ve baskı işlemlerinden kaynaklanan atıksu miktarı, diğer alt kategorilerde aynı işlemlerden kaynaklanan su miktarına göre düşüktür. Sadece halı tafting ve/veya halı tabanı yapan işletmeler ise az su kullanılan işlemler alt kategorisi kapsamındadır. Bazı fabrikalar halı tabanının kaplanması işlemini aynı yerde veya fabrika dışında yapmaktadır.

Tablo 2.17'de bu alt kategoriye ait atıksu karakterleri verilmiştir (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

**Tablo 2.17** Halı Üretimi Son işlemleri Atıksu Karakterleri (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

Parametre	Birim	Değer
Debi	m <sup>3</sup> /gün	76-6900
BOİ <sub>5</sub>	mg/l	190-560
KOİ	mg/l	280-2)00
TAM	mg/l	37-210
Sülfür	mg/l	10-450
Yağ ve Gres	mg/l	3-93
Fenol	mg/l	1-1100
Krom	mg/l	4-300
Renk	APHA	65-1900

#### 2.5.1.7. Stok ve Elyaf Son İşlemleri Alt Kategorisi ve Atıksuları

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

Tablo 2.18’de stok ve elyaf son işlemler alt kategorisine ait atıksu karakterleri verilmiştir (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

**Tablo 2.18** Stok ve Elyaf Son İşlemleri Atıksu Karakterleri (Dikmen, 1998, Göknil ve ark.1984, Yapraklı 1997).

<b>Parametre</b>	<b>Birim</b>	<b>Değer</b>
Debi	m <sup>3</sup> /gün	45-9600
BOİ <sub>5</sub>	mg/l	43-1600
KOI	mg/l	140-4800
TAM	mg/l	2-4200
Sülfür	mg/l	1-4400
Yağ ve Gres	mg/l	1-180
Fenol	mg/l	3-620
Krom	mg/l	4-1600
Renk	APHA	57-3000

### 2.5.2. Tekstil Endüstrisi İçin Seçilen Kirletici Parametrelerin Özellikleri

Tekstil endüstrisinde kontrole esas oluşturmak üzere seçilen parametrelerin özellik ve etkileri aşağıda özetlenmiştir (Göknil ve ark. 1984).

#### 2.5.2.1. Biyokimyasal Oksijen ihtiyacı

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) organik maddeye ait oksijen tüketiminin bir ölçüsüdür. BOİ kendi başına doğrudan doğruya su sistemine zararlı bir etki göstermez. Ancak suyun oksijen içeriğini düşürerek dolaylı bir etkiye sebep olur. Kanalizasyon atıkları ve diğer organik atıksular bozunma prosesleri sırasında oksijen tüketerek ekosistemin üzerine ters etki yaparlar (Göknil ve ark. 1984).

### 2.5.2.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), atıksu numunesinde bulunan maddelerin oksidasyonu için gereken oksijen ekivalenin bir ölçüsüdür. Organik maddenin oksidasyonu asidik şartlarda, potasyum bikromat gibi kuvvetli bir yükseltgeyicinin ve bir katalizörün (gümüş sülfat) yardımıyla gerçekleştirilir. KOİ testinin en büyük avantajı analizin üç saatten kısa bir süre sonunda neticelendirilmesidir. Ancak bu parametrenin en büyük dezavantajı, KOİ testinin biyolojik olarak bozunabilen ve bozunamayan organik madde arasında bir ayırım yapamamasıdır. Buna ek olarak, numunede bulunan inorganik indirgeyici kimyasal maddeler (sülfür, indirgenebilen metal iyonları v.b.) ve klorürler KOİ testine girişim yaparlar (Göknil ve ark. 1984).

### 2.5.2.3. Toplam Askıda Katı Madde

Toplam askıda katı madde suda çözünmüş halde bulunmayan maddeleri kapsar. Bu maddeler çeşitli tür ve yapıda olabilir. Askıda maddeler çevre sularında dipte birikmelere ve bulanıklığa yol açarlar. Ayrıca batıkların solunum yollarını da tahriş ederler. Bu etki askı haldeki maddelerin türüne ve dane büyüklüğüne bağlıdır. Özellikle metalik yapıdaki askıda maddelerin balıklara zararlı etki yaptığı, bazı hallerde ise öldürücü olduğu belirlenmiştir (Göknil ve ark. 1984).

### 2.5.2.4. Yağ ve Gres

Yağ ve gres parametresi yağ ve gres sınıfına girebilen serbest ve emülsiyon halinde bulunabilen çok çeşitli maddeleri içerir. Bu maddeler evsel, petrol türevleri veya diğer orijinli olabilirler. Her tür maddenin etki sinin birbirinden farklı olacaktır. Genelde yağ ve gresler su yaşamına, kanalizasyon sistemine ve alıcı ortama zararlı maddelerdir. Yüzücü yağ ve gres su üstünde bir film oluşturur. Ayrıca özellikle petrol orijinli olan yağlar çok düşük konsantrasyonda koku da oluşturabilmektedir. Yüzücü yağ ve gres ışık ve oksijen transferine etki eder. Canlılara ve suda kullanılan araçlara bulaşarak onları kirletir. Emülsiyon haldeki yağlar balıklara zehir etkisi yapar. Bu etki daha çok balıkların solunum yollarının yağla kaplanması sonucu oluşur. Yağ ve gres dibe



çökerse dipteki canlı hayatı özellikle balık yumurtalarını tahrip eder (Göknil ve ark.1984).

#### **2.5.2.5. Sülfür**

Çözünmüş sülfür tuzları, suyun pH'ını düşürürler, demir veya diğer metallerle reaksiyona girerek siyah bir çökeleğe, koku problemine sebep olurlar ve sudaki yaşama toksik etki yaparlar. Sülfürlü çözeltilerin balıklara olan toksisite etkisi, pH değeri düştükçe artar. Sülfürler suda bulunan çözünmüş oksijen ile kimyasal olarak reaksiyona girerek suyun çözünmüş oksijen seviyesini düşürürler (Göknil ve ark. 1984).

#### **2.5.2.6. Fenolik Bileşikler**

Fenolik bileşikler fenol ve benzenin hidroksi türevlerini taşıyan diğer bileşikleri içerir. Derişik fenol çözeltilerinin bakteriler üzerine toksik etkisi vardır ve birçok fenolik bileşiğin toksisitesi saf fenolden daha fazladır.

Suda bulunan fenol iki önemli probleme sebep olur:

- 1- Yüksek konsantrasyonda, fenol bakterizid olarak rol oynar.
- 2- Çok düşük konsantrasyonda, klor ile birlikte kloro fenollerini oluşturarak koku ve tat problemi yaratırlar.

Fenol ve fenollü bileşikler balıkların ve suda yaşayan diğer canlıların üzerine akut ve kronik zehirlilik etkisi gösterirler. Klorofenoller de balığın tadını bozarak, bunların ticari değerini düşürürler (Göknil ve ark. 1984).

#### **2.5.2.7. Krom**

Krom doğada yaygın şekilde bulunan bir element olmasına karşın doğal sularda çok nadiren bulunabilir. Bulunan konsantrasyonlar 1 mg/l nin altında olmaktadır. Krom, tuzlarında çeşitli değerlikte bulunabilir. Bunlardan en çok rastlanılanları  $Cr^{+3}$  ve  $Cr^{+6}$  tuzlarıdır. Krom su yaşamına zararlıdır. Krom tuzlarının zehirli etkisi, pH ve kromun değerliği ile değişmektedir. Kromun zehirliliğinin çözünmüş oksijen ve ortamdaki

organik madde konsantrasyonu ile de ilgili olduğu öne sürülmektedir. Kromun fotosentez üzerine etkili olduğu ve fito planktonlar ile su bitkilerine zararlı etki yaptığı bilinmektedir. Diğer su canlılarına da, besin zincirinde birikim yoluyla ve doğrudan etkili olduğu saptanmıştır. Krom için verilen kalite kriterleri su yaşamı için 0,1 mg/l, içme suyu için 0,05 mg/l dir (Göknil ve ark. 1984).

### **2.5.2.8. pH**

pH sudaki asitliğin veya bazikliğin bir ölçüsüdür. Özellikle düşük pH a sahip sular korozyona sebep olur. Su hayatında da pH önemli bir parametredir. pH'ın 5 - 9,5 arasında öldürücü etkisi olmamasına karşın organizmaların üretkenlikleri üzerine etkili olduğu saptanmıştır. Ayrıca ani pH değişimleri zararlı etkilere ve balık ölümlerine yol açabilir. pH bunun yanında, birçok maddenin de zehirlilik derecesini etkilemektedir (Göknil ve ark. 1984).

### **2.5.3. Deşarj Standartları**

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde göre tekstil endüstrisi atıksuları alıcı ortam deşarj standartları Tablo 10'da verilmektedir (ANONİM 2004). Deşarj Standartları ile ilgili tablolar ekler bölümünde verilmiştir.

## **2.6. Tekstil Atıksularında Renk Parametresi ve Renk Gideriminde Kullanılan Metotlar**

### **2.6.1. Renk**

#### **2.6.1.1. Rengin Tanımı**

Renk, organik bileşiğin yapısında yer alan ve “kromofor grup” adı verilen grupların özelliklerine bağlı olarak görünür ışığın belli dalga boyundaki kısımlarını yutması ve geriye kalan dalga boylarını yansıtması sonucunda göz tarafından karakteristik renkte görülmesi şeklinde tanımlanabilir. Kromofor grupların görünür ışığı

oluşturan dalga boylarında yuttuğu kısımlara “absorblanan renk”, yansıttığı kısımlara ise “komplementer renk” adları verilir. Buna göre göze çarpan renk tayfın absorblanamayan kısımlarının bıraktığı etki olarak tanımlanabilir. (Vigo 1994).

Boya molekülleri görünür ışığı absorbe eden aromatik yapıdaki kromojenlerden oluşmaktadır ki bunlar boya içerisinde yada elyafa sıkı sıkıya bağlı durumdadırlar. Kromojen gruplar yaklaşık olarak 12 sınıfa ayrılabilir. Bunlardan en çok bilinenleri üretilen boyarmaddelerin %60-70’lik kısmını oluşturan azo tipte olanlardır (Carliell ve ark. 1995) ve anthraquinone tiptedirler (Buckley 1992). Boyarmaddelerin ikinci sınıflama şekli uygulama modlarına göre ve bunlar reaktif, asit, metal-kompleks, vat, mordant, direkt, bazik ve sülfür boyaları olarak sınıflara ayrılmaktadırlar. Tekstil atıksularından renk gideriminde reaktif boyalar üzerinde yoğun bir çalışma başlamıştır. Bunun 3 nedeni vardır. Birincisi, reaktif boyalar diğer boyalar arasındaki pazar payını arttırmakta ve yaklaşık %20-30’luk bir paya ulaşmaktadır (Cooper 1992, Phillips 1996). İkincisi geniş fraksiyonudur. Alkali boya banyolarındaki boya hidrolizinden dolayı uygulanan reaktif boyaların %30’luk bir kısmı atık olarak bırakılmaktadır. Sonuç olarak boyahane atıksuları içinde yaklaşık 0,6-0,8 g boya dm<sup>3</sup> oranında boya bulunmaktadır (Gähr ve ark. 1994, Steenken-Richter ve Kermer 1992). Üçüncü olarak, konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri, sorpsiyon yada aerobik bozunmaya yönelik olduğundan reaktif yada diğer anyonik çözünen boyalardan kaynaklanan rengin giderilmesinde etkili olamamaktadır.

Dolayısıyla boyama işlemi ile sulara karışan renk bugün atıksu içerisinde arıtılması zor bir parametredir. Rengin giderilmesinde bugün çok çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlara ileriki bölümlerde değinilecektir (Watanabe ve Ushiyama 2000).

### **2.6.2. Su İçerisindeki Rengin Kaynakları**

Suyun kendisi genellikle renksizdir. Fakat bazı durumlarda yüzeysel sular hümik asit, hümatlar, tanin, çürümüş plankton ve akuatik bitkiler gibi doğal renklendirici maddelerle yada insan üretimine dayana boyalar gibi çeşitli maddelerle renkli hale gelebilmektedir. Tekstil, kağıt, plastik, deri, gıda ve kozmetik sanayi gibi birçok sanayi dalında boyalar yada pigmentler ürünleri boyamada kullanılmaktadır.

Uygulamadan arta kalan fazla miktardaki boya atıksu içerisinde karışmakta ve oradan da su kaynaklarına ulaşmaktadır. Sucul çevre içerisinde bulunan boyaların başlıca üç kaynağı bulunmaktadır (Holme 1984) bunlar;

- 1) boya üreticileri
- 2) boya kullanıcıları (tekstil, kağıt endüstrisi v.b.)
- 3) üretilen üründen sızan evsel kökenli deşarjlar.

Alıcı ortamdaki atıksular düşünülüğünde, evsel kaynaklardan gelen deşarjlar fazla önemli değildir. Fakat boya üreticileri ve boya kullanıcıları tarafından su ortamına bırakılan boyar maddeler alıcı ortam için oldukça tehlikeli olmaktadır.

### 2.6.3. Rengin Önemi

Yüzeysel sularda, bulanıklığa dolayısı ile estetik açıdan kirliliğe neden olan en önemli parametrelerden biri renktir. Görsel kirliliğe sebep olmasının yanında çoğu halde zehirli etkisi de mevcuttur. Bu nedenle atıksu arıtma prosesleri arasında renk giderme önemli bir yer tutar.

Suda renk, çeşitli sebeplerden meydana gelebilir. Organik maddelerin bozulması, suda mevcut bulunan metalik iyonlar ve çeşitli endüstriyel atıksuların yüzeysel sulara deşarjı bu sebeplerden sadece bir kaçıdır.

Tekstil ve kâğıt endüstrilerinden çıkan atıksular kuvvetli renge sahiptir ve alıcı ortama deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmalıdır. Zehirlilik gibi başka bir etkisi yoksa atık suyun renk değeri, gözle ayırt edilemeyecek seviyeye indirilmelidir.

Çoğu yüzeysel sular, özellikle bataklık alanlarından yayılanlar, renk giderimi yapılmadan, bazı evsel ve endüstriyel kullanımlar için kabul edilemeyecek derecede renklidir. Renklendirici madde suyun yaprak, çam iğnesi ve ağaç gibi çürümenin muhtelif adımlarındaki organik parçacıklar ile temasından dolayı ortaya çıkar. Ayrıca suda renk, tabii metalik iyonlar (demir ve mangan), humus, plankton, yeşil bitkiler ve endüstriyel atıklar sonucu oluşur. Ligninin çürümesinden dolayı oluşan toninler ve hümik asitler rengin esasını oluşturur. Demirin bazı bileşikleri ise çok kuvvetli renk meydana getirir.

Doğal renk sularda özellikle negatif yüklü kolloidal partiküller olarak bulunur. Bu nedenle renk giderimi, alüminyum ve demir gibi üç değerlikli metal iyonu içeren

tuzlar vasıtası ile koagülasyon yapılarak sağlanır. Aynı zamanda çok renkli atıksuların deşarjı nedeniyle renklenebilirler. Bu atıksuların arasında en önemlileri, tekstil endüstrisindeki boyama işlemlerinden ve kâğıt endüstrisinden çıkan atık sulardır. Boyalı atıklar hali hazırda bilinen ve tanımlanabilen çok çeşitli renkleri içerir

Doğal maddelerin çürümeye uğradıkları bataklıklardan ve ormanlardan çıkan, renklendirici madde içeren suların, zararlı ve toksik maddeleri içermesi beklenmez. Doğal renklendirici maddeler suya kahverengimsi sarı bir renk verir ve doğal olarak tüketiciler böyle bir suyu içmek istemezler

Eğer, su kaynağı estetik olarak kabul edilebilir değilse, her ne kadar hijyenik açıdan güvenli olsa da, tüketiciler böyle bir suyu kullanmayacaklardır. Suların estetik olarak kabul edilebilir olmadığı yerlerde, tüketiciler güvenli evsel kaynakları kullanmaktan kaçınacak ve patojenik organizmaların yayılmasına imkân veren özel ve kontrolsüz kaynaklardan gelen suları kullanacaklardır. Bu nedenle, insan kullanımı için tasarlanmış suların 15 birimden fazla renk içermesi sakıncalıdır (Şengül ve Müezzinoğlu 1997).

#### **2.6.4. Renk Ölçüm Metotları**

Görsel karşılaştırma metodu, içilebilir sularda renk tespiti açısından en geçerli metottur. Kirliliğe neden olan bazı endüstriyel atıksular eşleştirme yapılamayan nadir renkleri içerirler. Bu durumda enstrümantal metotlar tercih edilir. Bu renkler standart, renk çözeltilerinden önemli farklılıklar gösteriyorsa spektrofotometrik yöntem renk ölçümünde kolaylık sağlar. Renklerin laboratuvar ortamında karşılaştırılmasını kolaylaştırmak için, görsel metot enstrümantal metot ile kalibre edilir (Şengül ve Müezzinoğlu 1997).

##### **2.6.4.1 Görsel Karşılaştırma Metodu**

Renk, numunenin bilinen konsantrasyonlarındaki renk çözeltileri ile görsel olarak karşılaştırılması sonucu tespit edilir. Karşılaştırma, aynı zamanda kalibre edilmiş cam disklerde de yapılabilir. Platin-kobalt metodu standart bir metottur. Bu renk birimi, kloroplatin iyonu formundaki 1 mg/l Platine eşdeğerdir.

Platin kobalt metodu içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli endüstriyel atıksular için uygun değildir.

Çok hafif bir bulanıklık bile, görülen rengin gerçek renkten çok büyük çıkmasına neden olur. Bu nedenle bulanıklık, gerçek rengin ölçümünden önce giderilmelidir. Bir saatlik bir santrifüj tatmin edici bir bulanıklık giderimi sağlar. Suyun renk değeri, pH'taki artışa bağlıdır. Renk değeri kaydedilirken, tespit edilen her renk değeri için pH değeri belirtilmelidir (Şengül ve Müezzinoğlu 1997).

#### **2.6.4.2. Spektrofotometrik Metot**

Filtre edilmiş numunenin rengi, numuneyi izlerken duyulan hisleri tarif eden terimlerle ifade edilir. Renk (kırmızı, yeşil, sarı), “baskın dalga boyu” terimi ile, parlaklık derecesi “lüminans” terimi ile, doygunluğu ise “saflık” terimi ile ifade edilir. Bu değerler en uygun şekilde, filtre edilmiş numunenin ışık geçirgenliği karakteristiklerinden spektrofotometre yardımı ile tespit edilir.

ADMI Spektrofotometrik renk analiz metodu su ve atıksu analizlerinde standart metot olarak kullanılmaktadır (Standart Methods 1998).

Bu işlem sırasında Genesis Spektrofotometre Model No:5 kullanılmaktadır (Spectronic Instruments (Rochester, NY)). ADMİ değerleri Mr. Andrew Lash (Martinsville, Virginia) tarafından yazılan bilgisayar programı ile otomatik olarak hesaplanabilmektedir. Ticari konsantre platin kobalt renk çözeltileri için 100, 200, 300 400 ve 500 ADMİ birimleri hazırlanmış olup, aletlerin kalibrasyonlarında ve kalibrasyon eğrisindeki artışın doğrulanmasında kullanılmaktadır (Chair Hoehn ve Randall 2000).

Bu metot içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir (Şengül ve Müezzinoğlu 1997).

### 2.6.4.3. Tristumulus Filtre Metodu

Bu metot su ve atıksu analizlerinde ADMI (American Dye Manufacturer Institute) Amerikan Boya Üreticileri Enstitüsü tarafından standart metot olarak kullanılmaktadır (Standart Metotlar 1998).

Filtre fotometresi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış 3 adet tristumulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk datası oluşturmak için kullanılır (Şengül ve Müezzinoğlu 1997).

Çözelti vasıtasıyla her üç filtre için tristumulus ışık iletkenliği oranı tespit edilir. İletkenlik değerleri daha sonra trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür.

Bu metot, içme sularına yüzeysel sulara, içme sularına, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir. Bazı durumlar dışında bu metodun spektrofotometrik metoda yakın değerleri vardır.

Rengin meydana gelmesinde şüphesiz en önemli pay boyar maddeleridir. Boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil boyar maddenin hangi metotla elyafi boyadığına bakılır ve boyar maddelerin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre gerçekleştirilir. Aşağıdaki bölümde boyar madde tipleri ve sınıfları yer almaktadır (Dikmen 1998).

### 2.7. Tekstil Atıksularından KOI ve Renk Giderimi İçin Kullanılan Metotlar

Tekstil ve boya endüstrisinden kaynaklanan atıksular oldukça kirli olup içerisinde yüksek oranda askıda katı madde, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), sıcaklık, asitlik, baziklik ve diğer çözünmüş maddeleri ihtiva ederler. Kirleticilerin birçoğu, renk hariç, fiziksel, kimyasal yada biyolojik yöntemlerle arıtılabilirler. Dolayısıyla, tekstil atıksularında boyama prosesi sırasında kalıntı boyaların oluşturduğu renkli atıksularının arıtılması daha fazla çaba ve çalışma gerektirmektedir.

Tekstil atıksularından renk giderimi için kullanılan konvansiyonel arıtma metotları arasında koagülasyon/flokülasyon ve aktif karbon adsorbsiyonu yer almaktadır (Correia ve ark. 1994, Yeh ve Adrian 1995). Koagülasyon ve adsorbsiyon proseslerinin her ikisi de oldukça fazla miktarda çamur oluşturmakta olup bu çamurların

bertarafıda ayrı bir sorun oluşturmaktadır. Biyolojik arıtma prosesi deşarj standartlarının sağlanması için kullanılan yaygın bir metottur fakat hala renk probleminin çözümünde etkili olamamıştır (Little 1997).

Bu sebepten tekstil atıksularından organik ve inorganikleri giderirken aynı zamanda rengi de gideren ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı gündeme gelmiştir.

İleri oksidasyon prosesleri farklı reaksiyon sistemlerine sahip olmalarına rağmen hepsinin amacı hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ ) üretmektir. Hidroksil radikalleri sıradışı reaktif türlerdir ve organik moleküllerin üzerine hücum ederler. Bu atak sırasında seçici davranmamaları, hidroksil radikallerinin atıksu artımında ve atıksulardan kirlilik gideriminde kullanımına izin vermektedir.  $\cdot\text{OH}$  üreten ileri oksidasyon proseslerini fotokimyasal olmayan ve fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri olarak ikiye ayırmak mümkündür. Hidroksil radikali üreten bu prosesler aşağıda gösterilmektedir.

- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}$  (Fenton)
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+3}$  (Fenton-benzeri)
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3}) / \text{UV}$  (Foto-Fenton)
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+3}$  –Oxalate
- $\text{Mn}^{+2} / \text{Okzalik asit} / \text{Ozon}$
- $\text{TiO}_2 / \text{hv} / \text{O}_2$  (Fotokataliz)
- $\text{O}_3$  (Yüksek pH'ta ozonlama  $>8.5$ )
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$  (Peroxone)
- $\text{O}_3 / \text{UV}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- Ultrasaound
- Ultrasaound /  $\text{O}_3$
- Ultrasaound /  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Sonofotokatalitik oksidasyon (Andreozzi ve ark. 1999, Munter 2001).

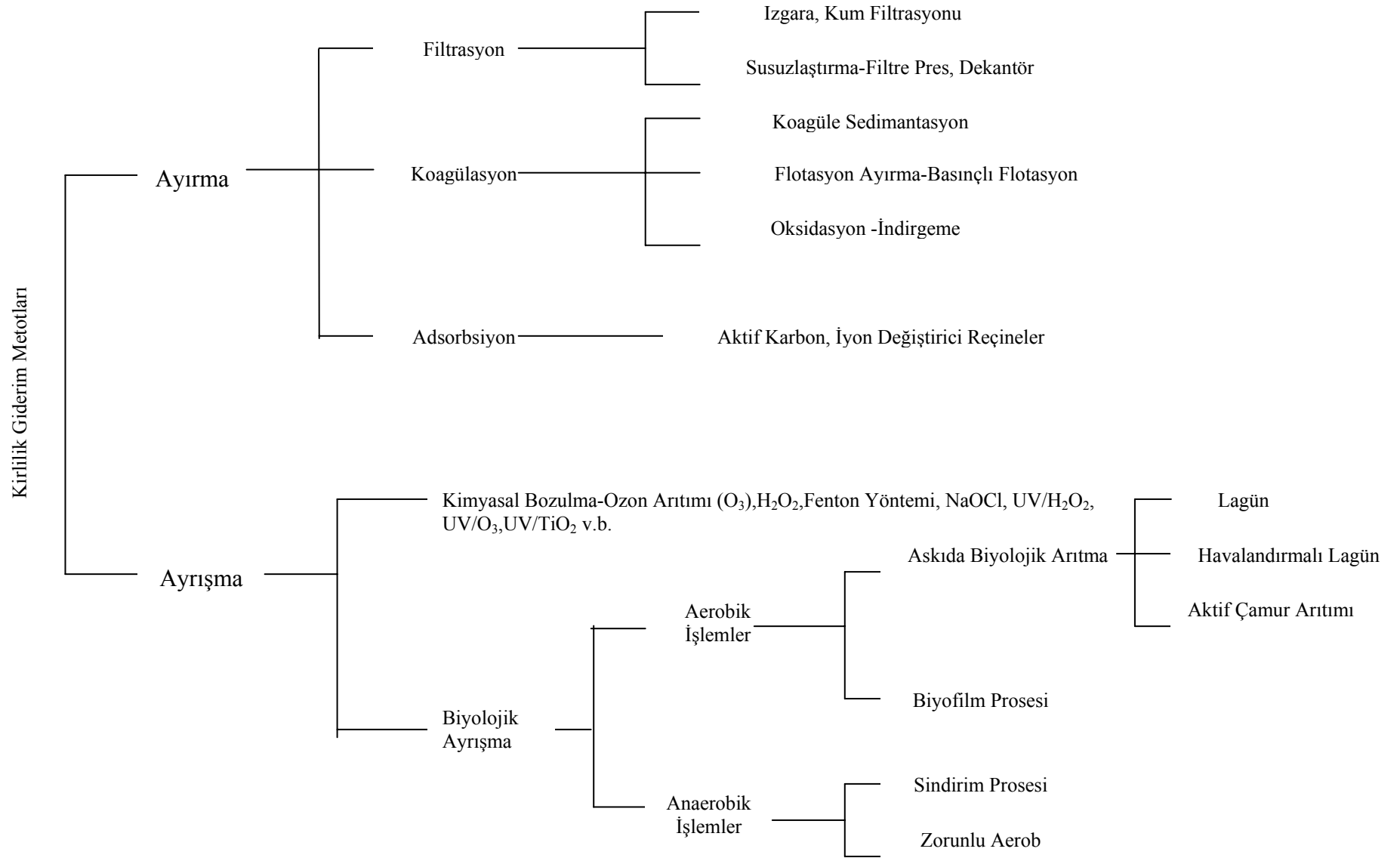
Tekstil atıksuları için renk gideriminde kullanılan yöntemler Şekil 2,4'te gösterilmiştir.



Renk giderim metotlarında bilinmesi gereken en önemli konu her şeyin göz önünde bulundurulması gerektiğidir. Güncel renk giderim yöntemlerinin ötesinde ikincil faktörlerinde göz önünde bulundurulmasının kaçınılmaz olduğudur. Bu faktörler şunları içermektedir:

- Çamur oluşumu ve bertaraf maliyetleri
- İşletmedeki ustalık seviyesi
- İşletme ve bakım ihtiyacı
- Uzun süreli sistem güvenilirliği
- Toplam sistem maliyeti

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında bir tekstil endüstrisi atıksu arıtma tesisi çıkış suları üzerinde ileri oksidasyon prosesleri uygulanarak atıksudan KOI ve rengin giderilmesi, bu giderim işlemi için kullanılan proseslerden hangisinin ekonomik olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. İlerleyen bölümlerde arıtma yöntemleri ve elde edilen sonuçlar açıklanmıştır ([www.scientecmatrix.com](http://www.scientecmatrix.com)).



**Şekil 2.4.** Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri (Inoue 2000)

### 2.7.1. Konvansiyonel Biyolojik Prosesler

Tekstil endüstrisinde kullanılan konvansiyonel biyolojik prosesler önemli miktarda boyar madde gideriminin ötesinde, biyomass adsorplama kapasitesinde başarısızdır. Bunun nedeni boyaların biyo-resistant olarak dizayn edilmesi ve bundan dolayı ozonlama işleminin bitmesi için gerekli olan zamanın sağlanmasındaki güçlüklerdir. Bu problemten konvansiyonel tekstil havalandırma sistemleri için 2-3 günlük alı konma süreleri ve uygun motor güçlerinin sistem için önemli olduğu anlaşılmaktadır. Buradan belediyeye ait arıtma tesislerindeki 8-12 saatlik alı konma sürelerinin renk gideriminde neden başarısız olduğu sorusunun cevabı bulunmaktadır.

Gelecekteki iyileştirmelerle ilgili olarak bilgi araştırması giderek artmakta, ayrıca bazı olayların anoksik ve anaerobik dekolorizasyon için uygun olmadığı ortaya çıkmaktadır. Anaerobik basamağı aerobik basamak izler ve gelecekteki dekolorizasyon ile biyolojik arıtma için ilerleme gösterir. Bununla beraber, tipik zaman gecikmeleri gibi radikal yeniliklerden dolayı yakın gelecekte beklenmeyen tam ölçekli çalışmalar çıkacaktır.

Genel olarak tekstil endüstrisi atık sularının  $\frac{KOİ}{BOİ_5}$  oranı 3 ile 4 arasındadır.

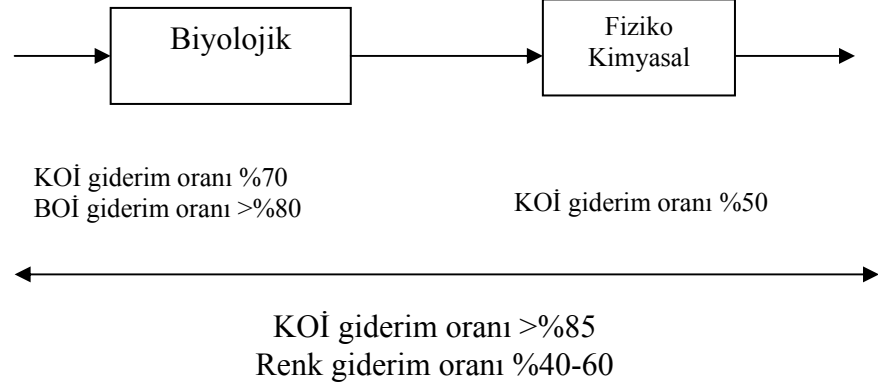
Bunun anlamı atık suyun biyolojik olarak ayrışabilirliğidir. Biyolojik parçalanmadan dolayı %40-50 renk giderimi olacağı önceden tahmin edilmekte ve boyaların floküle olmuş çamurun üzerinde adsorblanacağı belirtilmektedir. Ayrıca KOİ gideriminde %70 lere ulaşılabileceği belirtilmektedir (Marmagne ve Coste 1996).

Biyolojik arıtma işlemlerinin, bazı fiziko-kimyasal arıtma metotları, koagülasyon sistemleri, karbon adsorpsiyonu, membran prosesler v.b gibi metotlara göre avantajı yapılan KOİ testlerinde organik maddenin %70'nin biyosolidlere dönüştüğünün görülmesidir.

Fiziko-kimyasal metotların amacı, organik kirleticileri doğrudan ana akıntıdan ayırmak ve bununla beraber daha fazla arıtma ve geri kazanımı sağlamaktır (www.scientecmatrix.com, Miyoshi 2000 ).

Gerçekte fiziko-kimyasal ve biyolojik proseslerin kombinasyonu KOİ'nin %85'inden fazlasını gidermektedir. Bu sonuçlar atık su içerisinde, konvansiyonel proseslerden sonra kalıcı KOİ (15 ila 300 mg/), düşük BOİ ve yüksek renk oluştuğunu gösterir.

İdeal olarak tamamlayıcı arıtma prosesleri, renk giderimini ve eğer mümkünse kalıcı KOİ'nin giderimini sağlamalıdır.



**Şekil 2.5.** Konvansiyonel Arıtma Akım Şeması

### 2.7.2. Kimyasal Arıtma Prosesleri

Koagülasyon atık su arıtımında eskiden beri uygulanan yaygın bir metottur. Ayrıca, bu koagülant uygulaması bilimin diğer dallarında da uygulanmaktadır. Buda renk gideriminde çeşitli derecelerde başarı elde edilmesinin bir nedenidir.

Koagülasyon-flokülasyon arıtma metotları genellikle organik maddeleri elimine etmek için kullanılmaktadır. Koagülant maddeler genellikle çözünmeyen boyarmaddeler üzerinde etkili olmaktadır. Çözünen boyarmaddeler üzerinde fazla bir etki göstermemektedir. Sistemin maliyetinin fazla oluşu, oluşan çamurun fazlalığı ve bu çamurun bertaraf maliyetleri sistemin dezavantajlarıdır (Gaehr ve ark. 1994).

Koagülasyon ve flokülasyon prosesleri endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan çok yönlü prosesler olup askıda katı madde ve organik madde gideriminde kullanılmaktadır. Genellikle alum ve demir tuzları koagülant madde olarak kullanılmakta bunlarla birlikte flokülasyona yardımcı olması bakımından düşük dozlarda polimer ilave edilmektedir.  $\text{FeSO}_4$  kireç ile birlikte kullanıldığında ( $\text{pH}>9,5$ ) %80'den fazla renk giderimi sağlamaktadır (Tünay ve ark. 1996).

Koagülasyon organik koagülantlarla yada organik polimerlerle renk gideriminde başarılı sonuçlar elde etmiştir. Organik polimerler pahalı olmalarına rağmen daha çok tercih edilmektedir çünkü çamur oluşumu daha azdır (EPRI 1996).

Hall ve Mirenda (1991), Devore ve Lyons (1997) da açıkladığı gibi aşırı miktarda polimer madde kullanımı biyolojik yaşam testinde toksik etki yaratmaktadır.

Çeşitli boya sınıfları (disperse, direkt ve asit boyalar) üzerinde alüminyum yada demir elektrotlar kullanılarak yapılan elektrokimyasal işlemler renk gideriminde iyi sonuçlar vermiştir (Tincher 1989). Reaktif boyalar, elektrokimyasal arıtma proseslerini zorlaştırmaktadırlar. Elektrokimyasal metotların avantajı kimyanın bütün dallarını kapsaması ve donanım imkânlarıdır.

Elektrokimyasal metotlar uzun süreli kullanımlarda az problemlili ve daha az masraflıdır. Vurgulanan bu gerçekler koagülasyon tekniğinin neden yaygın olarak kullanıldığını açıklamaktadır ([www.scientecmatrix.com](http://www.scientecmatrix.com)).

### **2.7.3. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) (Advanced Oxidation Process (AOP's))**

İleri oksidasyon prosesleri farklı reaksiyon sistemlerini kullanmasına rağmen hepsi benzer kimyasal özelliği gösterir buda hidroksil radikallerinin ( $\cdot\text{OH}$ ) üretimidir.  $\cdot\text{OH}$  sıradışı reaktif türler olup, organik maddelerin birçoğuna karşı atağa geçmekte ve organik maddeleri parçalamak için saldırmaktadırlar  $10^6$ - $10^9$   $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  gibi bir reaksiyon sabitine sahiptir (Farhataziz ve Bross 1977, Hoigne ve Bader 1983).

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 milyonlarca defa daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ticari olarak uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) büyük çoğunluğunda UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalının üretimini yapmaktadırlar. Bu teknolojiler de genel olarak homojen ve heterojen prosesler olarak da ikiye ayrılmaktadırlar (Legrini ve ark. 1993, Bolton ve ark. 2001a, Bolton 2001b).

İleri Oksidasyon Teknolojileriyle arıtma işlemlerinde, hedef organik kirleticilerin parçalanmasının yanında tam mineralizasyonun da sağlanması için de yeterli zaman elde edilmektedir (Bolton 2001b). Aşağıda farklı ileri oksidasyon prosesleri hakkında kısaca bilgiler sunulmuştur.

### 2.7.3.1. Homojen İOP'ler

Su ve atıksu uygulamalarında oksidasyon, oksijen, ozon, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit gibi oksitleyici kimyasalların kullanılması sonucu kirleticinin daha oksijenli bir forma dönüştürülmesi işlemine verilen genel addır (Eckenfelder 1989). Oksidasyon prosesi tam olarak tamamlanması durumunda kirleticiler genellikle CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya indirgenmektedirler. Buna karşın, endüstriyel atıkların arıtımı uygulamalarında atıkların tam olarak oksidasyonunun tamamlanması çok pratik değildir. Ancak ileri oksidasyon proseslerinde çok yüksek oksidasyon hızlarına sahip oksitleyici radikallerin üretiminin başarılması durumunda tam olarak kirleticilerin stabilizasyonu mümkün olabilmektedir (Legrini ve ark. 1993).

İleri oksidasyon prosesleri, genel olarak güçlü ve seçici davranmayan, birinci derecede de hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ) radikalinin üretimi ve tüketimini içermektedir. Bazı buhar fazlı ileri oksidasyon prosesleri, tek oksijenli veya O(<sup>1</sup>D) olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptirler (Lorraine ve Glaze 1992). Hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ ), hem fotokimyasal proseslerde (örneğin, UV radyasyonunun O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veya foto-uyarıcı ile kombinasyonundan) hem de fotokimyasal olmayan proseslerde (örneğin, elektron irradyasyonu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> kombinasyonu veya Fenton Reaksiyonu) üretilmektedir.

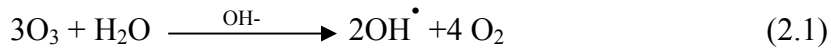
#### 2.7.3.1.1. Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP'leri

Hidroksil radikalinin üretimi morötesi ışınları olmadığı durumlarda da gerçekleşebilmektedir. Bu proseslerin başında yüksek pH değerlerinde ozonlama, ozon/hidrojen peroksit prosesi, Fenton prosesi en yaygın prosesler olarak sayılırken, elektron-demeti irradyasyonu (electron-beam irradiation), kaviteasyon (cavitation), ıslak hava oksidasyonu (wet air oxidation), sonokimyasal oksidasyon (sonochemical

oxidation) ve termal olmayan plazma (non-thermal plasma) sayılabilir (Legrini ve ark., 1993).

#### 2.7.3.1.1.1. Yüksek pH'da (pH>11) Ozonlama

Ozonun, OH<sup>-</sup> ile olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Stahlin ve Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve hümik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincir reaksiyon başlatması ve radikal-radikal çifti proseslerinin gerçekleşmesi ve hidroksil radikalının yakalanması reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de  $\cdot\text{OH}$  radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile de alakalı olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de  $\cdot\text{OH}$  radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise (pH>10,3) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan 2000).

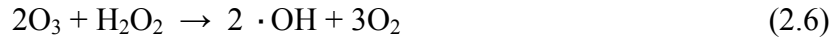
#### 2.7.3.1.1.2 Ozon ve Hidrojen Peroksit Prosesi (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Glaze ve arkadaşları (1987), yaptıkları çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve  $\cdot\text{OH}$  radikalının 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 göstermektedirler. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir;





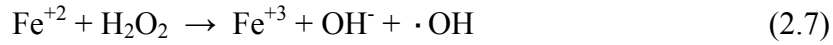
Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir (Arslan 2000).

### 2.7.3.1.1.3. Fenton Reaksiyonu ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ; $2 < \text{pH} < 5$ )

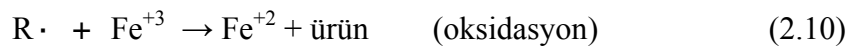
pH değeri 2 ile 5 arasında iken demir iyonlarının ve organik kirleticilerin bulunduğu ortama hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (Walling ve Kato 1971, Walling 1975, Arslan 2000);



Oluşan  $\cdot\text{OH}$  radikalleri ortamdaki organiklerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olmaktadır;



Buradan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur:

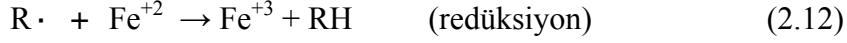


veya





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 ortamdaki uzaklaştırılma zorunluluğu Fenton prosesinin en önemli dezavantajıdır (Marechal ve ark. 1997, Arslan 2000).

### 2.7.3.1.2. Fotokimyasal Homojen İOP'leri

Yukarıdaki bölümlerde de açıklandığı gibi, fotokimyasal oksidasyon teknolojileri, organik kirleticinin oksidasyonunda, fotokimyasal koşullarda üretilen ( $\cdot OH$ ) radikalini kullanır. Fotokimyasal oksidasyon terimiyle tanımlanan ışık enerjisi, fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genel bileşenlerinden birisidir. Kullanılan fotokimyasal oksidasyon teknolojisinin tipi  $\cdot OH$  radikalinin üretiminde kullanılan UV radyasyonuna (100-400 nm) veya görünür ışık radyasyonuna (400-700 nm) bağlıdır (Bolton 2001b).

Fotokimyasal oksidasyon prosesinin işletilebilmesi için, ( $\cdot OH$ ) radikalinin üretilmesi amacıyla belli bir dalga boyuna ihtiyaç vardır. Örneğin, UV/TiO<sub>2</sub> teknolojisi için dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gereklidir. Çünkü TiO<sub>2</sub>'nin (anataz form) enerji bant eşiği 3,2 eV ve UV radyasyonu ile aktive edilebilmesi için dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir (Bolton 2001b).

Benzer olarak, görünür ışık radyasyonu ise, boya sentezli fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinde kullanılabilir. Çünkü boyaların gerekli dalga boyu 666 nm (metilen mavisi için) civarındadır. Bu nedenle bazı hallerde güneş radyasyonu da kullanılabilir. Zira güneş ışınlarının dalga boyu bazı durumlarda yer seviyesinde 300 nm'ye kadar inebilmektedir. Ancak bu durumda UV/TiO<sub>2</sub> esaslı sistemlerin 300-387,5 nm'lik dalga boyu bandının güneş ışınlarında çok dar olmasından dolayı pek de kullanışlı değildir (Anonim 1998).

Fotokimyasal oksidasyon teknolojilerini genel olarak 4 guruba ayırmak mümkündür. Bunlar 1.Vakum UV fotolizi (VUV) 2. UV/oksidasyon prosesleri 3. Foto-Fenton prosesleri 4. Uyarımlı fotokimyasal oksidasyon prosesleri'dir.

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

Fotokimyasal proselerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık dđđeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Tablo 2.19'dan da görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton 2001b).

Görünür sınırın üstündeki kısımda bazı fotosentetik aktivite gösteren bakteriler hariç az miktarda fotokimyasal prosesin gerçekleşmesi mümkündür. Görünür ışık sınırında ise yeşil bitki ve algler için fotosentez prosesleri aktif olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca bu spektral aralıkta bazı boylarla bazı moleküllerin sensitize reaksiyonlar vermesi veya kendi kendilerine fotokimyasal transformasyona girmeleri mümkün olabilmektedir. Fotokimyadaki pekçok çalışma UV sınırlarında yapılmaktadır. Bu üç alt aralığa bölünme insan cildinin UV ışığına olan hassasiyetiyle ilgilidir. UV-A aralığı, ciltte bronzlaşma olarak adlandırılan değişikliğe neden olur. UV-B aralığı, güneş yanıklarına ve hatta cilt kanserine neden olabilmektedir. UV-C aralığı ise protein, RNA ve DNA tarafından absorplandığında hücre mutasyonuna veya ölümüne neden olabilecek kadar tehlikelidir. UV-C aralığı germisidal aralık olarak da adlandırılmaktadır. Çünkü bu aralık bakteri ve virüs inaktivasyonu için oldukça etkilidir. VUV aralığı ise tüm ortamlarca absorplanır (hava ve su dahil) ve bu nedenle sadece bir vakum altında transmute olabilmektedir. VUV prosesinde fotonların absorpsiyonu bir veya daha fazla bağın kırılmasına neden olabilmektedir (Bolton 2001b).

**Tablo 2.19.** Fotokimyasal Spektral Sınırlar

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kj/einstein)
Yakın kızılötesi	700-1000	14286-10000	120-171
Görünür Işık	400-700	25000-14286	171-299
Ultraviyole			
UV-A	315-400	31746-25000	299-380
UV-B	280-315	35714-31746	380-427
UV-C	200-280	50000-35714	427-598
Vakum-UV (VUV)	100-200	100000-50000	598-1196

Kaynak: BOLTON, J. 2001, "Ultraviolet Application Handbook", Bolton Photosciences Inc., s.6.

Fotokimyasal proseslerde ışık karakteristik olarak incelendiğinde ise ışık hem tanecik hem de dalga özelliği gösteren bir yapıdır. Işık, enerji paletleri (fotonlar) halinde yayılır ve bunların bir dalga boyu ve frekansı vardır. Bu iki özellik aşağıda verilen bağıntıda radyasyonun Plank Kanunu olarak ifade edilmiştir.

$$u = h \cdot v = h \cdot c \cdot \lambda = h \cdot c \cdot \nu \quad (2.14)$$

$$U = N_a \cdot h \cdot V = h \cdot c \cdot N_a / \lambda = h \cdot c \cdot N_a \cdot V \quad (2.15)$$

Burada;

u: Fotonun enerjisi (J)

v: Frekans ( $\text{sn}^{-1}$ , 1/sn)

$\lambda$ : Dalga boyu (nm)

V: Dalga sayısı (1/m,  $\text{m}^{-1}$ )

c: Işığın hızı ( $2,9979 \times 10^8$ )

h: Planck sabiti ( $6,6261 \times 10^{-34}$ )

$N_a$ : Avagadro sayısı ( $6,02214 \times 10^{23}$ )

U: Enerji (kJ/Einstein)

Hidrojen peroksit molekülünün (H-O-O-H) –O-O- bağlarının kırılabilmesi için Planck yasasına göre gerekli olan enerji 213 kJ'dür (Bolton, 2001b). Buna göre bir hidrojen peroksit molekülünün aşağıdaki gibi disosiye olabilmesi için gerekli olan enerji yukarıda verilen formülasyonlarla hesaplanırsa adsorplanan fotonun maksimum dalga boyu 561,6 nm olarak bulunur. Ancak, hidrojen peroksit molekülünün bölünebilmesi için gerekli fotonları dalga boyu 561,6 nm 'den daha düşük olsa dahi hidrojen peroksit molekülü 300 nm'nin üzerinde UV ışınını absorplamaya başlamaz. Bu da fotokimyanın ilk kanununa işaret eder, diğer bir deyişle, foton ışığı absorplamadığı takdirde hiçbir fotokimyasal proses meydana gelmez (Anonim 1998).  $\cdot\text{OH}$  radikalinin oluşumunu aşağıdaki denklemle açıklamak mümkündür;



Düşük basınçlı civa buharlı UV lambaları, (254 nm'lik pik emisyonu sahip) tipik olarak UV radyasyonu üretmek amacıyla kullanılırlar. Ancak bu lambalar bir UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için en iyi seçenek olmayabilir. Çünkü, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin 254 nm'deki maksimum absorpsiyonunun düşük olmasından dolayıdır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin maksimum absorpsiyonu 220 nm'de gerçekleşir. Düşük basınçlı civa lambalarının kullanılması durumunda, lambaların düşük molar absorpsiyon kapasitesinden dolayı, yeterli  $\cdot\text{OH}$  radikalinin üretimi için kullanılacak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının artırılması gerekmektedir. Buna karşın, yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> harcamasından dolayı proses mali açısından daha az verimli hale gelmektedir. Bu sınırlamanın üstesinden gelebilmek için, bazı fotokimyasal oksidasyon teknolojisi üreticileri, yüksek hassasiyetli, orta basınçlı geniş bant UV lambaları kullanırken diğerleri de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin absorpsiyon karakteristiğine uyacak şekilde ayarlanabilen xenon lambaları kullanmaktadırlar (Anonim 1998, www.philips.com, Bolton 2001).

### 2.7.3.1.2.2.Ozon /UV Prosesi (O<sub>3</sub>/UV)

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur, ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek  $\cdot\text{OH}$  radikali oluşumunu sağlar. Peyton ve Glaze (1988), Ozon/UV prosesi esnasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluştuğunu ve bu reaksiyonlardan sonra

gerçekleşen reaksiyonların UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesine benzer şekilde geliştiğini belirtmektedirler. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



Ozonun nemli havadaki fotolizinden  $\cdot\text{OH}$  radikali de aşağıdaki şekilde oluşmaktadır:

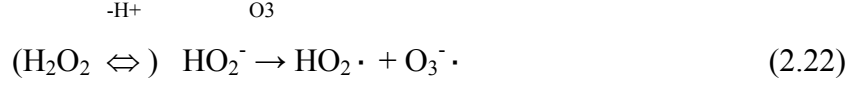


Ozonun 254 nm'deki molar absorpsiyonu 3300 l/M.cm olduğundan dolayı ozonun UV fotolizinde düşük basınçlı civa buharlı UV lambalarının kullanımında hidrojen peroksitteki gibi bir kısıtlama beklemek yanlış olur. Bu proseslerin ticari uygulamalarını bulmak mümkündür (Anonim 1998). Arslan (2000), tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlamanın uygulandığı proseslerin içerisinde özellikle büyük kapasiteli atıksu arıtma tesislerinde O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin daha avantajlı olduğu belirtilmektedir.

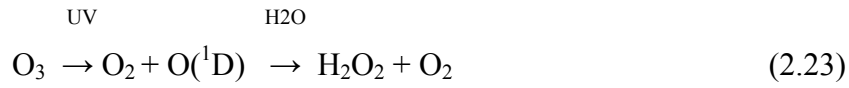
#### **2.7.3.1.2.3. Ozon/Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)**

Yukarıdaki bölümde de açıklandığı gibi ozonun kullanımı ile hidroksil radikalinin oluşumu pH değerinin artması ile birlikte artmaktadır. Bu prosese ilave olarak UV ışığının da ortamda kullanılması hidroksil radikalinin oluşumuna ayrı bir katkı yapmaktadır. Bu proses, ilave olarak hidrojen peroksidin de ortama katılması

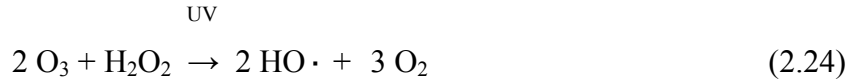
sonucu daha iyi hale getirmektedir (Hörsch 2000). Prosesin temel reaksiyon kademeleri şöyledir:



Ortamdaki ozona UV ışığının ilave edilmesi durumunda ozondaki süperoksit iyonu ayrılmakta ve ortamda suyun da etkisi ile hidrojen peroksit oluşmaktadır (Denklem 2.4).

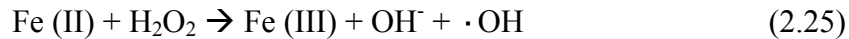


Bu prosesin bir diğer açıklaması da Contreras ve arkadaşları (2001) tarafından yapılmıştır. Yazarların bildirdiklerine göre, proses hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir prostestir. Yüksek kirliliğe sahip atıkların arıtımında kullanılan en etkin metotlardan birisi olarak da adlandırılması mümkündür. Stokiyometrik denkleme göre (Denklem 2.24) ozonun 2 molekülü bir peroksit molekülünce elemine edilmekte ve sonuçta hidroksil radikalleri UV ışık bandında meydana gelmektedir.



#### 2.7.3.1.2.4. Foto-Fenton Prosesi

Ferrüz demirin (Fe (II)) hidrojen peroksit ile karmaşık reaksiyonu, Fenton reaksiyonu (1894) olarak bilinmektedir. Bu reaksiyon aşağıda görüldüğü gibi olup 100 yıldan fazla bir süredir bilinip uygulanmaktadır.

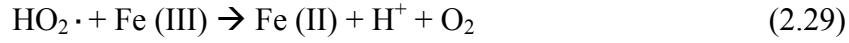
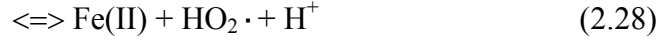
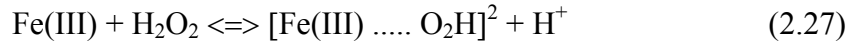


Oluşan  $\cdot\text{OH}$  radikali aynı zamanda Fe (II) ile reaksiyon verip Fe (III) formasyonunu sağlayabilir.



veya sudaki organik kirleticilerin birincil derecede oksidasyonu ile da reaksiyon verebilmektedir. Bu proses pH'nın 3'ten küçük olduğu seviyelerde etkilidir (Anonim 1998).

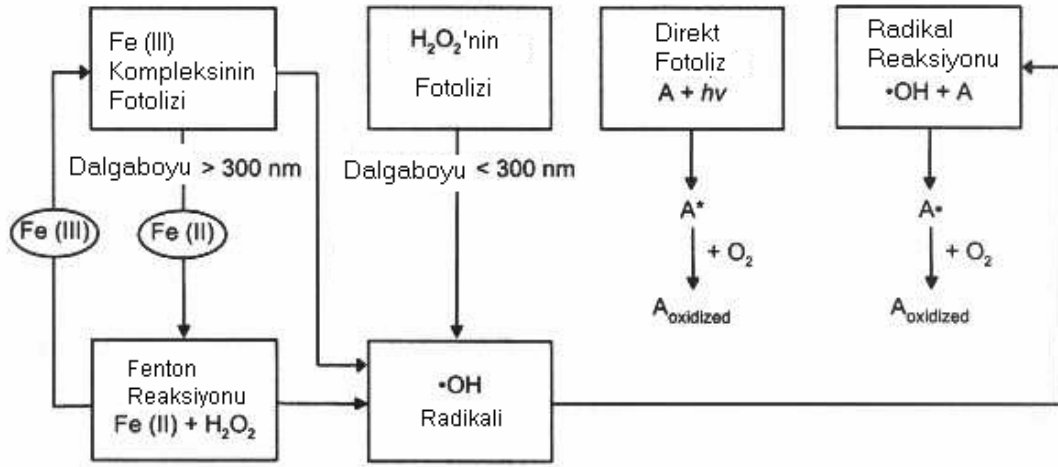
Hidrojen peroksitin dekompozisyonu Fe(III) tarafından da katalizlenmektedir (Walling 1975). Bu süreçte hidrojen peroksit, su ve O<sub>2</sub> moleküllerine dekompozite edilmiş ve Fe(II)'nin kararlı hal konsantrasyonu bu dekompozisyon esnasında sağlanmıştır. Reaksiyon;



Şeklinde gerçekleşmektedir.

Fe(II) iyonları H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girdiğinde  $\cdot\text{OH}$  radikalini meydana getirir. Bu iyonlar da daha sonra sudaki organik bileşenleri oksitlerler. Buna karşın Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemi de aynı işi yapmasına karşın Fe(II) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminin reaksiyon hızı daha yüksektir. Bu proses de düşük pH düzeylerinde (2.8) etkilidir.

Bu işlemler yakın UV radyasyonu ve görünür ışık ortamında gerçekleşmektedir. Bu proses Foto-Fenton reaksiyonu olarak adlandırılır (Şekil 2.6). Reaksiyonlar 3 kademede gerçekleşir. (i) Fe(III)'nin Fe(II)'ye indirgenmesi, (ii) Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu (iii) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fotolizi.

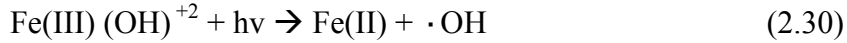


Not: "A" hedef kirlenici olup, "A\*" ve "A." reaksiyon ara ürünleridir.

**Şekil 2.6.** Foto-Fenton Prosesinin Şematik Gösterimi (Anonim, 1998)

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

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

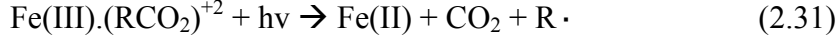


Bu reaksiyon dalga boyuna bağlı gerçekleşen bir reaksiyondur. Düşük dalga boyları organiklerin parçalanma hızını artırır. Dalga boyu arttıkça  $\cdot\text{OH}$  ve Fe(II) iyon formasyonu azalır. Örneğin;  $\cdot\text{OH}$  kuantum artışı 313 nm'de 0,14 iken 360 nm'de 0,017'dir (Faust ve Hoigne 1990).

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;





$\cdot\text{R}$  radikali, çözünmüş oksijenle reaksiyona girebilir ve daha sonra ayrılabilir.  $\text{Fe(II)}$  iyonları da Fenton reaksiyonuna katılır ve  $\cdot\text{OH}$  radikali oluşturur. Karboksilatlar organik kirleticilerin oksidasyonu esnasında fotokatalizör halini alırlar. Bu yüzden, fotodekarboksilasyon, denklem (2.29)'da olduğu gibi organik kirleticilerin mineralizasyonu ve gideriminde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir.

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

Hidrojen peroksitin direkt fotolizi denklem (1)'de olduğu gibidir. Ancak kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahip demir komplekslerinin bulunduğu ortamda bu reaksiyon, kirleticilerin fotodegradasyonuna az katkı sağlamaktadır.

### 2.7.3.2 Heterojen Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri

Heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri olarak;

- UV/ $\text{TiO}_2$  prosesi (350 nm)
- UV/ $\text{ZnO}$  prosesi (350 nm)
- UV/boya prosesleri (350 nm)

kullanılmaktadır.

Bu proseslerden en yaygın kullanılanları UV/ $\text{TiO}_2$  ve UV/ $\text{ZnO}$  prosesleridir. 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).

Çevresel uygulamalarda kullanılan yarı-iletkenler,  $\text{TiO}_2$ , stronsiyum titanyum trioksit ve  $\text{ZnO}$ 'dur.  $\text{TiO}_2$ , fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genellikle yüksek fotokondüktivitesi, kolay ulaşılabilirliği, düşük toksisitesi ve düşük fiyatı nedeniyle tercih edilmektedir.  $\text{TiO}_2$  üç kristalin formda bulunur; rutil, anataz ve brukit. Çalışmalarda görüldüğü üzere anataz form en yüksek  $\cdot\text{OH}$  üretme kapasitesine sahiptir (Tanaka ve ark. 1993). Şu an için deneysel çalışmalarda en yaygın kullanılan  $\text{TiO}_2$  Degussa firmasının ürettiği P-25 titandioksittir.

$\text{TiO}_2$  için bant açıklığı 3,2 eV'tur. Bu değeri aşmak için gerekli dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir.  $\text{TiO}_2$ 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması Şekil 2.7'de özetlenmiştir. Ancak birincil fotokatalitik mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Al-Ekabi ve ark. 1988).



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

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

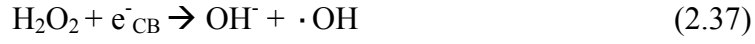
$\text{TiO}_2$  taneciği yüzeyinde, bant boşlukları  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{OH}^-$  ile disosiasyona girerek aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi  $\cdot\text{OH}$  radikalini oluştururlar.



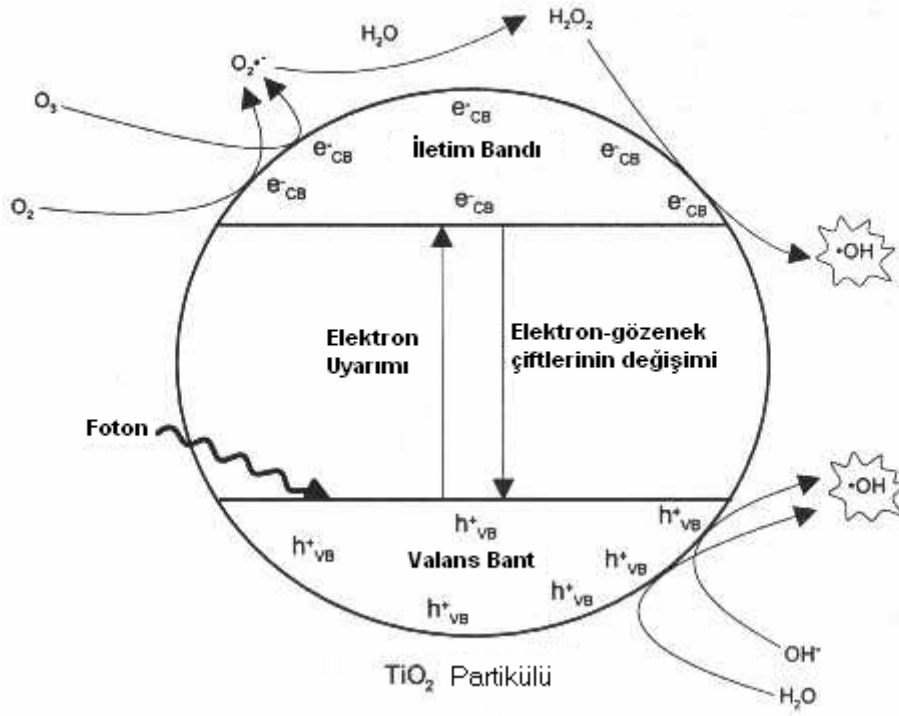
Buna ilave olarak iletim bandındaki elektron da  $\text{O}_2$  ile reaksiyona girerek aşağıdaki şekilde süperoksit ( $\text{O}_2 \cdot^-$ ) iyonlarını oluşturur.



$\text{O}_2 \cdot^-$ 'de  $\text{H}_2\text{O}$  ile reaksiyona girerek  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{OH}^-$  ve  $\text{O}_2$  oluşturur.



Ayrıca denklem (2.36)'da oluşan  $\text{OH}^-$ 'de fotonla reaksiyona girerek  $\cdot\text{OH}$  radikalini oluşturur.



**Şekil 2.7.**  $\text{TiO}_2$ 'nin Basitleştirilmiş Fotokatalitik Mekanizmasının Şematik Gösterimi (Anonim 1998).

### **3. MATERYAL ve METOT**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1. Tekstil Fabrikalarının Özellikleri**

###### **3.1.1.1. Genel**

Çalışma kapsamında kullanılan atıksu numuneleri Bursa ili sınırları içerisinde faaliyet gösteren, tekil boyama ve karışık boyama yapan iki ayrı endüstriden alınmıştır.

Tekil boyama yapan endüstri, havlu üretiminde ihtisaslaşmış bir tekstil endüstrisi olup, firma Türkiye'nin en büyük havlu ve bornoz üreticisi olmasının yanı sıra, 60.000 m<sup>2</sup> alanda 9 adet alışveriş merkezinde 3860 çalışanı ile ülkenin en hızlı büyüyen perakendecilerinden biri konumundadır. 1971 yılında kurulduğunda 5 personel ve Bursa yapısı iki dokuma tezgâhıyla yıllık 10 ton üretim hacmine sahip olan firma, günümüzde 3860 çalışanı ve 9.000 tonluk yıllık üretim hacmiyle ve modern entegre tesisleriyle Türkiye havlu üretiminin %18'ini gerçekleştirmektedir. Bu başarısının yanında, 37 milyon \$'ı aşan ihracatıyla, Amerika başta olmak üzere 20' yi aşkın ülkeye ihraç ettiği havlu ve bornozlarıyla dünyada ilk 10 şirket arasında yerini almış, dünya çapında bir marka durumuna gelmiştir.

Üretimine 1983 yılında ev tekstil ürünlerinden masa örtüsü ve çarşafı ile başlayan ve karışık tipte boyama yapan firma ise, bugün Bursa-Ankara karayolu üzerinde 240.000 m<sup>2</sup>'lik alan üzerinde 5000'e yakın çalışanı ile faaliyet göstermektedir. Ev tekstilinin yanı sıra hazır giyim konusunda da uzmanlaşan firmanın, 120.000 adet hazır giyim ve 100.000 adet ev tekstili olmak üzere toplam 220.000 parça günlük üretim kapasitesi bulunmaktadır. Firma şu an günlük üretim kapasitesi 80 ton örme, 120 ton boyama, 100 bin metre baskı ve 200 bin adet hazır giyim ile 100 bin adet ev tekstilidir. Firma, dünyada hazır giyim sektöründe aynı çatı altında iplikten mamul ürüne kadar tüm işlemleri kendi bünyesinde yapabilen en büyük dört entegre tesisten biri olmasının yanı sıra Türkiye'de yarattığı istihdam alanıyla da en büyük firmalar arasında yer almaktadır. İhtisas konusu pamuklu örme olan firmanın, fabrika üretimi %75 pamuklu, % 25 ise polyester ağırlıklıdır. Üretim kapasitesi sürekli büyüyen firmanın işletme bölümü de kendi içinde üretim sahalarına göre 1. Kısım, 2. Kısım, 3. Kısım, olarak ayrılmaktadır. Teknolojideki gelişmeleri yakından takip eden firma, bilgisayar destekli makinelerin yanı sıra konfeksiyon üretimine paralel olarak baskı, boya, düz boya,

kumaş, terbiye ve örme işlemlerini bünyesinde gerçekleştiren tam bir entegre tesistir. Dünyaca ünlü firmalarla işbirliği içerisinde bulunan fabrika, ayrıca kaliteli ve kusursuz hizmet anlayışıyla moda dünyasına farklı yaklaşımlar sunan DuPont Giyim ve Tekstil Bilimleri'nin, dünyanın sayılı tekstil firmalarından oluşan tedarikçileri arasındadır.

### **3.1.1.2. Arıtma Tesislerinin Tanıtımı**

#### **Çoklu (Karışık) Boyama Yapan Fabrikaya Ait Atıksu Arıtma Tesisi**

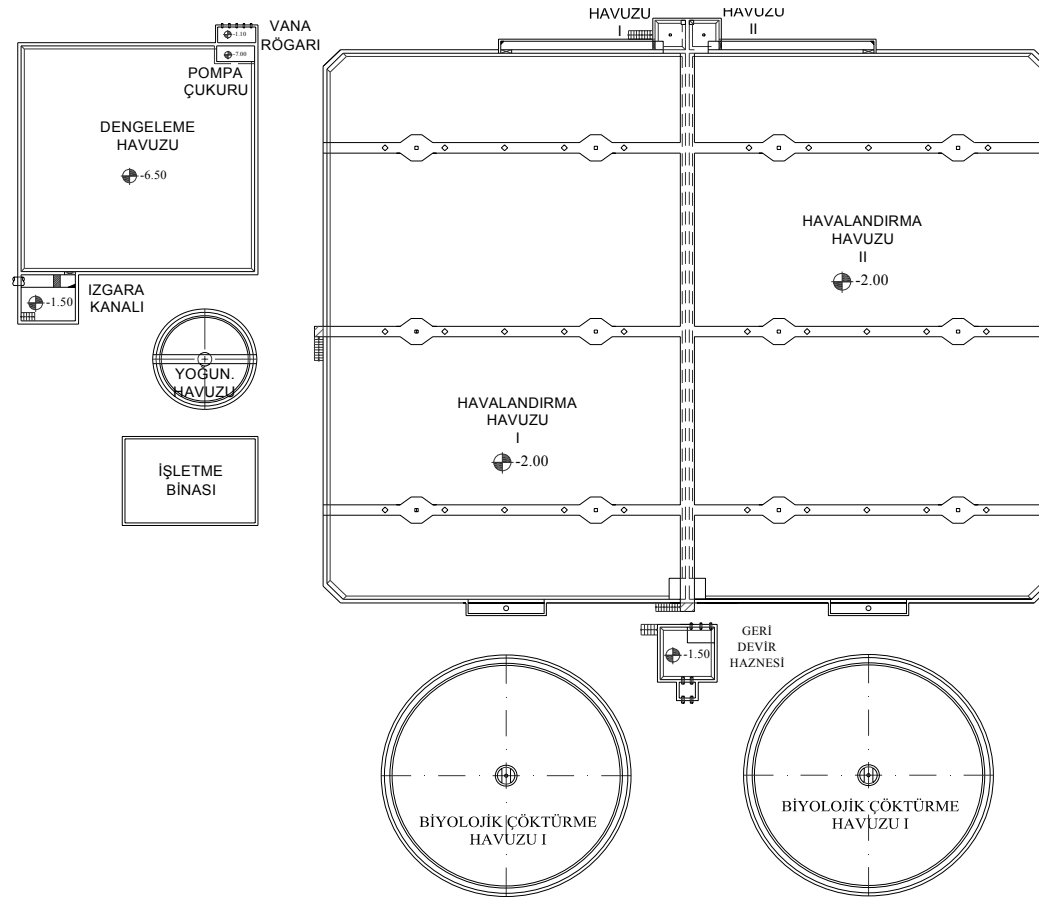
Firmanın hâlihazırda 10000 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli konvansiyonel biyolojik atıksu arıtma tesisi bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesisi 2001 yılında inşa edilmiş olup tesiste 3 vardiya, sürekli eleman bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesisinde 1 Çevre Mühendisi, 1 Kimya Teknisyeni, 3 operatör görev yapmaktadır. Atıksuyun genel kontrolü için yapılması zorunlu olan analizler arıtma tesisi bünyesindeki laboratuarda düzenli olarak yapılmaktadır.

Atıksu arıtma tesisi şu bölümlerden oluşmaktadır:

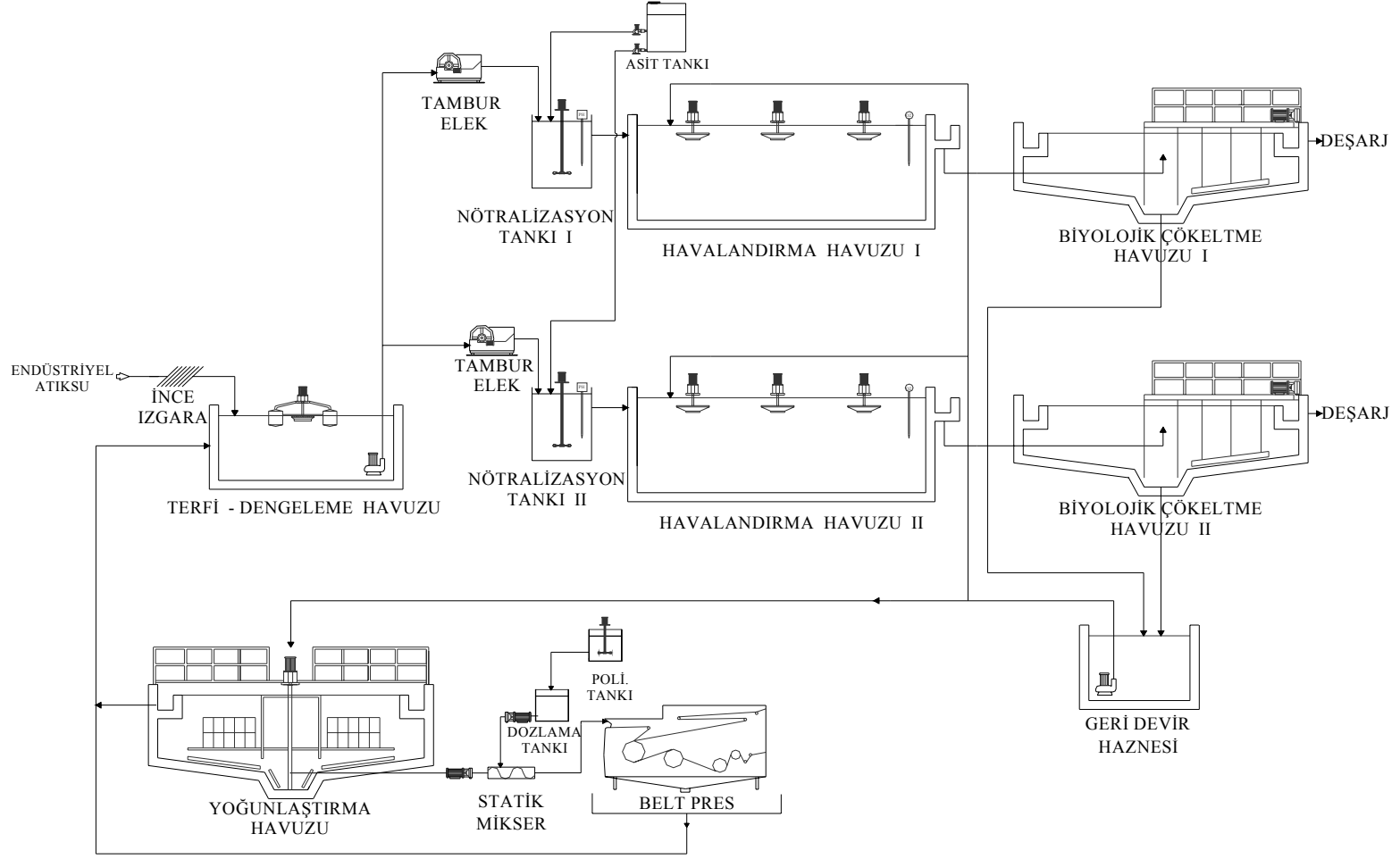
- Kaba ve İnce Izgara
- Dengeleme-Terfi Havuzu
- Tambur Elek
- Nötralizasyon
- Havalandırma Havuzları
- Son Çökeltim Havuzları
- Çamur Yoğunlaştırma
- Beltpres

Mevcut tesiste KOI ve AKM giderimi yapılmakta olup, ülkemizde renk parametresi ile ilgili herhangi bir standardın mevcut olmamasından dolayı renk parametresinin giderimine yönelik ileri arıtma teknolojileri uygulanmamaktadır. Tesis deşarj belgesine sahip olup firma, tekstil sektörü içerisinde Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri kategorisinde yer almaktadır. Atıksu arıtma tesisinden çıkan atıksular Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde Tablo 10.2: Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) deki deşarj standartlarını sağlamaktadır. (Anonim 2004).

Atıksu arıtma tesisinden çıkan atıksular dereye deşarj edilmektedir. Arıtma tesisinin genel yerleşim planı Şekil 3.1’de, akım şeması ise Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Tesis Genel Yerleşim Planı



Şekil 3.2. Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması



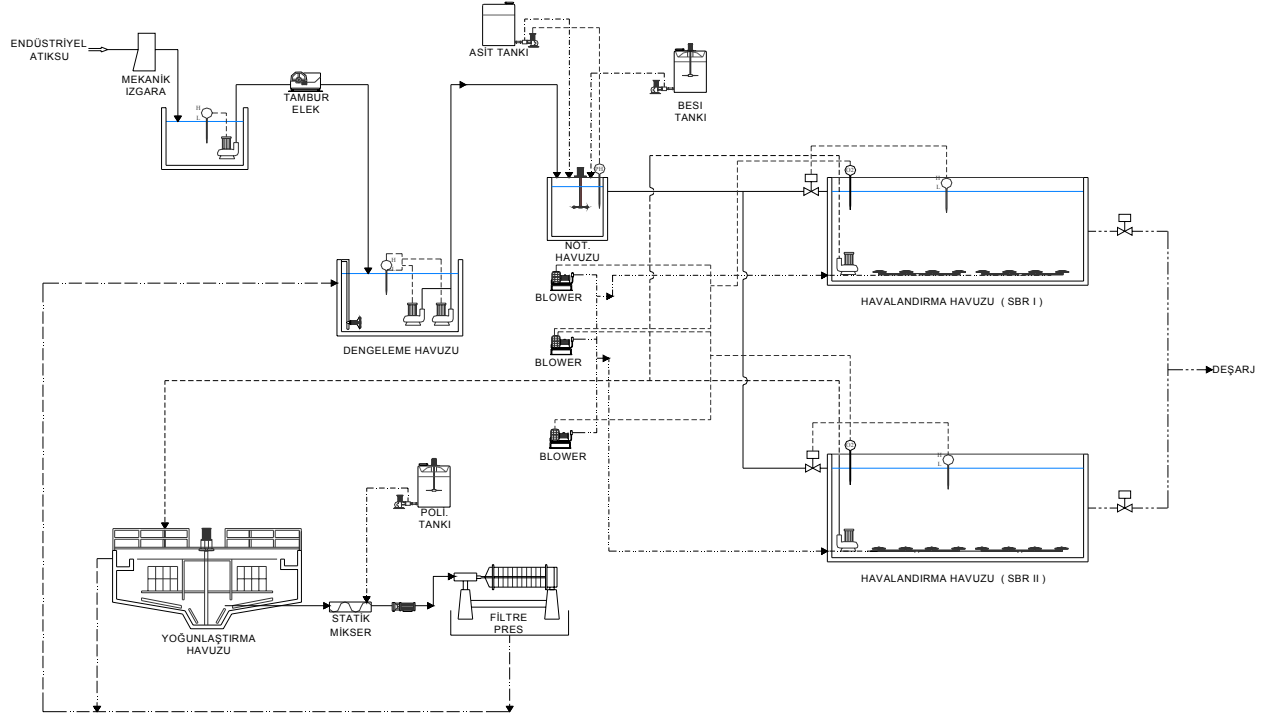
## **Tekil Boyama Yapan Tekstil Fabrikasına Ait Atıksu Arıtma Tesisi**

Firmanın mevcut atıksu arıtma tesisi 3500 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli Ardışık Kesikli Reaktör (SBR Sequencing Batch Reactor) olarak çalışan biyolojik atıksu arıtma tesisi bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesisi 2004 yılında inşa edilmiş olup tesiste 3 vardiya, sürekli eleman bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesisinde 1 Kimya Teknisyeni, 3 operatör görev yapmaktadır. Atıksuyun genel kontrolü için zorunlu olan analizler arıtma tesisi bünyesindeki laboratuarda düzenli olarak yapılmaktadır. Kesikli reaktör olarak çalışan sistemde reaktör tam olarak dolduktan sonra 1 saat havalandırma, 3 saat dinlendirme ve 2 saat süre ile de deşarj işlemlerine tabi tutulmaktadır.

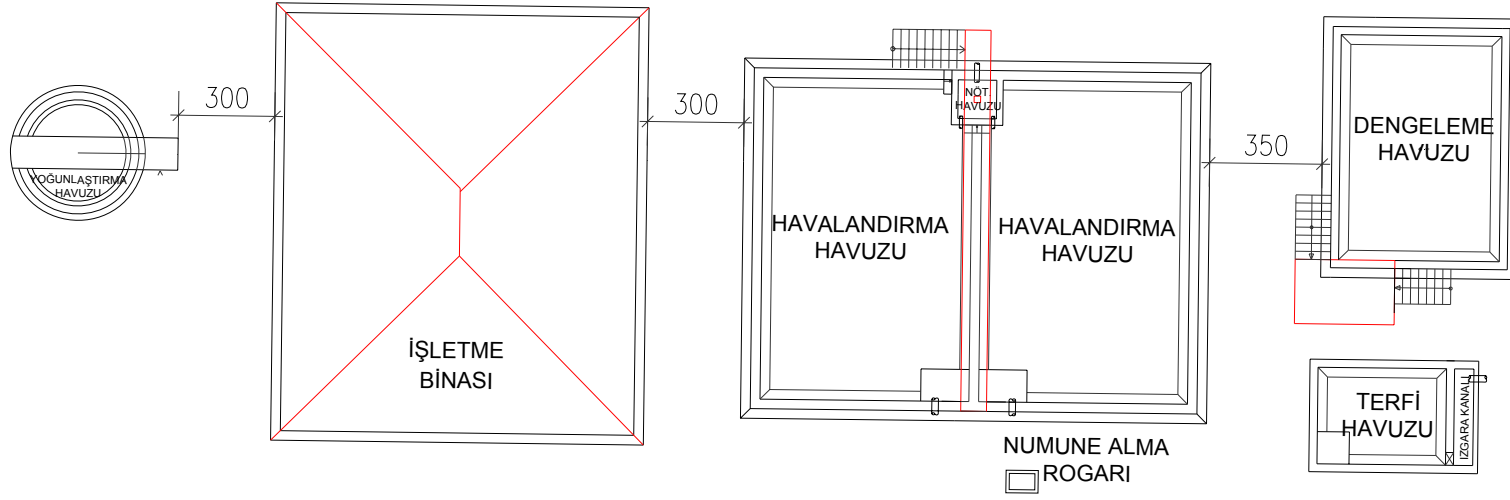
Atıksu arıtma tesisi şu bölümlerden oluşmaktadır:

- Evsel Atıksu Girişi
- Endüstriyel Atıksu Girişi
- Evsel Izgara (Evsel atıksu hattı üzerinde)
- Endüstriyel Izgara (Endüstriyel atıksu hattı üzerinde)
- Terfi Havuzu
- Tambur Elek
- Dengeleme Havuzu
- Nötralizasyon
- Havalandırma Havuzları
- Çamur Yoğunlaştırıcı
- Filtrepres

Mevcut tesiste KOI ve AKM giderimi yapılmakta olup, tesis deşarj belgesine sahiptir. Firma Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde Tablo 10.2: Sektör: Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) deki deşarj standartlarına tabi olup bu standartları sağlamaktadır (Anonim 2004). Atıksu arıtma tesisinden çıkan sular dereye deşarj edilmektedir. Arıtma tesisinin akım şeması Şekil 3.3'te genel yerleşim planı ise Şekil 3.4'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Atıksu Arıtma Tesisi Akım Şeması



Şekil 3.4. Tesis Genel Yerleşim Planı

### 3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Atıksuların Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksular, Bursa ili sınırları içerisinde kurulu farklı iki tekstil fabrikasının atıksu arıtma tesisi çıkışından 10 farklı zamanda 2 saatlik kompozit numuneler olarak alınmıştır. Atıksu numunelerinin karakterizasyonu Tablo 3.1'de verilmiştir. Tez kapsamında 1. tesisten alınan atıksu numunesi için Atıksu 1, 2. tesisten alınan atıksu numunesi için Atıksu 2 tanımlaması yapılacaktır.

**Tablo 3.1.** Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tekstil Fabrikalarının Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışlarından Alınan Atıksuların Karakterizasyonu

	Giriş		Çıkış	
	Atıksu 1	Atıksu 2	Atıksu 1	Atıksu 2
<b>pH</b>	9,36±0,31	8.68±0,28	7,92±0,17	7,76±0,12
<b>AKM (mg/l)</b>	145±88,62	106±76,44	36±17,94	10±8,92
<b>KOI (mg/l)</b>	668±110,96	820±225,36	140±28,12	80±12,24
<b>BOİ (mg/l)</b>	330±41,32	370±38,33	33±16,80	42±22,45
<b>Top-P (mg/l)</b>	2,23±0,98	3,93±1,20	1.60±0,66	1,02±0,44
<b>Top-N (mg/l)</b>	16,50±5.52	12,6±3,45	4.20±1,13	3.24±1,26
<b>İletkenlik (µs)</b>	10230±232,11	5560±328,42	9145±128,42	3720±235,42
<b>Sertlik (°F)</b>	55±8.35	50±7,44	26±4,84	38±6,23
<b>Alkalinite (mg/L CaCO<sub>3</sub>)</b>	800±125,4	750±132,82	523±88,25	700±77,43

Tablo 3.1. oluşturulurken 1 yıl süre ile iki arıtma tesisinin deşarj noktalarından alınan numuneler göz önünde bulundurulmuş ve atıksu arıtma tesislerini karakterize eden 10 farklı zamanda alınan atıksu numunelerinden faydalanılmıştır. Tabloda verilen değerler ölçüm sonuçlarının ortalama değerleri ile standart sapma değerleridir.

### 3.1.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar distile deiyonize su ile hazırlanmış olup laboratuvar çalışmaları sırasında pH ayarlama işlemi NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak yapılmıştır.

Laboratuvar ölçekli çalışmalarda koagülasyon prosesinde iki farklı demir tuzu FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck, Darmstadt, Almanya) %10'luk stok çözelti olarak hazırlanmış ve koagülasyon işlemine yardımcı olması amacıyla % 1 stok anyonik polimer (Stockhausen, Krefeld, Almanya) çözeltisi ile birlikte kullanılmıştır.

Çalışmanın Fenton ve Fenton-benzeri prosesi basamağında ise  $H_2O_2$  (%35 w/w, Merck, Darmstadt, Almanya) ile %10 stok çözelti halinde demir tuzu olarak  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ve  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , Fenton prosesinin nötralizasyon basamağında %5'lik kireç sütü ve Fenton prosesinde kalıntı hidrojen peroksitin giderilmesi için  $MnO_2$  tozu kullanılmıştır. Kalan hidrojen peroksit Merckoquant Peroxide Test stripleri ile belirlenmiştir. Ozonlama prosesinde gerekli olan oksijen %98'lik saf oksijen içeren 5 L'lik oksijen tüpünden sağlanmıştır. Ozon dozunu belirlemek için %2'lik KI (Carlo Erba, İtalya), sodyum tiyosülfat ve  $K_2Cr_2O_7$  (Merck, Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır. KOI ölçümü sırasında gümüş sülfatlı sülfürik asit çözeltisi, cıva sülfatlı dikromat çözeltisi,  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Demir Amonyum Sülfat), ferroin indikatörü kullanılmıştır (Merck, Darmstadt, Almanya).

### 3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

VELP-Scientifica marka FC6S Model Jar Test Cihazı (Milan, İtalya)

Jenway Marka 6105 Model UV Vis. Spektrofotometre (Barloword Scientific, Jenway, İngiltere)

Opal marka OG 3 Model Ozon Jeneratörü (Max 3 g/sa kapasiteli) (Opalsu, Türkiye)

Sartorius Marka PB-10 Model pH metre (Sartorius, Almanya)

WTW 315 İ Marka İletkenlik Ölçer (Weilheim, Almanya)

Millipore Marka 0,45  $\mu m$  Filtre Kâğıdı (Millipore, Billerica, MA, ABD)

Mikropipet (10-100  $\mu l$ , 100-1000  $\mu l$ , 1000-5000  $\mu l$ )

AKM seti (Sartorius, Almanya)

KOI Seti

Etüv

Desikatör

### 3.3. Deneysel Çalışmalar ve Çalışma Düzenegi

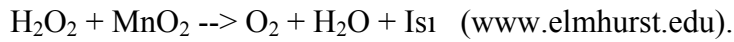
Kimyasal koagülasyon prosesi, Fenton ve Fenton-benzeri prosesleri Şekil 3.5'te gösterilen jar test düzenegi ile yapılmış olup, proseslerde izlenen yollar aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 3.5. Jar Testi Düzenegi

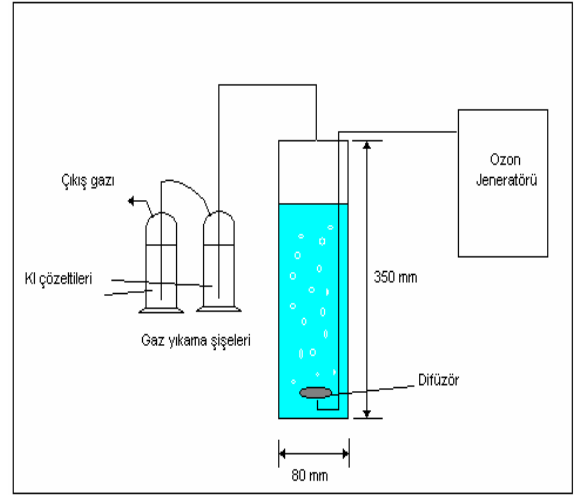
Koagülasyon prosesinde, koagülasyon için en uygun pH değerini belirlemek amacıyla 500'er ml'lik atıksu numunelerinin pH'ları, pH 3-12 arasına 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Her birinin içerisine sabit dozlarda FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> eklenmiştir. Atıksu numuneleri 100 dev/dk da 10 dakika hızlı, 40 dev/dk da 30 dakika yavaş karıştırıldıktan sonra 30 dakika çökelmeye bırakılmıştır. Yavaş karıştırma işlemi sırasında koagülasyona yardımcı olması açısından 2 mg/l anyonik polimer (%0.1'lik) eklenmiştir. 30 dakika çökelmeden sonra süpernetanttan 50 ml örnek alınarak KOI ve renk analizi yapılmıştır. KOI ve renkte en iyi giderim verimini veren pH değeri optimum pH değeri olarak belirlenmiştir. Optimum pH değeri belirlendikten sonra, optimum koagülant dozunun belirlenmesi amacıyla, belirlenen pH değerinde farklı dozlarda FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> atıksu içerisine eklenmiş ve yukarıda belirtilen deney prosedürü uygulanmıştır. KOI ve renkte en iyi giderim verimini veren koagülant dozu, optimum doz olarak seçilmiştir.

Fenton ve Fenton-benzeri prosesi Kuo'nun (1992) uyguladığı yöntemin bir modifikasyonu olup, literatürde belirtilen bilgiler ışığında bu proste en iyi giderim verimleri pH<4 civarında elde edildiğinden 500'er ml'lik atıksu numunelerinin pH'ı, 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH kullanılarak pH 3'e ayarlanmıştır. Numunelere Fenton prosesinde sabit konsantrasyonlarda FeSO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton-benzeri prosesinde ise sabit konsantrasyonlarda FeCl<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edildikten sonra atıksu içindeki FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub>'ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile olan reaksiyonunu hızlandırmak amacı ile numuneler jar test düzeneğinde 100 dev/dak da 2 dakika hızlı, 30 dev/dak da 20 dakika yavaş karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işleminden sonra numunelerin pH'ı %5'lik Kireç (CaOH<sub>2</sub>) kullanılarak nötrale edilerek pH 7,5-8 aralığına getirilmiştir. Daha sonra atıksu numuneleri katı maddelerin çökmesi için 2 saatlik bekleme bırakılmıştır. 2 saatlik bekleme sonucunda süpernetanttan 50 ml örnek alınarak içerisindeki fazla hidrojen peroksitin giderilmesi amacıyla MnO<sub>2</sub> ilave edilmiş ve 1 saat bekleme bırakılmıştır (Azbar ve ark. 2004, Arslan ve Balcıoğlu 1999). Bu süre sonunda atıksudaki kalıntı peroksitin KOI'ye girişim yapmaması için 20 mg/l'nin (Talınlı ve Anderson 1992) altına inip inmediği, peroksit kâğıdı ile kontrol edilmiştir.



Daha sonra numuneler 0,45µm gözenek çaplı filtre kâğıdından süzülerek KOI ve renk analizleri yapılmıştır. Optimum pH değeri belirlendikten sonra atıksu numuneleri içerisine sabit hidrojen peroksit konsantrasyonunda farklı dozlarda FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> ilave edilmiş ve yukarıda belirtilen prosedür uygulanmıştır. KOI ve renkte en iyi giderim verimlerinin elde edildiği dozlar optimum doz olarak seçilmiştir. Optimum koagülant dozlarında atıksuya farklı peroksit konsantrasyonu uygulanarak Fenton ve Fenton-benzeri prosesleri için en uygun hidrojen peroksit konsantrasyonu belirlenmiştir.

Ozonlama prosesinde Şekil 3.6'da gösterilen ozon jeneratörü ve ozonlama sistemi kullanılmış olup proste izlenen yöntem aşağıda belirtilmiştir.



**Şekil 3.6.** Ozon Jeneratörü ve Ozonlama Sistemi

Ozonlama prosesinde ilk önce prosesin optimum pH değeri belirlenmiştir. Optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla atıksu numunelerinin pH'ı 3 ila 11 arasına ayarlanmış ve atıksu içerisine 10 dakika süre ile sabit dozda ozon verilmiştir. 10 dakikalık ozonlama sonucunda KOI ve renkte en iyi giderim verimlerinin elde edildiği pH değeri optimum pH olarak belirlenmiştir. Optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum temas süresi ve bu temas süresi boyunca atıksu içerisine verilen ozon dozunu belirlemek amacıyla, atıksu numunelerinin pH'ı önceden belirlenen pH değerine ayarlanmış ve atıksu numuneleri yaklaşık olarak 90 dakika ozonlamaya tabi tutulmuştur. Her 10 dakikada bir alınan numuneler ile optimum temas süresi ve optimum ozon dozu belirlenmiştir.

Atıksu içerisine verilen ozonun ne kadarının atıksu içerisinde kaldığı, ne kadarının kullanılmadan havaya karıştığını belirlemek için ozonlama reaktörünün ozon çıkışı, içerisinde %2'lik KI içeren gaz yıkama şişelerine bağlanmıştır. Reaksiyon sırasında artan ozon, KI çözeltisi içerisinde tutulduğundan sodyum tiyosülfat ile yapılan titrasyon sonucunda kullanılan ozon dozunu tespit etmek mümkün olmuştur.



### **3.4. Metot**

Toplam sertlik, askıda katı madde, toplam çözünmüş katı madde, alkalinite, klorür ölçümleri Standart Metotlarda (1998) tanımlanan yöntemlere göre yapılmıştır. Renk ölçümleri spektrofotometrede Standart Metotlarda (1998) belirtilen 2120 C metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### **3.4.1. KOİ Ölçümleri**

KOI ölçümlerinde Standart Metotlarda (1998) tanımlanan Kapalı Reflux Metodu kullanılmıştır. Fenton ve Fenton-benzeri KOİ ölçümlerinde kalıntı hidrojen peroksitin KOİ ile girişim yapmasının engellenmesi için atıksu içerisine  $MnO_2$  ilave edilmiştir.

#### **3.4.2. Renk Ölçümü**

Renk ölçümünde Standart Metotlarda (1998) belirtilen Spektrofotometrik Yöntem (2120 C) kullanılmış olup, bu yöneme göre baskın dalga boyu belirlenmiştir.

Baskın dalga boyu belirlenirken, Tablo 3.2.'de gösterilen dalga boylarında transmittans (% geçirgenlik) taraması yapılmış olup bulunan x ve y değerlerine göre atıksuyun hangi dalga boyları arasında kaldığı Şekil 3.7.'teki grafikten belirlenmiştir.

**Tablo 3.2.** Maksimum Dalga Boyu Belirleme Tablosu (Standart Methods 1998).

		<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>2*</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>435,5 nm</b>	<b>489,5 nm</b>	<b>422,2 nm</b>
	<b>% T</b>			
<b>5*</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>461,2 nm</b>	<b>515,2 nm</b>	<b>432,0 nm</b>
	<b>% T</b>			
<b>8*</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>544,3 nm</b>	<b>529,8 nm</b>	<b>438,6 nm</b>
	<b>% T</b>			
<b>11*</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>564,1 nm</b>	<b>541,4 nm</b>	<b>444,4 nm</b>
	<b>% T</b>			
<b>14</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>577,4 nm</b>	<b>551,8 nm</b>	<b>450,1 nm</b>
	<b>% T</b>			
<b>17*</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>588,7 nm</b>	<b>561,9 nm</b>	<b>455,9 nm</b>
	<b>% T</b>			
<b>20*</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>599,6 nm</b>	<b>572,5 nm</b>	<b>462,0 nm</b>
	<b>% T</b>			
<b>23*</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>610,9 nm</b>	<b>584,8 nm</b>	<b>468,7 nm</b>
	<b>% T</b>			
<b>26*</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>624,2 nm</b>	<b>600,8 nm</b>	<b>477,7 nm</b>
	<b>% T</b>			
<b>29</b>	<b>Dalga Boyu</b>	<b>645,9 nm</b>	<b>627,3 nm</b>	<b>495,2</b>
	<b>% T</b>			
		<b><math>\Sigma X=</math></b>	<b><math>\Sigma Y=</math></b>	<b><math>\Sigma Z=</math></b>
		x 0,09806=	x 0,1000=	x 0,11814 =
<b>X+Y+Z</b>				
$x = \frac{X}{X + Y + Z}$				
$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$				
<b>Baskın Dalga Boyu</b>				
<b>Katsayılar</b>		0,09806	0,10000	0,11814

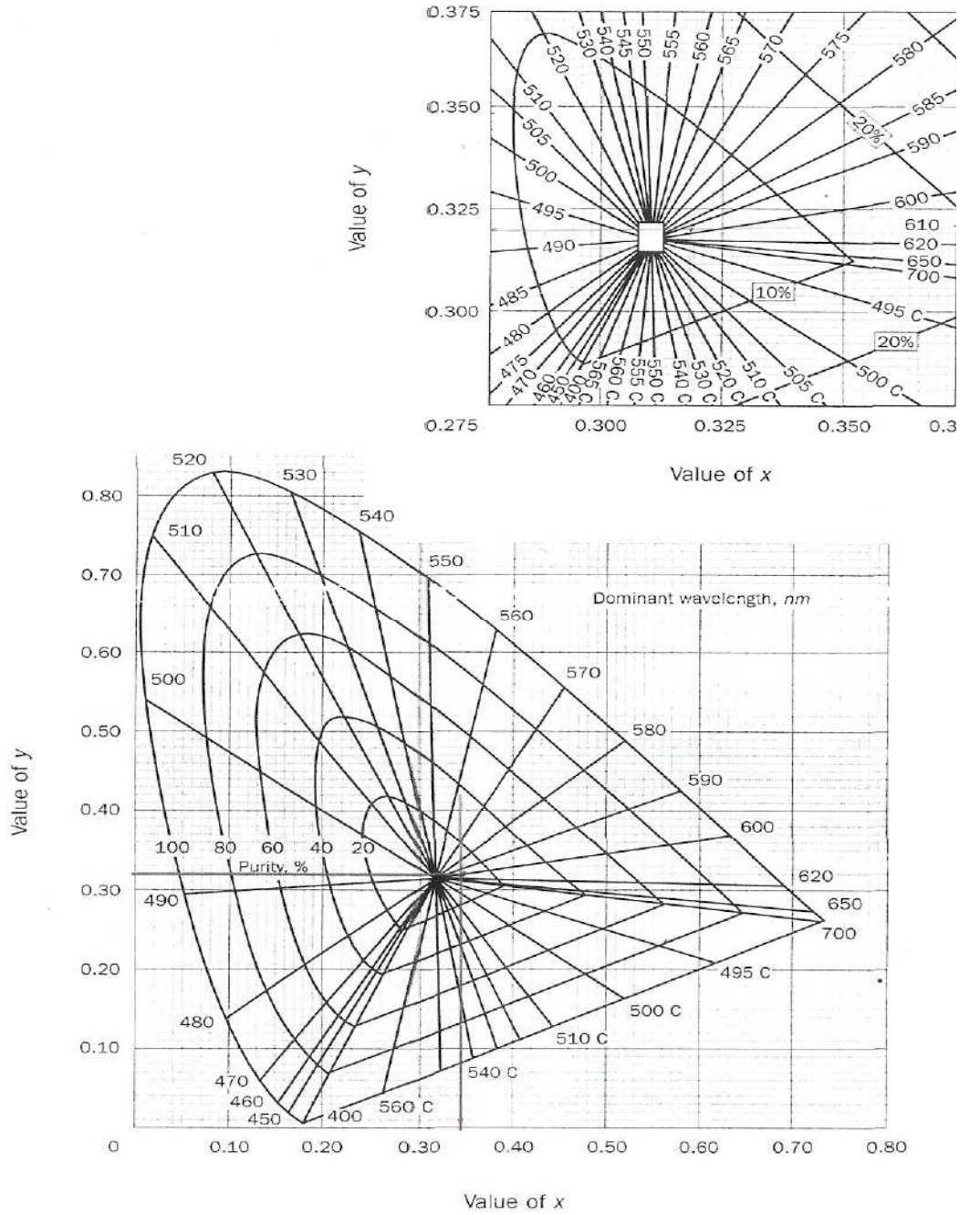


Figure 2120-2. Chromaticity diagrams

**Şekil 3.7.** x ve y Değerlerine Bağlı Olarak Baskın Dalga Boyları (Standart Methods 1998).

Dalga boylarına göre atıksu renkleri Tablo 3.3'te gösterilmektedir.

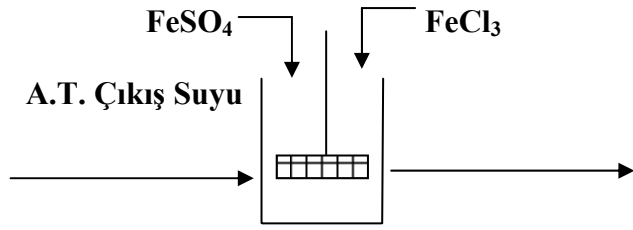
**Tablo 3.3.** Baskın Dalga Boylarına Göre Suyun Aldığı Renkler (Standart Methods 1998).

<b>Dalga Boyu Aralığı (nm)</b>	<b>Renk Yoğunluğu</b>
400-465	Mor
465-482	Mavi
482-497	Mavi-Yeşil
497-530	Yeşil
530-575	Yeşilimsi-Sarı
575-580	Sarı
580-587	Sarımsı Turuncu
587-598	Turuncu
598-620	Turuncu-Kırmızı
620-700	Kırmızı
400-530c*	Mavi-Pembe
530c-700*	Kırmızı-Pembe

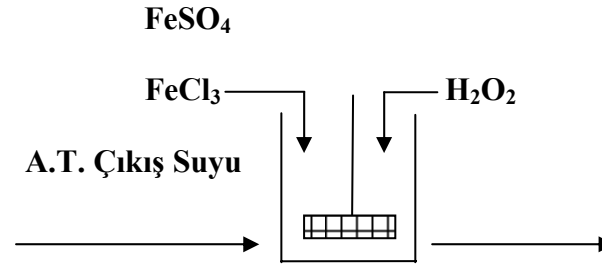
### 3.4.3. Arıtma Alternatifleri

Deneysel çalışmalarda 3 farklı arıtma alternatifi kullanılmıştır:

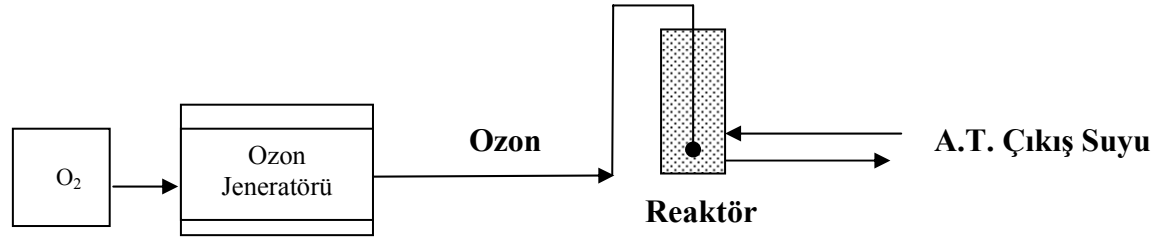
1. arıtma alternatifi demir tuzları ile koagülasyon ( $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{FeCl}_3$ ) prosesinden, 2. arıtma alternatifi Fenton ve Fenton-benzeri prosesinden, 3. arıtma alternatifi ise ozonlama sisteminden oluşmaktadır. Arıtma alternatifleri giderim verimliliği ve maliyet yönünden karşılaştırılmıştır. Arıtma alternatifleri Şekil 3.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. (a) 1.Aritma Alternatifi



Şekil 3.8. (b) 2.Aritma Alternatifi



Şekil 3.8.(c) 3. Aritma Alternatifi

Şekil 3.8. Aritma Alternatifleri

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Koagülasyon Deneyleri

Koagülasyon deneylerinde optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum koagülant dozunun bulunmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

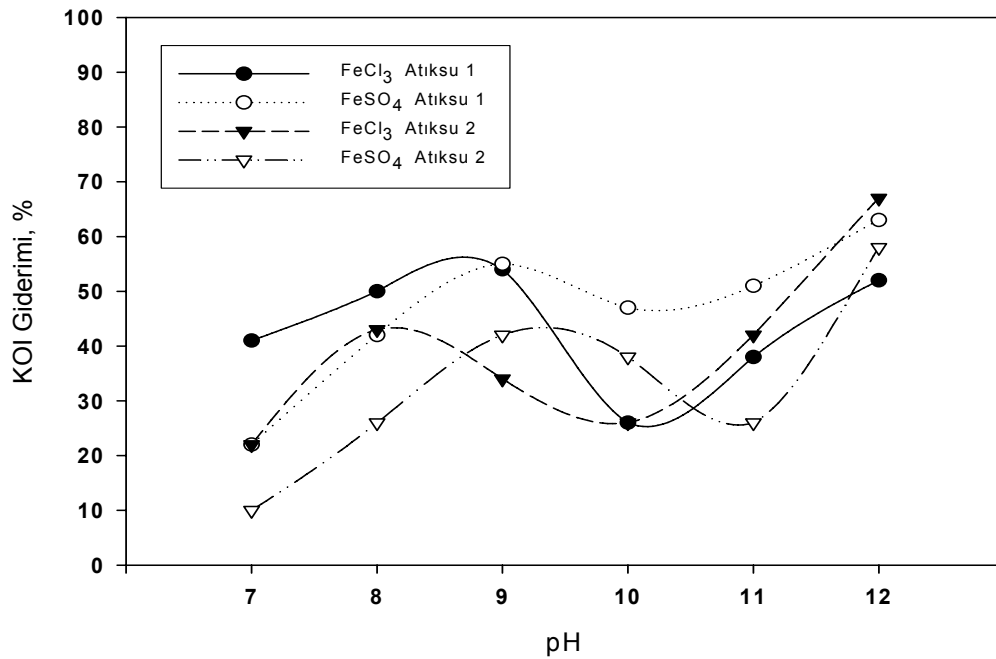
#### 4.1.1. Koagülasyon Prosesinde Optimum pH Seçimi

Demir iyonları  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{FeCl}_3$  şeklinde koagülasyon işlemini gerçekleştirmektedirler. Demir sülfat halinde genelde  $\text{pH} > 8,5$  olduğunda,  $\text{FeCl}_3$  halinde  $\text{pH} 3,5-6,5$  arasında yâda  $\text{pH} > 8,5$  olduğunda etkili olmaktadır (Kang ve ark. 2002). Farklı koagülantların avantaj ve dezavantajları Tablo 4.1.'de gösterilmektedir.

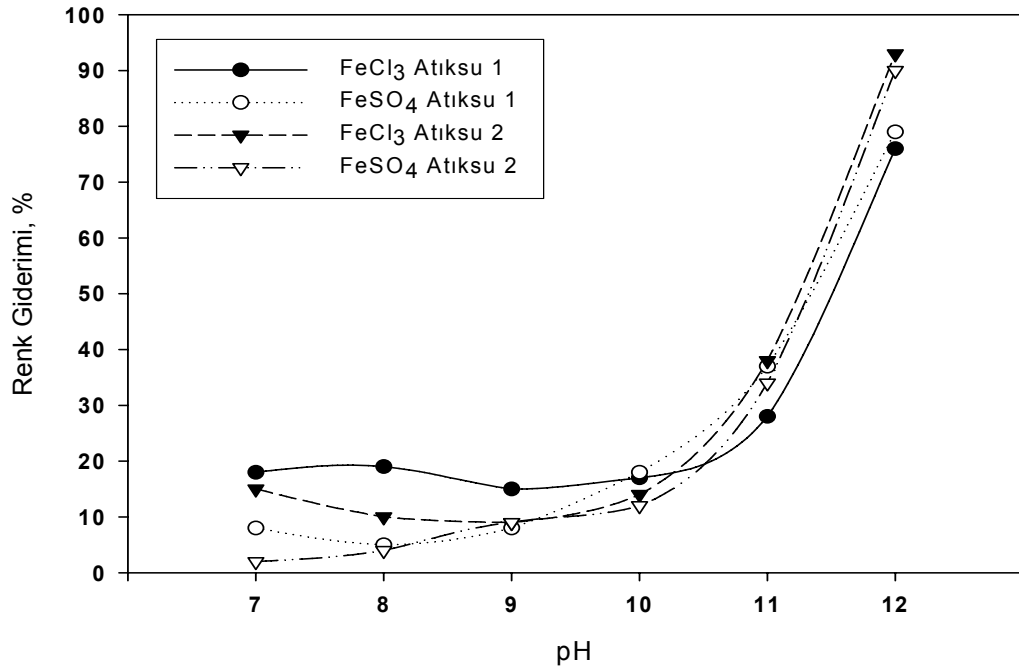
**Tablo 4.1.** Farklı Koagülantların Avantaj ve Dezavantajları

Adı	Avantaj	Dezavantajları
Alüminyum Sülfat (Alum) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Temini ve uygulaması kolay, en çok kullanılan koagülant kireçten daha az çamur üretir, etkili olduğu pH aralığı 6.5-7.5	Suya ilave çözülmüş katı bırakır belli pH değerlerinde etkilidir.
Sodyum Alüminat $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	Sert sular için oldukça etkilidir. Genellikle düşük dozlarda kullanılır.	Genellikle alumla birlikte kullanılır. Yüksek maliyet, yumuşak sular için uygun değildir.
Polialüminyum Klorür (PAC) $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{20}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Cl}_{15}$	Bazı uygulamalarda flok yoğunluğu alumina nazaran daha yoğundur ve alumina nazaran çabuk çöker.	Sık kullanılmaz ve kullanımı ile ilgili geniş bilgi yoktur.
Demir (III) Sülfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	pH 4–6 ve 8,8– 9,2 arasında etkilidir.	İlave alkalinite ve çözülmüş katı madde
Demir Klorür $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	pH 4 ve 11 arasında etkilidir.	Alumun iki katı alkalinite oluşturur, ilave çözülmüş katı oluşumu
Demir (II) Sülfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Kireç kadar pH'a hassas değildir.	Alkalinite ve çözülmüş katı oluşumu
Kireç $\text{Ca}(\text{OH})_2$	En çok kullanılan koagülanttır. İlave tuz oluşturmaz.	Çok farklı pH'larda çalışır çok miktarda çamur oluşur, düşük kaliteli su elde edilir.

Koagülasyon prosesinde iki farklı demir tuzunun kullanılmasının nedeni hangi demir tuzunun daha iyi giderim verimi verdiğini bulmaya yöneliktir. Optimum pH değerinin bulunması amacıyla ham atıksu numunelerinin pH değeri 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH kullanılarak pH 7-12 arasına ayarlanmıştır. Daha sonra, Atıksu 1 içerisine FeSO<sub>4</sub>=400 mg/l ve FeCl<sub>3</sub>=400 mg/l, Atıksu 2 içerisine FeSO<sub>4</sub>=200 mg/l ve FeCl<sub>3</sub>=200 mg/l sabit dozda ilave edilmiştir. Daha sonra atıksu numuneleri 100 dev/dk da 10 dakika hızlı, 40 dev/dk da 30 dakika yavaş karıştırıldıktan sonra 30 dakika çökelmeye bırakılmıştır. Yavaş karıştırma işlemi sırasında koagülasyona yardımcı olması açısından 2 mg/l anyonik polimer (%0.1'lik) eklenmiştir. 30 dakika çökmeden sonra üst süpernatanttan 50 ml örnek alınarak KOI ve renk analizi yapılır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1.** Farklı pH değerlerinde sabit FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> dozlarında KOI giderim verimleri (Atıksu 1 için FeSO<sub>4</sub>=400 mg/l ve FeCl<sub>3</sub>=400 mg/l, Atıksu 2 için FeSO<sub>4</sub>=200 mg/l ve FeCl<sub>3</sub>=200 mg/l).



**Şekil 4.2.** Farklı pH değerlerinde sabit FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> dozlarında renk giderim verimleri (Atıksu 1 için FeSO<sub>4</sub>=400 mg/l ve FeCl<sub>3</sub>=400 mg/l, Atıksu 2 için FeSO<sub>4</sub>=200 mg/l ve FeCl<sub>3</sub>=200 mg/l).

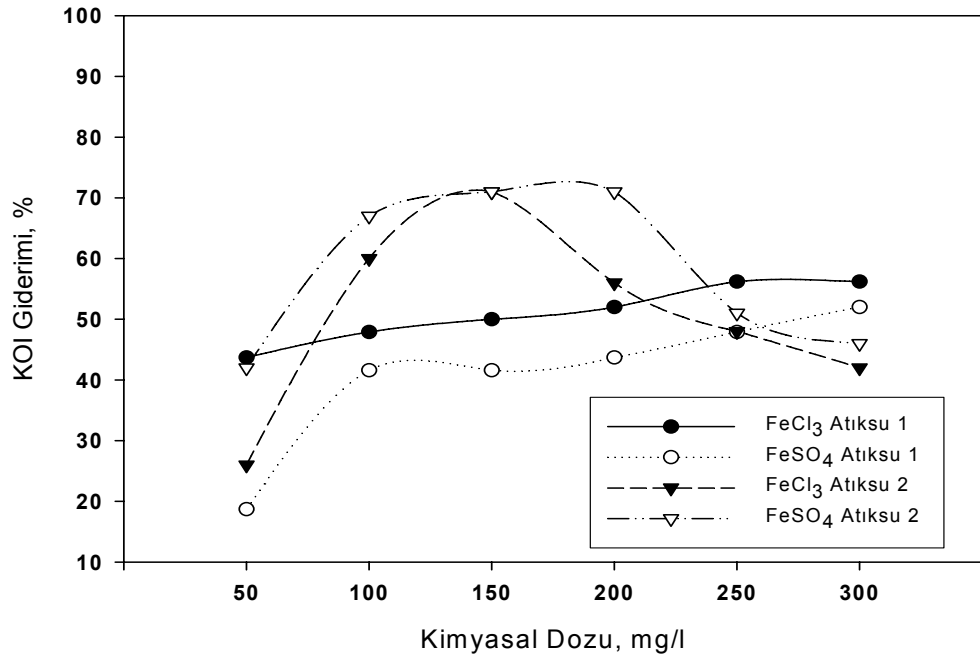
Şekil 4.1 ve 4.2'den görülmektedir ki sabit FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> dozlarında her iki atıksu numunesi için en yüksek KOI ve renk giderim verimlerine pH=12'de ulaşılmaktadır. pH=12'de KOI ve renk giderim verimleri koagülant olarak FeSO<sub>4</sub> kullanıldığı zaman 1. ve 2. atıksu numuneleri için sırasıyla, %63 ve %58, %79 ve %90'dır. Koagülant olarak FeCl<sub>3</sub> kullanıldığında KOI ve renk giderim verimleri 1. ve 2. atıksu numuneleri için ise sırasıyla %52 ve %67, %76 ve %93'tür. pH =12 değerinde elde edilen giderim verimleri oldukça yüksek verimlerdir. Bu nedenle, optimum pH değeri olarak pH=12 belirlenmiştir.

#### 4.1.2. Koagülasyon Prosesinde Optimum FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> Dozunun Belirlenmesi

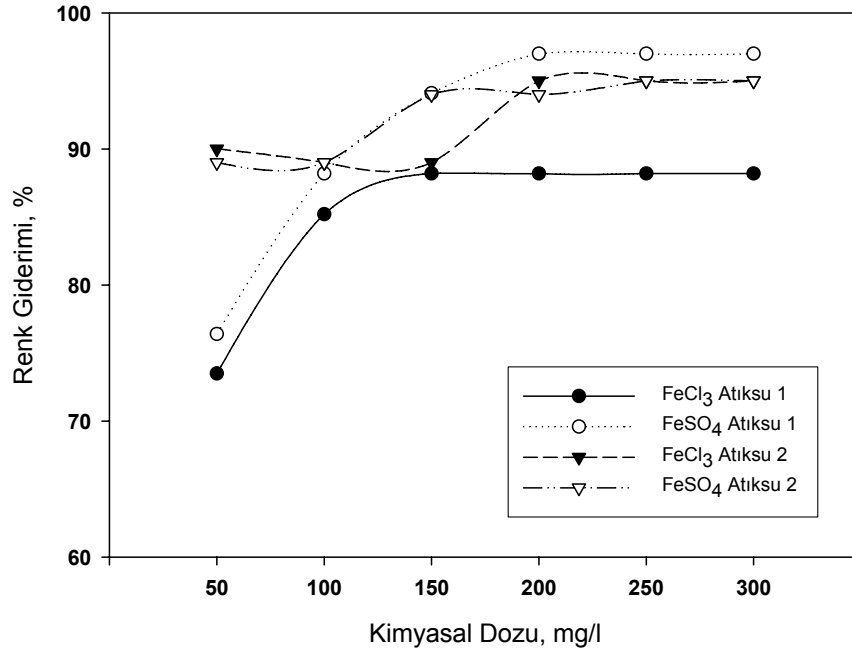
Optimum pH değeri 12 olarak belirlendikten sonra atıksuda en yüksek KOI ve renk giderim verimini veren optimum demir tuzu dozunun tayini yapılmıştır. Bu amaçla



atıksu numunelerinin hepsinin pH değeri optimum pH olarak belirlenen 12'ye ayarlanmış ve atıksu numunelerinin içerisine 50-300 mg/l arasında değişen dozlarda  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{FeCl}_3$  ilave edilmiştir. Bu dozlar literatürde yapılan benzer çalışmalar baz alınarak belirlenmiştir (Azbar ve ark. 2004, Solmaz ve ark. 2006). Deneysel çalışmalar  $20^\circ\text{C}$  oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. KOI ve renk gideriminde 1. ve 2. atıksu numuneleri için elde edilen verimler Şekil 4.3. ve Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Farklı  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{FeCl}_3$  dozlarında KOI giderim verimleri (pH=12, t=20°C).



**Şekil 4.4.** Farklı FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> dozlarında renk giderim verimleri (pH=12, t=20°C).

Şekil 4.3 ve 4.4'ten görüldüğü gibi iki farklı demir tuzu ile yapılan koagülasyon sonucunda elde edilen giderim verimleri renk parametresi yönünden değerlendirildiğinde Atıksu 1 için FeSO<sub>4</sub> %97, FeCl<sub>3</sub> %88, Atıksu 2 için FeSO<sub>4</sub> %94, FeCl<sub>3</sub> %89'luk bir giderim verimi vermektedir. İki farklı koagülantla elde edilen giderim verimleri birbirine oldukça yakın sonuçlar vermiştir.

Atıksu 1 için koagülant olarak FeSO<sub>4</sub> kullanıldığında 250 mg/l dozunda %48 KOI ve %97 renk giderimi elde edilmiş olup, koagülant olarak FeCl<sub>3</sub> kullanıldığında 250 mg/l dozunda KOI'de %56, renkte %88'lik bir giderim verimi elde edilmektedir.

Atıksu 2 için koagülant olarak FeSO<sub>4</sub> kullanıldığında 150 mg/l dozunda %71 KOI, % 94 renk giderimi elde edilmiş olup, koagülant olarak FeCl<sub>3</sub> kullanıldığında 150 mg/l dozunda KOI'de %71, renkte %89'luk bir giderim verimi elde edilmektedir.

Optimum dozlar Atıksu 1 için pH=12, FeSO<sub>4</sub>=250 mg/l, FeCl<sub>3</sub>=250 mg/l, Atıksu 2 için pH=12, FeSO<sub>4</sub>=150 mg/l, FeCl<sub>3</sub>=150 mg/l olarak tespit edilmiştir. KOI gideriminde iki atıksu numunesi arasında fark olmasının sebebi 1. endüstriye ait atıksuyun içinde reaktif, dispers vb. boyaların karışım halde bulunması ve daha kompleks bir yapıya sahip olması, 2. atıksu numunesinin içinde ise sadece reaktif boyaların bulunmasıdır.

Solmaz ve ark. (2004), büyük çoğunluğunu tekstil fabrikalarının oluşturduğu bir Organize Sanayi atıksuyunda yaptıkları çalışmada optimum koagülant dozlarını  $\text{FeCl}_3$  için 1500 mg/l,  $\text{Fe}_2(\text{SO})_4$  için 750 mg/l ve  $\text{Al}_2(\text{SO})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  için 500 mg/l olarak bulmuşlardır. Bu dozajlarda elde edilen KOI giderim verimleri sırasıyla %56, %42 ve %54'tür.

Çiner ve ark. (2004) tekstil atıksularının arıtılabilirliği üzerinde çalışmış ve optimum koagülant dozlarını 400 mg/l  $\text{FeCl}_3$ , 400 mg/l  $\text{Fe}_2(\text{SO})_4$  ve 400 mg/l  $\text{Al}_2(\text{SO})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  olarak bulmuşlardır. Bu dozlarda elde edilen KOI giderim verimleri %87, %75 ve %62'dir.

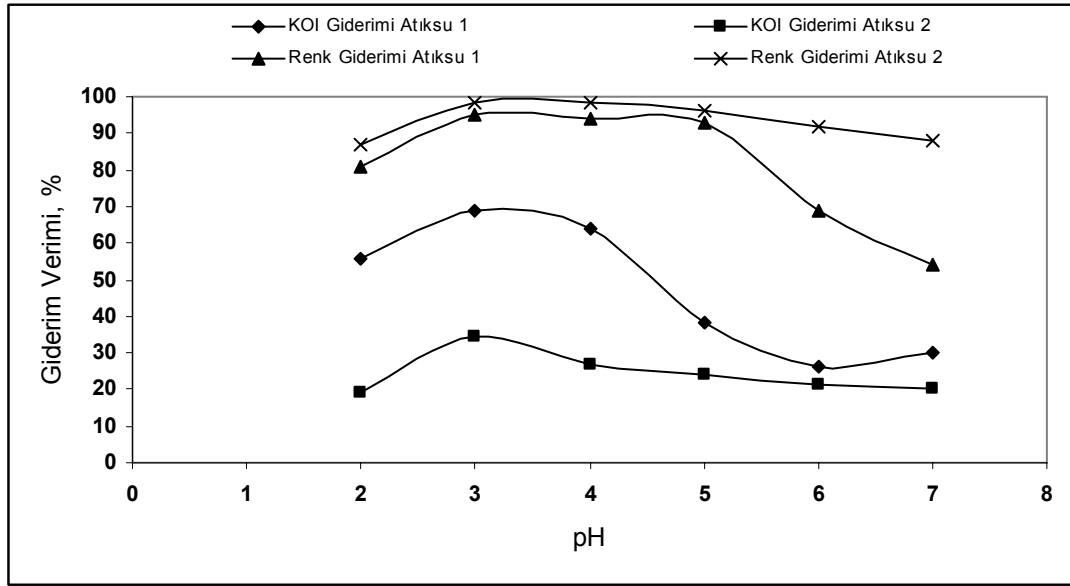
Azbar ve ark. (2004),  $\text{Al}_2(\text{SO})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{FeCl}_3$  koagülantlarını asetat boyama yapan bir tekstil endüstrisi atıksuyuna uygulamışlar ve her bir koagülant için optimum pH değerlerini şu şekilde bulmuşlardır:  $\text{Al}_2(\text{SO})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  için pH 8,  $\text{FeCl}_3$  için pH 9,  $\text{FeSO}_4$  için pH 8,5.  $\text{FeSO}_4$  KOI ve renk gideriminde en iyi sonuçları vermiş olup optimum doz olarak  $\text{FeSO}_4=350$  mg/l belirlenmiştir. Bu dozda elde edilen KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %60 ve %49'dur.

Solmaz ve ark (2006), tekstil atıksuyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada koagülasyon prosesi için optimum şartları pH 12, 450 mg/l  $\text{FeSO}_4$  ve 350 mg/l  $\text{FeCl}_3$  olarak bulmuşlardır. Bu dozajlarda elde edilen KOI ve renk giderim verimleri  $\text{FeSO}_4$  için %62 ve %99,  $\text{FeCl}_3$  için %64 ve %91'dir.

## **4.2. Fenton ve Fenton-benzeri Prosesi Deneyleri**

### **4.2.1. Fenton Prosesinde Optimum pH Seçimi**

Kirlenici maddelerin ayrışımında sistem pH'ının önemli etkisi olduğu belirtilmektedir (Sedlak ve Andren 1991, Lin ve Lo 1997, Kang ve Hwang 2000, Nesheiwat ve Swanson 2000, Benitez ve ark. 2001a).Yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir (Venkatadri ve Peters 1993, Tang ve Huang 1996, Kwon ve ark. 1999, Benitez ve ark. 2001a). Çalışma kapsamında uygulanan Fenton prosesinde farklı pH değerlerinde elde edilen KOI ve renk giderim verimleri Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



**Şekil 4.5.** Fenton prosesinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 1 için  $\text{FeSO}_4=200$  mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2=200$  mg/l, Atıksu 2 için  $\text{FeSO}_4=150$  mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2=150$  mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma,  $t=20^\circ\text{C}$ ).

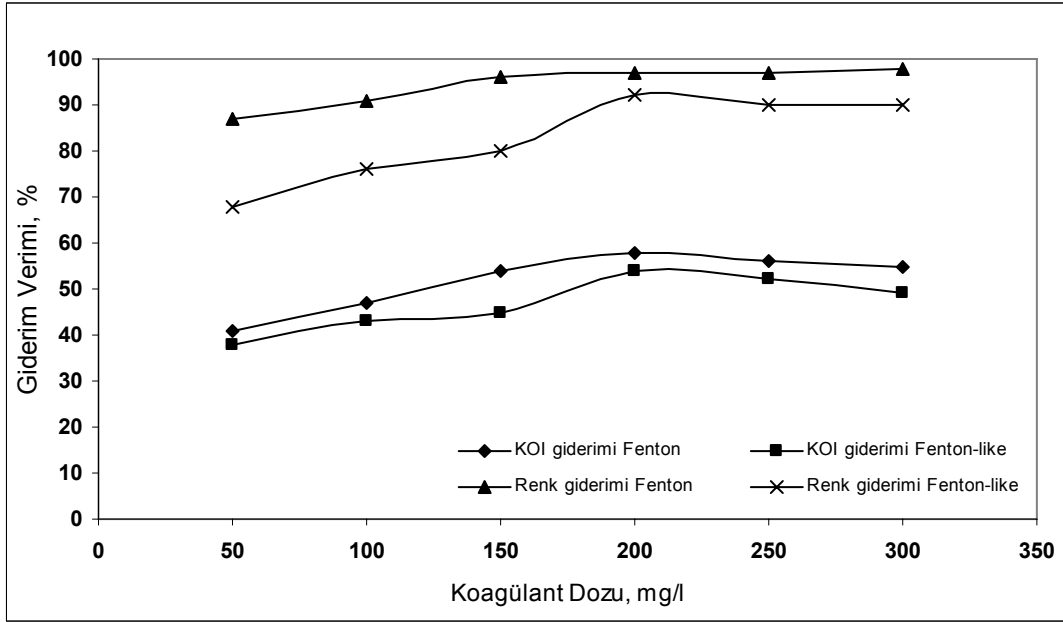
Şekil 4.5 incelendiğinde Fenton prosesinde her iki atıksu numunesi için optimum giderim verimlerine pH 3'te ulaşıldığı açıkça görülmektedir. pH 3'te elde edilen KOI ve renk giderim verimleri Atıksu 1 ve Atıksu 2 için sırasıyla %69 ve %95, %34 ve %98'dir.

#### 4.2.2. Fenton ve Fenton-benzeri Proseslerinde Uygun $\text{FeSO}_4$ ve Uygun $\text{FeCl}_3$ Dozunun Seçimi

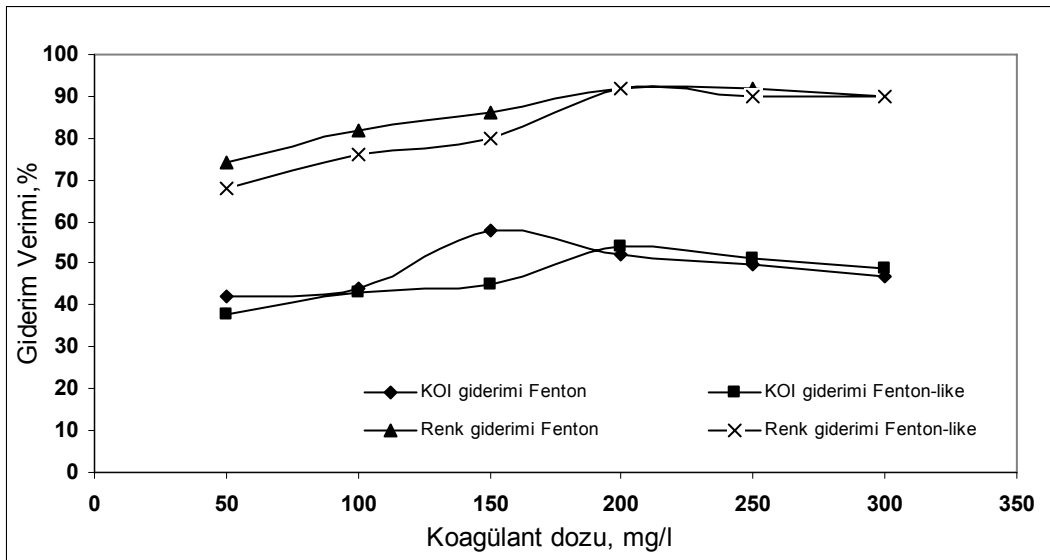
Genelde bozulma hızı demir iyonu konsantrasyonunun artması ile artar (Kwon ve ark. 1999, Lin ve Lo 1997, Benitez ve ark. 2001a). Demir iyonu konsantrasyonunda meydana gelen aşırı miktardaki artış TDS miktarında artışa sebep olacaktır ve bu artış istenmeyen bir durumdur. Bu bakımdan laboratuvar ölçekli yapılan çalışmalarda optimum demir iyonu konsantrasyonunun bulunması oldukça önemlidir.

Optimum pH değeri 3 olarak belirlendikten sonra sabit pH ve peroksit konsantrasyonunda, farklı demir tuzu dozajlarında Fenton ve Fenton-benzeri

proseslerinde elde edilen KOI ve renk giderim verimleri Şekil 4.6 ve 4.7'de gösterilmektedir.



**Şekil 4.6.** Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=200 mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma, t=20°C).



**Şekil 4.7.** Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=150 mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma, t=20°C).

Şekil 4.6 ve 4.7.'den de görüldüğü gibi her iki atıksu numunesi için elde edilen giderim verimleri birbirine oldukça yakındır.

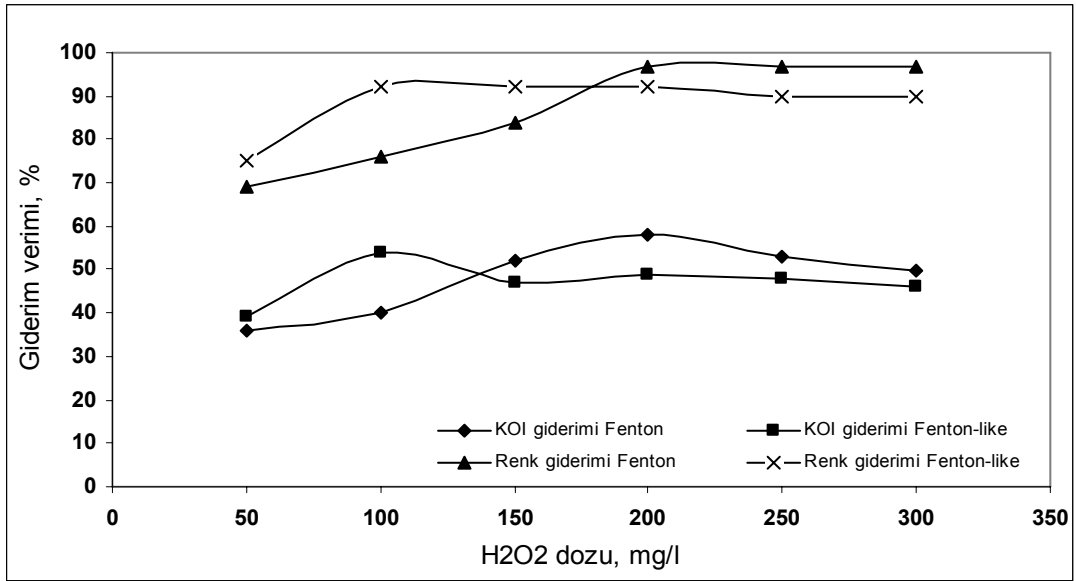
Atıksu 1 için Fenton prosesinde  $\text{FeSO}_4=200$  mg/l dozunda KOI ve renk parametreleri için giderim verimleri sırasıyla %58 ve %98, Fenton-benzeri prosesinde  $\text{FeCl}_3=200$  mg/l dozunda ise bu değerler %54 ve %92'dir.

Atıksu 2 için Fenton prosesinde %58 KOI ve %86 renk giderimine  $\text{FeSO}_4=150$  mg/l dozunda, Fenton-benzeri prosesinde %54 KOI ve %92 renk giderimine  $\text{FeCl}_3=200$  mg/l dozunda ulaşılmaktadır.

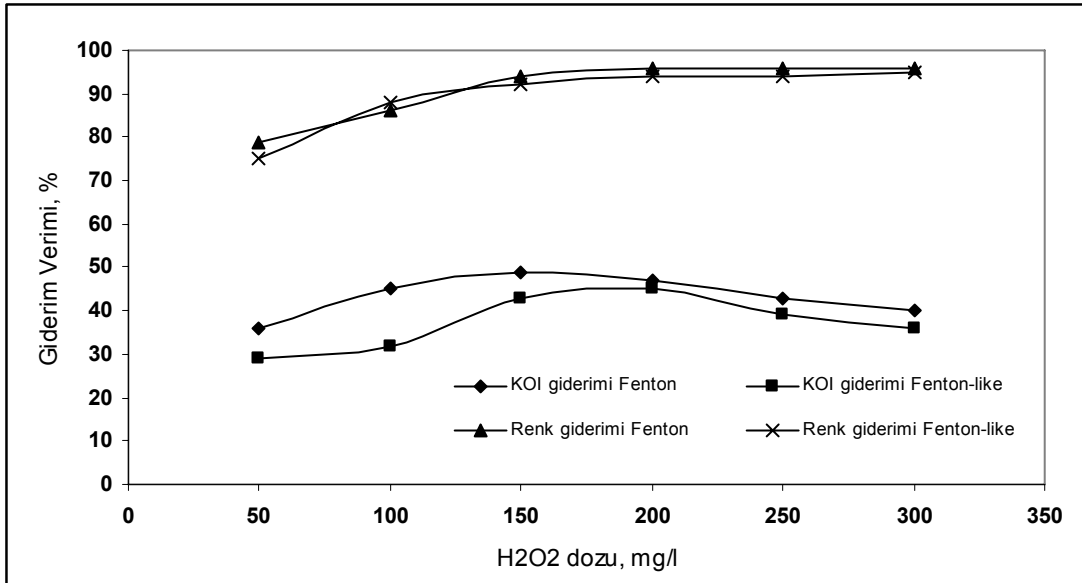
#### **4.2.3. Fenton ve Fenton-benzeri Proseslerinde Uygun $\text{H}_2\text{O}_2$ Dozunun Seçimi**

Ayrışma prosesinin veriminin belirlenmesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun önemi oldukça büyüktür. Genellikle gözlemlenmiştir ki, kirletici maddelerin ayrışma yüzdesi hidrojen peroksit konsantrasyonunun artması ile birlikte artmaktadır (Lin ve Peng 1995, Lin ve Lo 1997, Kwon ve ark. 1999, Lin ve ark. 1999, Kang ve Hwang 2000, Rivas ve ark. 2001). Fakat bunun yanı sıra işletme dozajının seçilmesi oldukça önemlidir. Hidrojen peroksit birçok mikroorganizma için zararlı etki göstermekte ve biyolojik aktiviteyi engellemektedir (Ito ve ark. 1998). Bu yüzden Fenton prosesi biyolojik arıtmanın önünde bir ön arıtma olarak düşünülebilir.

Her iki atıksu numunesinde optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozunun belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



**Şekil 4.8.** Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 1 için  $\text{FeSO}_4=200$  mg/l,  $\text{FeCl}_3=200$  mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma,  $t=20^\circ\text{C}$ ).



**Şekil 4.9.** Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri (Atıksu 2 için  $\text{FeSO}_4=150$  mg/l  $\text{FeCl}_3=200$  mg/l, 100 dev/dak da 2 dak hızlı, 30 dev/dak da 20 dak yavaş karıştırma,  $t=20^\circ\text{C}$ ).

Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'dan görüleceği üzere Atıksu 1'de uygulanan Fenton prosesinde  $\text{H}_2\text{O}_2$  için optimum doz 200 mg/l, Fenton-benzeri prosesinde ise 100 mg/l olarak bulunmuştur. Fenton prosesinde elde edilen KOI ve renk giderim verimleri

sırasıyla %58 ve %97 iken, Fenton-benzeri prosesinde giderim verimleri KOI ve renk için sırasıyla %54 ve %92'dir.

Atıksu 2'de uygulanan Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde optimum  $H_2O_2$  dozları sırasıyla 150 ve 200 mg/l'dir. Bu dozlarda elde edilen KOI ve renk giderim verimleri ise sırasıyla Fenton prosesinde %49 ve %94, Fenton-benzeri prosesinde %45 ve %94 olarak tespit edilmiştir.

Kuo (1992) dispers, sentetik, reaktif ve bazik olmak üzere 5 ayrı boya ile hazırlanan atıksu üzerinde Fenton uygulamış ve 0,33 g/L reaktif boya renginin giderilebilmesi için optimum koşulları 1167 mg/L  $H_2O_2$  ve 500 mg/L  $FeSO_4$  ve  $pH < 3,5$  olarak bulmuştur. Lin ve Lo (1997) Fenton prosesini 0,2 g/L olarak hazırlanan polivinil alkol (PVA) ve direkt boya yada polivinil alkol reaktif boya sentetik tekstil numunesine uygulamışlar, iki basamaklı Fenton prosesinin tek basamaklı Fenton prosesine oranla KOI ve renk gideriminde daha başarılı olduğunu görmüşlerdir. Kang ve Chang (1997) gerçek ve sentetik tekstil atıksuyu üzerinde Fenton prosesinin verimliliğini araştırmışlar ve optimum pH aralığını 3-5 olarak bulmuşlardır. Aynı araştırmacılar hidrojen peroksit ilave etmeden  $pH=8$ 'de 100 mg/L  $FeSO_4$  ilavesi ile %83'lük KOI giderimi gerçekleştirmişler ve 100 mg/L  $H_2O_2$  ilavesi ile  $pH=4$ 'te KOI giderimi %96'ya yükseltmişlerdir. Meriç ve ark. (2004) Reaktif Black 5 üzerinde yaptıkları çalışmada  $pH=3$ 'te  $FeSO_4/H_2O_2=0,055$ 'te %70,6 KOI ve  $>99$  renk giderimi elde etmişlerdir. Azbar ve ark. (2004) polyester asetat boyama tekstil atıksuyu ile yaptıkları çalışmada Fenton prosesi için optimum şartları  $pH=5$ ,  $C_{H_2O_2}=300$  mg/L ve  $C_{FeSO_4}=500$  mg/L olarak bulmuştur. Optimum değerlerde KOI giderimi %96, renk giderimi ise %94 olarak elde edilmiştir. Arslan-Alaton ve Teksoy (2005) asit boya banyolarında  $Fe^{+2}=20$  mM ve  $H_2O_2=30$  mM konsantrasyonunda  $pH=3$ 'te %30 KOI ve %93 renk giderimi elde etmişlerdir.

### 4.3. Ozonlama Deneyleri

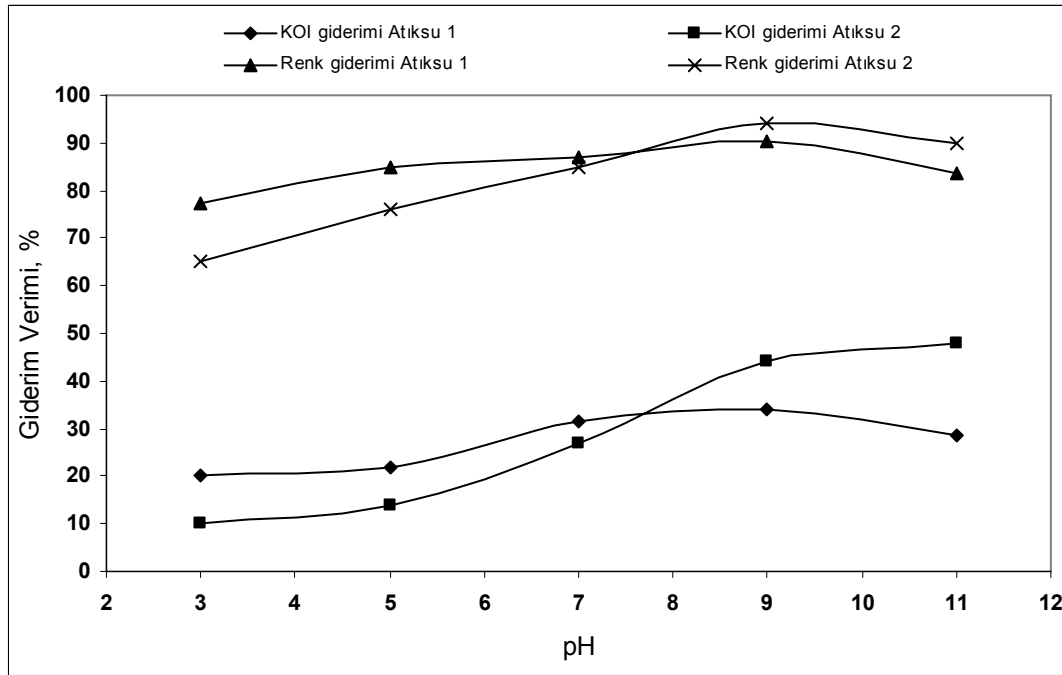
Ozonlama deneyleri gerçekleştirilirken önce optimum giderim verimlerinin elde edildiği pH değeri belirlenmiş daha sonra belirlenen pH değerinde optimum temas süresinin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.



### 4.3.1. Ozonlama Prosesinde Uygun pH Seçimi

Ozonlama prosesinde uygun pH değerinin seçilmesi oldukça önemlidir. Genellikle yüksek pH değerleri gerekmektedir (Beltran 1992, 1994). Alkali pH değerlerinde ozonlamanın çeşitli avantajları vardır (Shu ve ark. 1994, El-Dein ve ark. 2001, Arslan ve ark 2002, Neamtu ve ark. 2002). Alkali pH değerlerinde ozon hızla serbest radikallerine dönüşür ve kontrol edilebilen oranda boya molekülleri ile reaksiyona girer (Rice ve Browning 1981, Huang ve Shu 1995).

Bu çalışmada atıksu numunelerinin pH değeri 3-12 aralığında seçilmiş ve 23 mg O<sub>3</sub>/dak ozon dozunda 10 dakika süre ile atıksu numuneleri ozonlama işlemine tabi tutulmuştur. Ozonlama çalışmalarında KOI ve renkte maksimum giderim verimini veren pH değeri Şekil 4.10' da gösterilmektedir.



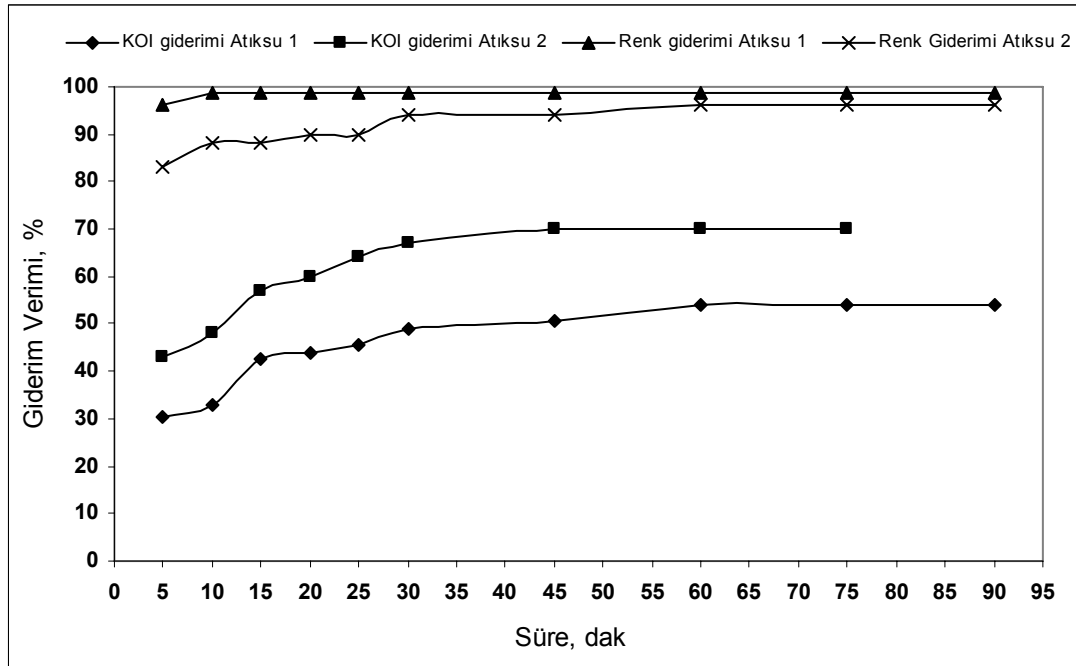
**Şekil 4.10.** Ozonlama prosesinde farklı pH değerlerinde KOI ve renk giderim verimleri ( $C_{O_3}=23$  mg O<sub>3</sub>/dak,  $t=20^\circ\text{C}$ ).

Şekil 4.10'dan da görüleceği üzere her iki atıksu numunesi için KOI ve renkte en iyi giderim verimlerine alkali pH değerinde ulaşılmaktadır. Atıksu 1 için pH 9'da KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %34 ve %90, Atıksu 2 için pH 9'da KOI ve renk

giderim verimleri %44 ve %94'tür. 10 dakikalık ozonlama sonunda mevcut KOI'nin %30'dan fazlası, mevcut renginse %90'luk kısmının gittiği görülmektedir. Optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum temas süresinin tespitine geçilmiştir.

#### 4.3.2. Ozonlama Deneylerinde Uygun Temas Süresi Seçimi

Uygun temas süresi seçilirken 23 mg O<sub>3</sub>/dak sabit ozon dozunda, 90 dakika süre ile ozonlama yapılmış, her 5 dakikada bir alınan numuneler ile KOI ve renkte meydana gelen değişim incelenmiştir. Çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Ozonlama prosesinde farklı temas sürelerinde KOI ve renk giderim verimleri (C<sub>O<sub>3</sub></sub>=23 mg O<sub>3</sub>/dak, t=20°C).

Şekil 4.11 incelendiğinde ozonlama çalışmalarının ilk 15 dakikalık süresi içerisinde KOI ve renkte meydana gelen giderim oldukça hızlı olup 15 dakikadan sonra giderim verimi yavaşlamakta ve ilk yarım saatten sonra neredeyse sabit kalmaktadır. Bunun nedeni suyun ozona doyması ve çözebileceği oranda ozonu çözmesidir. 15 dakikalık ozonlama sonucunda Atıksu 1 ve 2 için KOI ve renkte elde edilen giderim verimleri sırasıyla %42 ve %98, %43 ve %98'dir.

Ozonlama çalışmalarında optimum dozlar pH 9, temas süresi 15 dakika olarak bulunmuştur. 15 dakikadan sonra atıksu içerisine verilen ozonun, atıksuyun çözebileceğinden çok daha fazla ozonu çözmüş olmasından dolayı KOI ve renk giderimine fazla bir etki yapmamaktadır.

Baban ve ark.(2003) yünlü tekstil endüstrisi atıksularını ozonlama işlemine tabi tutmuşlar. 18.5 mg/l ozon dozunda 30 dakikalık ozonlama işleminde ham atıksu KOI'sinde %20, biyolojik olarak arıtılmış atıksu KOI'sinde ise %30 giderim verimi elde etmişlerdir. Arslan ve Balcıoğlu (2000) Procion Yellow HE4R ve Reactive Black B üzerinde yaptıkları çalışmada ozon dozunu 3,51 gm/h olarak bulmuşlardır. Neamtu ve ark. (2004) disperse red 354 azo boyarmadde üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada pH= 4.7'de 8,2 mg/l ozon dozunda 30 dakikalık ozonlama sonucunda renkte %29,3, KOI'de %14'lük giderim verimi elde etmişlerdir. Azbar ve arkadaşları polyester asetat boyama tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde gerçekleştirdikleri ozonlama çalışmasında optimum değerleri pH 9 ve ozon dozu olarak 2 g/h belirlemişlerdir. Bu değerlerde elde edilen KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla % 92 ve %90 olarak elde edilmiştir. Solmaz ve ark. (2006) tekstil atıksuyu ile yaptıkları çalışmada 360 mg/l ozon dozunda %43 KOI ve %97 renk giderim verimi elde etmişlerdir.

İki farklı atıksu ile gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen giderim verimleri ve kullanılan kimyasal madde miktarları Tablo 4.2'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.2. Kullanılan Kimyasal Madde Miktarları ve Elde Edilen Giderim Verimleri**

Proses	Optimum dozlar, mg/l										Giderim (%)			
	Atıksu 1					Atıksu 2					KOI		Renk	
	pH	FeSO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	pH	FeSO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	Atıksu1	Atıksu2	Atıksu1	Atıksu2
<b>Kimyasal Koagülasyon</b>	12	250	-	-	-	12	150	-	-	-	48	71	97	89
<b>Fenton Prosesi</b>	3	200	-	200	-	3	150	-	150	-	58	49	97	94
<b>Fenton-benzeri Prosesi</b>	3	-	200	100	-	3	-	200	200	-	54	45	92	94
<b>Ozonlama</b>	9	-	-	-	345	9	-	-	-	345	34	44	90	94

#### 4.4. Birim Atıksu Maliyeti

İşletme maliyetleri her 3 arıtma alternatifi için gerçekleştirilmiş ve hesaplamaları sonucunda elde edilen maliyet değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Birim atıksu maliyeti ( $m^3$ ) hesaplanırken, işletme masrafları (kimyasal madde ve elektrik sarfiyatı) dikkate alınarak bir maliyet profili çıkarılmaya çalışılmıştır. Maliyet profiline laboratuvar masrafları ve çamur bertaraf maliyeti dâhil değildir. Önerilen arıtma alternatifleri kıyaslandığında, kirletici parametre giderimi ve maliyet bakımından Fenton prosesinin diğer arıtma alternatiflerine göre tekstil endüstrisi atıksularından KOI ve renk parametrelerinin gideriminde daha uygun olduğu bulunmuştur.

**Tablo 4.3.** Çalışılan Proseslerin İşletme Maliyetleri\*

Kimyasallar	Birim	Maliyet (\$)	Proses	Arıtma Maliyeti (\$/m <sup>3</sup> )	
				Atıksu 1	Atıksu 2
<b>FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>	kg	0,35	FeSO <sub>4</sub> ile koagülasyon	0,18	0,20
<b>FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	kg	0,43	FeCl <sub>3</sub> ile koagülasyon	0,16	0,19
<b>Ozon</b>	\$ /kg	2,42	Ozonlama	4,21	4,94
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	kg	0,51	Fenton	0,39	0,59
<b>Elektrik</b>	kW/h	0,0629	Fenton-benzeri	0,48	0,57
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	kg	0,2			
<b>NaOH</b>	kg	0,2			

\*Laboratuvar ve çamur bertaraf maliyetleri dâhil edilmemiştir.

#### 4.5. İstatiksel Değerlendirme

Çalışma kapsamında iki farklı tekstil endüstrisine ait atıksu numuneleri üzerine uygulanan arıtma proseslerinin giderim verimleri istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. 10 farklı zamanda alınan atıksu numuneleri ile gerçekleştirilen deneysel çalışmaların KOI ve renk giderim verimleri birbirleri ile karşılaştırılmıştır. İstatiksel değerlendirme işlemi uygulanırken bilgisayar yardımı ile elde edilen giderim verimlerine T testi uygulaması yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda p değerlerine ulaşılmıştır. Elde edilen p değerleri  $<0.05$ 'den küçük olduğu durumlarda  $H_0$  hipotezi reddedilmiştir. p değerleri  $>0.05$ 'den büyük olduğu durumlarda  $H_A$  kabul edilmiştir. Kabul edilen  $H_A$  değerleri tabloda koyu olarak işaretlendirilmiştir. Her bir arıtma prosesi numaralandırılarak KOI ve renk giderimi bakımından istatistiksel olarak birbiri ile karşılaştırılmıştır.

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2$$

$$H_A = \mu_1 \neq \mu_2$$

**Tablo 4.4.** Arıtma Alternatiflerinin KOI Giderimi Açısından İstatiksel Değerlendirmesi

KOI	Koagülasyon (1)		Fenton (2)		Fenton-benzeri (3)		Ozonlama (4)	
	Atıksu 1	Atıksu 2	Atıksu 1	Atıksu 2	Atıksu 1	Atıksu 2	Atıksu 1	Atıksu 2
	48	69	58	49	53	45	34	44
	46	70	54	48	54	43	32	40
	42	71	52	47	54	41	31	43
	36	68	53	46	54	42	30	42
	44	66	57	44	52	43	33	41
	43	63	58	48	51	41	29	40
	41	65	56	47	52	39	32	40
	47	70	56	46	50	38	33	43
	45	71	55	47	53	36	31	42
	43	69	53	45	49	40	31	41
<b>ort</b>	43,5	68,2	55,2	46,7	52,2	40,8	31,6	41,6
<b>p Değerleri</b>	1-2	1-3	1-4	2-4	3-4			
<b>Atıksu 1</b>	1,566 $10^{-7}$	6,612 $10^{-6}$	2,783 $10^{-7}$	3,345 $10^{-15}$	4,2192110 $^{-16}$			
<b>Atıksu 2</b>	2,727 $10^{-12}$	9,463 $10^{-15}$	2,235 $10^{-13}$	3,569 $10^{-7}$	<b>0,416</b>			

**Tablo 4.5.** Arıtma Alternatiflerinin RenkGiderimi Açısından İstatiksel Değerlendirmesi

Renk	Koagülasyon (1)		Fenton (2)		Fenton-benzeri (3)		Ozonlama (4)	
	Atıksu 1	Atıksu 2	Atıksu 1	Atıksu 2	Atıksu 1	Atıksu 2	Atıksu 1	Atıksu 2
	97	89	97	94	92	94	90	94
	96	88	97	94	91	94	90	93
	96	87	96	93	89	93	89	91
	97	86	95	92	90	92	88	91
	95	85	93	94	91	91	87	94
	94	84	94	94	92	90	86	92
	96	86	97	91	92	92	90	90
	97	86	96	93	91	94	90	94
	95	85	97	92	91	92	89	94
	97	88	97	94	90	92	90	93
<b>ort</b>	96	86,4	95,9	93,1	90,9	92,4	88,9	92,6
<b>p Değerleri</b>	1-2	1-3		1-4	2-4	3-4		
<b>Atıksu 1</b>	<b>0,8620</b>	1,744 10 <sup>-9</sup>		7,861 10 <sup>-10</sup>	2,693 10 <sup>-9</sup>	<b>0,00241</b>		
<b>Atıksu 2</b>	6,673 10 <sup>-9</sup>	4,293 10 <sup>-8</sup>		4,555 10 <sup>-8</sup>	<b>0,408</b>	<b>0,75809</b>		

p değerleri <0.05'den küçük olduğu durumlarda birbiri ile karşılaştırılan arıtma alternatifleri arasında KOI ve renk giderim verimleri bakımından belirgin farklar olduğu görülmektedir. Buda karşılaştırılan arıtma proseslerinin giderim verimi bakımından birbirinden bağımsız olduğunu, birbirine benzer sonuçlar vermediğini göstermektedir.

Örneğin KOI gideriminde koagülasyon prosesi ile Fenton prosesinin karşılaştırıldığı 1-2 durumunda p değeri <0,05 olduğu için giderim verimleri birbirinden farklı olarak bulunacaktır. Eğer hesaplanan p değerleri >0.05'den büyükse aralarında karşılaştırma yapılan arıtma proseslerinin giderim verimi bakımından birbirine benzer sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bu duruma örnek olarak KOI gideriminde 3-4 olarak adlandırılan Fenton-benzeri ve ozonlama proseslerinin karşılaştırılması sonucunda elde edilen p=0,416 yani >0.05 durumu örnek gösterilmektedir. Karşılaştırılan arıtma prosesleri içerisinde en küçük p değerlerine Fenton prosesinde ulaşılmakta olduğundan istatistiksel olarak değerlendirildiğinde Fenton prosesi arıtma alternatifleri içerisinde KOI ve renk giderimi bakımından en uygun proses olarak görülmektedir.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Bursa ilinde kurulu tekil ve karışık boyama yapan iki farklı tekstil endüstrisine ait atıksular üzerinde farklı arıtma prosesleri uygulanarak KOI ve renk parametrelerinde elde edilen giderim verimleri incelenmiş ve maliyet profilleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, atıksu numuneleri üzerinde kimyasal koagülasyon, Fenton, Fenton-benzeri prosesi ve ozonlama işlemleri her bir atıksu için ayrı ayrı olarak denenmiştir. Gerçekleştirilen laboratuvar çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmektedir.

### Atıksu 1 ile Gerçekleştirilen Deneysel Çalışma Sonuçları

Atıksu 1 olarak adlandırılan atıksu numunesi karışık tipte boyama yapan bir tekstil endüstrisinden kaynaklanmaktadır. Atıksu içerisinde reaktif ve dispers boyalar çözülmüş haldedir. Bu yüzden atıksuyun kirlilik parametreleri tekil boyama yapan Atıksu 2'ye nazaran daha komplekstir. Atıksu numunesi üzerinde gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli arıtma işlemlerinde amaç atıksu içerisinde var olan KOI ve renk parametrelerinin giderilmesidir. Bu amaçla atıksu numunesi önce kimyasal koagülasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Kimyasal koagülasyon işlemini etkileyen en önemli parametreler pH ve koagülant dozudur. Bu amaçla atıksu numunelerinin pH değeri 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH kullanılarak pH 7-12 arasına ayarlanmıştır. Daha sonra atıksu içerisine sabit oranda FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> eklenerek koagülasyona tabi tutulmuştur. KOI ve renkte en iyi giderim verimlerine pH 12 değerinde ulaşılmış olup bu pH değerinde KOI ve renkte elde edilen giderim verimleri sırasıyla FeSO<sub>4</sub> için %63 ile %79, FeCl<sub>3</sub> için %52 ile %76 olarak bulunmuştur. Optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum koagülant dozu belirlenmiştir. Optimum pH değerinde farklı koagülant dozları uygulanmış, KOI ve renk parametrelerindeki değişim incelenmiştir. Atıksu 1 için koagülant olarak FeSO<sub>4</sub> kullanıldığında 250 mg/l dozunda %48 KOI ve %97 renk giderimi elde edilmiş olup, koagülant olarak FeCl<sub>3</sub> kullanıldığında 250 mg/l dozunda KOI'de %56, renkte %88'lik bir giderim verimi elde edilmiştir.

İkinci arıtma alternatifi olan Fenton prosesi tekstil atıksularından KOI ve rengin giderilmesinde yönelik çalışmalarda kullanılan en yaygın yöntemdir. Fenton prosesinde pH, FeSO<sub>4</sub> dozu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu prosesi etkileyen en önemli parametrelerdir. Fenton

prosesinde öncelikle optimum pH değeri belirlenmiştir. Bu amaçla atıksu numunesinin pH değeri 2-7 arasına ayarlanarak sabit  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozunda KOI ve renk giderim verimleri incelenmiştir. pH=3'te %69 KOI ve %95 renk giderimi elde edilmiştir. Optimum pH değerinde KOI ve renkte en iyi giderim verimlerini veren  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozları belirlenmiştir. Fenton prosesi için optimum şartlar olarak pH 3,  $\text{FeSO}_4= 200$  mg/l ve  $\text{H}_2\text{O}_2=200$  mg/l olarak bulunmuştur. Bu dozlarda elde edilen KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %58 ve %97'dir. Benzer şekilde  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak gerçekleştirilen Fenton-benzeri deneylerinde optimum şartlar pH 3, 200 mg/l  $\text{FeCl}_3$ , 100 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  olarak belirlenmiştir. KOI ve renkte elde edilen giderim verimleri sırasıyla %54 ve %92 olarak bulunmuştur.

Ozonlama çalışmalarında temas süresi pH ve ozon dozu sistemi etkileyen en önemli parametrelerdir. Atıksu 1 ile gerçekleştirilen ozonlama çalışmalarında elde edilen optimum çalışma şartları pH 9 ve  $\text{C}_{\text{O}_3}= 23$  mg/l dak ve temas süresi 15 dak'dır. Optimum şartlarda elde edilen giderim verimleri KOI için %34, renk için %90'dır.

Görülmektedir ki, Fenton prosesi karışık tipte boyama yapan Atıksu 1 numunesi üzerinde en iyi giderim sonuçlarının elde edildiği prosestir. Koagülasyonla elde edilen giderim verimleri Fenton prosesi ile elde edilen sonuçlara yakın olsa da koagülant dozunun yüksek olması ve reaksiyonun yüksek pH'ta gerçekleşmesi sistemin önemli dezavantajıdır. Ozonlama ise ilk 15 dakikada rengin %90'lık kısmını gidermekte fakat KOI gideriminde 15 dakikalık süre yeterli olmamaktadır. Sürenin uzaması elektrik maliyeti göz önünde bulundurulduğunda istenmeyen bir durumdur. Bu açıdan Fenton prosesi hem renk hem de KOI giderimi açısından istenilen sonuçların elde edildiği prosestir.

### **Atıksu 2 ile Gerçekleştirilen Deneysel Çalışma Sonuçları**

Atıksu 2 numunesi tekil tipte boyama yapan bir tekstil endüstrisinden kaynaklanmaktadır. İçerisinde reaktif boyar maddeler çözülmüş durumda bulunmaktadır. Her bir arıtma alternatifi ile Atıksu 2 üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmaların optimum dozları ve elde edilen giderim verimleri aşağıda belirtilmiştir.

Kimyasal koagülasyon çalışmalarında optimum pH 12 olarak bulunmuş olup bu pH değerinde elde edilen giderim verimleri koagülant olarak  $\text{FeSO}_4$  kullanıldığında KOI'de %58, renkte %90'dır. Koagülant olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanıldığında %76 KOI, %93 renk giderim verimi elde edilmiştir. Atıksu 2 için optimum koagülant dozları 150 mg/l



FeSO<sub>4</sub> ve 150 mg/l FeCl<sub>3</sub>'dür. Bu dozlarda elde edilen giderim verimleri sırasıyla KOI için %71, renk için %94 ve %89'dur.

Atıksu 2 ile gerçekleştirilen Fenton deneylerinde optimum işletme parametreleri Fenton prosesi için pH 3, 150 mg/l FeSO<sub>4</sub> ve 150 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton-benzeri prosesi için 200 mg/l FeCl<sub>3</sub> ve 200 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda KOI ve renk parametrelerinde elde edilen giderim verimleri Fenton ve Fenton benzeri prosesleri için sırasıyla %49 ile %94, %45 ile %94'tür. Görülmektedir ki Fenton ve Fenton-benzeri prosesleri Atıksu 2 için birbirine oldukça yakın sonuçlar vermiştir.

3. arıtma alternatifi olan ozonlama ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda optimum çalışma şartları pH 9, temas süresi 15 dakika ve C<sub>O3</sub>=23 mg/dak olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda elde edilen KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %44 ile %90'dır.

Yukarıdaki sonuçlar göstermektedir ki kimyasal koagülasyon işleminde KOI ve renk parametreleri açısından en iyi giderim verimleri elde edilmektedir. Fakat sistem pH değerinin yüksek olması ve yüksek oranda koagülant kullanımı sistemin uygulanabilirliğini azaltmaktadır. Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde elde edilen giderim verimleri renkte birbirinin aynı olup, KOI'de ise ufak bir farklılık oluşturmaktadır. Ozonlama sisteminin KOI giderim veriminin düşük olması optimum sistem seçiminde bu sistemin seçilmesini engellemektedir. Buradan anlaşılmaktadır ki Fenton prosesi her iki atıksu numunesinden KOI ve renk parametrelerinin gideriminde en etkili yöntem olarak görülmektedir.

Fenton prosesinin uygulanmış örneklerinin az olması, sistemin sürekli kontrol gerektirmesi, kimyasal madde ihtiyacı bu sistemin en önemli dezavantajıdır.

Bursa'nın Türkiye'de tekstilin ana merkezi olması, Türkiye'nin tekstil sektöründe dünyada söz sahibi bir konumda bulunması sebebiyle burada gerçekleştirilen çalışma ile tekstil endüstrisine bir ışık tutulmaya çalışılmıştır. Hâlihazırda mevcut olan standartlarda renk parametresinin olmaması ve renk giderimine yönelik yasal bir zorunluluğun bulunmamasından dolayı renk giderimi için herhangi bir çalışma yapılmamaktadır. Fakat Avrupa Birliği (AB) yolunda ilerleyen Türkiye için Avrupa Birliğine uyum süreci içerisinde atıksulardan renk giderimine yönelik sınırlamaların getirilecek olması yapılan bu çalışmanın bir fizibilite niteliği taşımasına yol açmaktadır. Var olan yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarının bilinçsizce kullanımı ve aşırı tüketimi su

kaynaklarının azalmasına yol açmaktadır. Bu durum, günde tonlarca su kullanan fabrikalar için oldukça büyük bir tehbenizi arz etmektedir. Üretim sırasında suyu verimli bir şekilde kullanmak, mümkünse suyu geri kazanmak, kaynakta atıksu oluşumunu en aza indirmek, arıtmadan sonra atıksuyu sulama suyu olarak kullanmak, su politikaları geliştirmek gittikçe azalmakta olan su kaynaklarını korumak alınması gereken önlemlerden sadece birkaçıdır.

Dolayısıyla gelecek yıllarda su kaynaklarının hızla tükenmesi ve kirlenmesi göz önüne alındığında tükettikleri yüksek su miktarı ve oluşturdukları kirleticilerle, hızla tükenen su kaynakları üzerinde bir tehdit oluşturan tekstil endüstrisi için uygun arıtma yöntemleri ile sürdürülebilir bir su kullanım politikası uygulanabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışma kapsamında 2004/29 nolu “İplik Boyama Endüstrisi Atıksularına İleri Oksidasyon Yöntemleri Uygulanarak KOİ ve Renk Giderimi” isimli bilimsel araştırma projesi Ocak 2006’da tamamlanmıştır. Çalışma kapsamında “Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes” isimli makale “Coloration Technology” (SCI-A Grubu) dergisinde (Coloration Technology (2006) 122: 102-109) yayınlanmış olup, “Bir Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması” isimli makale Ekoloji dergisine kabul edilmiş olup basım aşamasındadır.

**KAYNAKLAR**

ACHKAR, M. 1989. Tekstil Endüstrisindeki Atıksu Problemi ve Mevcut Tesislerin İncelenmesi, Lisans tezi, U.Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa.

AL-EKABI, H. ve N. SEPRONE, 1988. Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis I. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Solutions over TiO<sub>2</sub> Supported on a Glass Matrix. J. Phys. Chem. 92: 5726-5731.

ANDREOZZI, R., V. CAPRIO., A. INSOLA, R. MAROTTA. 1999. Advanced oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53: 51-59.

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

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

ANONİM. 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY).

ARSLAN I and I. A. BALCIOĞLU.1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. Dyes Pigments, 43: 95-108.

ARSLAN, I. 2000. Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, Submitted to the Institute of Environmental Sciences in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogazici University.

ARSLAN, I., I. AKMEHMET BALCIOĞLU. 2000. Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of vinylsulphone and aminochlorotriazine containing dyehouse effluents. Desalination, 130: 61-71.

ARSLAN, I., I.A. BALCIOĞLU and D.W. BAHNEMANN. 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. Water Research, 36: 1143-1154.

ARSLAN-ALATON I. and S TEKSOY 2007. Acid dyebath effluent pre-treatment using Fenton's reagent: Process optimisation, reaction kinetics and effects on acute toxicity. Dyes and Pigments, 73: 31-39.

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

- BABAN, A., A. YEDİLER, D. LİENERT, N. KEMERDER, A. KETTRUP. 2003. Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant. *Dyes Pigments*, 58:93-98.
- BALZANI, V. ve V. CARASSITI, 1970. *Photochemistry of Coordination Compounds*. Chapter 10. p: 145-192.
- BAŞER, İ. 1992. *Elyaf Bilgisi*, M.Ü. yayını, Yayın No 524, İstanbul.
- BAŞER, İ., Y. İNANICI, 1990. *Boyar Madde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayını, Yayın No 482, İstanbul.
- BELTRAN, F.J., J.F. GARCÍA-ARAYA, B. ACEDO. 1994. Advanced oxidation of atrazine in water. Part I: ozonation. *Water Res.* 28 (10): 2153.
- BELTRAN, F.J., J.F. GARCÍA-ARAYA, A. DURAN. 1992. Degradation kinetics of *p*-nitrophenol ozonation in water. *Water Research* 26 (1): 9.
- BENİTEZ, F.J., J.L. ACERO, F.J. REAL, F.J. RUBİO, A. I. LEAL. 2001a. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of *p*-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, 35: 1338.
- BOLTON, J.R. 2001b. *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada. p.40.
- BOLTON, J.R., K.G. BIRCHER, W. TUMAS ve C.A. TOLMAN, 2001a: Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation technologies for Both Electric and Solar Driven Systems. *Pure Appl. Chem.* 73, (4): 627-637.
- BUCKLEY, C.A. 1992. *Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents*, *Water Science and Technology*, 25, 203.
- CARLİELL, C. M., S.J. BARCLAY, N. NAİDOO, C.A. BUCKLEY, D.A. MULHOLLAND AND E. SENİOR. 1995. Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA* 21:61-69.
- CHAİR, J.T.N., R.C. HOEHN, C.W. RANDALL. 2000. *Investigation Of Color Removal by Chemical Oxidation For Three Reactive Textile Dyes and Spent Textile Dye Wastewater*, Blacksburg, Virginia.
- CHURCHLEY, J.H. ve J.E. UPTON. 1997. *Textile Effluent Color Removal in UK*, WEF, 66th Annual Meeting.
- ÇİNER, F., S.K.A. SOLMAZ, T. YONAR, G.E. ÜSTÜN. 2003. Treatability studies on the wastewater of the textile dyeing factories in Bursa. *Int.J. Environment and Pollution*, 19 (4): 403.

CONTRERAS, S., M. RODRÍGUEZ, E. CHAMARRO, S. ESPLUGAS ve J. CASADO, 2001, Oxidation of Nitrobenzene by UV/O<sub>3</sub>: the Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III) Experiences in a Pilot Plant” *Wat. Sci. Tech.*, 44: 39-46.

COOPER, J. 1992. Overview of the effect of environmental legislation on the UK textile wet processing industry. *J. Soc.Dyers.Color.*, 108, 176-182.

CORREIA, V.M., T. STEPHENSON, and S.J. JUDD. 1994. Characterization of Textile Wastewater-A Review, *Environmental Technology*, 15 (10): 917-929.

DEVORE, D. and L. LYONS. 1997. Toxicity of cationic polyelectrolytes in waster treatments system effluents. *Env Qual. and Ecosystem Stability*, Vol. 111A/B, Bar-Ilan Univ. Pres, Ramta-Gan, Israel.

DİKMEN, F. 1998. *Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

ECKENFELDER, W.W. Jr., 1989. *Industrial Wastewater Pollution Control*, Second Edition. Mc-Graw Hill, New York, 400 p.

EL-DEIN, A.M., J.A. LIBRA and U. WIESMANN. 2001. Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light. *Wat. Sci. Technol.*, 44: 295.

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

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

EPRI, 1996. *The Efficacy of Color Removal Techniques in Textile Wastewater Treatment*, Hydroscience, Eprı Projec 3329-01t

FARHATAZİZ, A.B. ROSS., 1977. Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, *Natl. Stand. Ref. Data Ser.*, (USA Natl. Bur. Stand.), 59.

FAUST, B.C. ve J. HOIGNE, 1990. Photolysis of Fe (III)-hydroxy Complexes as Sources of OH<sup>•</sup> Radicals in Clouds, Fog and Rain. *Atmos. Environ.* 24A: 79–89.

FENTON, H.J.H., 1894. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron” *J. Chem. Soc.* 65: p. 899.

FORGACS, E., T. CSERHATÍ, G. OROS. 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int.* 30: 953-971.

GÄHR, F., F. HERMANUTS, AND W. OPPERMANN. 1994 Ozonation-An Important Technique to Comply With New German Laws For Textile Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, 30(3): 255-263.

GENÇOĞLU, S. 1991. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Atıksu Arıtma Yöntemleri, Lisans Tezi, İ.T.Ü.Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

GLAZE, W.H., J.W. KANG ve D.H. CHAPIN, 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Oz. Sci & Eng.* 9: 335–352.

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

HALL, S.W. and R.J. MIRENDA. 1991. Acute toxicity of wastewater polymers to *Daphnia Pulex* and the Fathead Minnow. *Res. JWEF.*, 63: 895.

HOİGNE, J., H. BADER. 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. *Water Res.* 17: 185–194.

HOLME, I. 1984. Recent Developments In Chemical Pre-Treatments. *Colourage* 31 (15): 15-17.

HÖRCSH, F., 2000. Oxidation Eines Industriellen Mischabwassers mit Ozon und UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Vom Wasser* 95: p. 119–130.

HUANG, C.R. and H.Y. SHU. 1995. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes *J. Hazard Mater.*, 41: 47.

İNCE, N.H., G. TEZCANLI-GUYER. 2004. Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes. *Ultrasonics*, 42 (1-9): 591-596.

INOUE, K., 2000. Textile Dyeing Wastewater Treatment Active Sludge Treatment, Technology Exchange Dept. Japan External Trade Organization.

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

KANG S.H., H.M. CHANG. 1997. Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 36 (12) 215-222.

KANG, S.F., C.H. LIAO, M.C. CHEN. 2002. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 46: 923-928.

KANG, Y.W., K.Y. HWANG. 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.*34: 2786.

KANLIOĞLU, B.Ü. 1998. *Tekstil Terbiye İşlemleri ve Çevre*, U.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayını, Bursa.

KANLIOĞLU, B.Ü. 2000. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularında İyon Çifti Ekstraksiyonu Metodu İle Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

KESTİOĞLU, K. 1992. *Tekstil Çıkış Sularından Adsorblama Tekniği İle Renk Giderimi*, İ.T.Ü. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir.

KIRDAR, E. 1995. *Tekstil Atıksularında Renk Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

KUO, W. G. 1992. Decolorising dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.* 26, 881–886

KWON, B.G., D.S. LEE, N. KANG, J. YOON. 1999. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.*33: 2110.

LEGRİNİ, O., E. OLIVEROS, A. M. BRAUN. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev.*, 93: 671-698.

LİN, S.H., C.C. LO. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* 31: 2050.

LİN, S.H., C.F. PENG. 1995. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *J. Environ.Sci.Health A* 30: 89.

LİN, S.H., C.M. LİN, H.G. LEU. 1999. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.* 33: 1735.

LITTLE, L.W., J.C. LAMB, M.A. CHILLINGWORTH, W.B. DURKIN. 1974. Acute toxicity of selected commercial dyes to the fathead minnow and evaluation of biological treatment for reduction of toxicity. In: *Proc. 29th Ind. Waste Conf.*, Purdue University, Lafayette, IN, USA, pp. 524–534.

LOMAS, M. 1993. *Textile Wet Processing and The Environment*, JSDC., Volume 103.

LORAINE, G.A. ve W.H. GLAZE, 1992. Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis. 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, USA.p. 367-376.

MARANGOZOĞLU, T. 1994. *Tekstil Atıksularının Dekolorizasyonu*, Lisans Tezi, U.Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa.

- MARECHAL, M.L., Y.M. SLOKAR ve T. TAUFER, 1997. Decoloration of Chlorotriazine Reactive Azo Dyes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV". *Dyes and Pigments*, 33: 181–289.
- MARMAGNE, O. and C. COSTE. 1996. Color Removal From Textile Plant Effluents, *American Dyestuff Reporter*, April 1996.
- MERİÇ, S., D. KAPTAN, T. ÖLMEZ. 2004. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*, 54: 435-441.
- MİYOSHİ, Y., 2000. Treatment Technology For Colored Wastewater, Technology Exchange Dept. Japan External Trade Organization.
- MORRISON, C., J. BANDARA, J. KIWİ. 1996. Sunlight induced decolouration/degradation of non-biodegradable Orange II dye by advanced oxidation technologies in homogeneous and heterogeneous media. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1; 160–169.
- MUNTER, R. 2001. Advanced oxidation processes current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50(2): 59–80.
- NASSAR, M.M. and Y.H. MAGDY. 1997. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chem. Eng. J.* 66, 223–226.
- NEAMTU, M., I. SIMICEANU, A. YEDILER and A. KETTRUP. 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation *Dyes Pigments*, 53: 93.
- NEAMTU, M., A. YEDILER, I. SIMICEANU, M. MACOVEANU and A. KETTRUP. 2004. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes a comparative study. *Dyes and Pigments*.60: 61-68.
- NESHEIWAT, F.K., A.G. SWANSON, 2000. Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chem.Eng. Prog.*96 (4): 61.
- NİGAM, P., G. ARMOUR, I.M. BANAT, D. SINGH, R. MARCHANT. 2000. Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 72, 219–226.
- OWEN, G., M. BANDI, J.A. HOWELL, S.J. CHURCHOUSE. 1995. Economic assessment of membrane processes for water and waste water treatment. *J. Membr. Sci.*, 102: 77-91.
- ÖZCAN, Y., E. ULUSOY.1984. *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, Fatih Yayınevi, İ.Ü., İstanbul.



PAPİC, S., N. KOPRIVANAC, A.L. BOŽIĆ and A. METES. 2004. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes Pigments* 62: 293-300.

PEYTON, G.R. ve W.H. GLAZE, 1988. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. Part 3. Photolysis of aqueous ozone. Mechanism of photolytic ozonation. *Environ.Sci.Technol.*, 22 :761.

PHILLIPS, D. 1996. Environmentally friendly, productive and reliable: priorities for cotton dyes and dyeing processes. *J. Soc. Dyers. Color.*, 112: 183-186.

RICE, R.G. and M.E. BROWNING. 1981. Ozone Treatment of Industrial Wastewater Pollution Technology Review No. 84, Park Bridge: Noyes Data Corp.

RIVAS, F.J., F. BELTRAN, O. GIMENO, P. ALVAREZ. 2003. Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation. II. Process modelling. *J. Hazard. Mat.*, B96, 259–276.

RIVAS, F.J., F.J. BELTRAN, J. FRADES, P. BUZEDA. 2001. Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Res.* 35: 387.

RODRÍGUEZ, M., V. SARRÍA, S. ESPLUGAS, C. PULGARÍN. 2002. Photo-Fenton treatment of a bio-recalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the phototreated solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 151: 129–135.

SEDLAK, D.L., A.W. ANDREN. 1991. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ.Sci.Technol.* 25: 777.

ŞENGÜL, F. 1991. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri Ve Arıtılması, D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.

ŞENGÜL, F., ve A. MÜEZZİNOĞLU. 1997. Çevre Kimyası. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.

SHORE, J. 1990. Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties, Volume 1, Colorants, Society of Dyers and Colourists, Bradford.

SHU, H.Y., C.R. HUANG, M.C. CHANG. 1994. Decolourization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of acid red 1 and acid yellow 23. *Chemosphere*, 29: 2597-2607.

SO, C.M., M.Y. CHENG, J.C.YU, P.K. WANG. 2002. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, 46: 905–912

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

- SOLMAZ, S.K.A., G.E. ÜSTÜN, S.H. AZAK. 2004. An approach to wastewater treatment in organized industrial districts: a pilot-scale example from Turkey. *Int. J. Environment and Pollution*, 21 (6) : 603.
- STANDARD METHODS. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edn (Washington, DC, USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation,).
- STEENKEN-RİCHTER, I. and W. D. KERMER. 1992. Decolorising textile effluents. *J. Soc. Dyers Color.*, 108: 182-186.
- TALINLI, İ., G. Anderson. 1992. Interference of hydrogen peroxidation on the standard COD test, *Water Res.* 26 (1): 107–110.
- TANAKA, S. ve U.K. SAHA, 1993. Effects of pH on Photocatalysis of 2,4,6-trichlorophenol in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Water Sci. Technol.*, 30: 47-56.
- TANG, W.Z., C.P. HUANG. 1996. 2,4,-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.* 17: 1371.
- TEZCANLI-GUYER, G., N.H. INCE. 2003. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. *Ultrason. Sonochem.*, 10: 235-240.
- TINCHER, W., *Amer. Assoc. Textile Chemist and Dyers*, 12, 33.
- TUNAY, O., I. KABDASLI, G. EREMEKTAR, D. ORHON. 1996. Colour removal from textile wastewaters, *Water Sci. Technol.*, 34 (11): 9–16.
- VARDAR, C., A. ŞAR. 1998. *Tekstil Atıksularının Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Lisans Tezi, U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa.*
- VENKATADRİ, R., R.W. PETERS. 1993. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Hazard. Waste. Hazard. Mater*, 10: 107–149.
- VİGO, T.L. 1994. *Textile Processing And Properties: Preparation, Dyeing, Finishing And Performance*, Elsevier Science, Amsterdam.
- WALLING, C. 1975. Fenton's Reagent Revised. *Acc. Chem. Res.*, 8: p. 125-131.
- WALLING, C. ve S.I. KATO, 1974. The Oxidation of Alchols by Fenton's Reagent: The Effect of Copper Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 133-139.
- WATANABE, M. and T. USHİYAMA. 2000. Characteristics and Effective Applications of Polymer Coagulants, Technology Exchange Dept. Japan External Trade Organization.

YAKARTEPE, M. 1986. Atık Flottede Boyama Sistemi Ve Sağlanan Tasarrufların Boyama Maliyetine Etkisi, 2. Ulusal Tekstil Sempozyumu, Bursa.

YAPRAKLI, B. 1997. Tekstil Endüstrisi Boyama Atıksularının Karakterizasyonu Ve Biyolojik Arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

YEH RUTH Y.L., A. THOMAS. 1995. Color removal for dye wastewaters by adsorption using powdered activated carbon: mass transfer studies. J Chem. Technol. Biotechnol. 63: 48–54.

YÖNTEM, Z. 2000. Textile Industry Sectoral Study. UNEP, Turkey.

[http:// www.elmhurst.edu](http://www.elmhurst.edu)

<http://www.philips.com>

<http://www.scientecmatrix.com>

**EKLER**

**SU KİRLİLİĞİ KONTROL YÖNETMELİĞİNE GÖRE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ DEŞARJ STANDARTLARI (ANONİM, 2004).**

**TABLO 10: TEKSTİL SANAYİİ ATIK SULARININ ALICI ORTAMA DEŞARJ STANDARTLARI**

**Tablo 10.1: Sektör: Tekstil Sanayii (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	350	240
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Tablo 10.2: Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	140	100
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Tablo 10.3: Sektör: Tekstil Sanayii (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Tablo 10.4: Sektör: Tekstil Sanayii (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	400	300
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	200	100
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Tablo 10.5: Sektör: Tekstil Sanayii (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Tablo 10.6: Sektör: Tekstil Sanayii (Halı Terbiyesi ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Tablo 10.7: Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	12	10
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	2
pH	-	6-9	6-9

## ÖZGEÇMİŞ

İlkokul öğrenimini Namazgâh İhsan Dikmen İlkokulunda, orta öğrenimini Namazgâh İhsan Dikmen Ortaokulu ve Bursa Çelebi Mehmet Lisesinde tamamlayan Aşkın BİRGÜL 2003 yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Aynı yıl Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans yapmaya hak kazanmıştır. 2006 senesinin Ocak ayından bu yana Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.



## TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans çalışmasının yapılması esnasında bana yol gösteren danışmanım kıymetli hocam, Yrd. Doç. Dr. Seval Kutlu Akal SOLMAZ'a, sabır ve anlayışından dolayı Doç. Dr. Yücel TAŐDEMİR'e, laboratuvar çalışmalarımnda yardımını esirgemeyen, bana destek veren Arş. Gör. Gökhan Ekrem ÜSTÜN'e, bilgi ve becerisiyle tez çalışmamda yol gösteren Arş. Gör. Dr. Taner YONAR'a, yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. S. Sıddık CİNDORUK'a, her zaman yanımda olduklarını bildiğim, gösterdikleri anlayış ve sevgiyle beni sürekli destekleyen babam, Hüsamettin BİRGÜL'e ve annem Ayşe BİRGÜL'e, çalışmanın gerçekleşmesi sırasında gösterdiği kolaylıklardan dolayı Kim. Müh. Sayın Ercan ASİL'e ve yardımını olup da burada sayamadığım herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

AŞkın BİRGÜL