

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOYARMADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARINDA RENK GİDERİMİNİN
ENTEĞRE ARITIM YAKLAŞIMIYLA İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gaye AYDOĞDU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

MAYIS 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOYARMADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARINDA RENK GİDERİMİNİN
ENTEĞRE ARITIM YAKLAŞIMIYLA İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gaye AYDOĞDU
(501091771)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. H. Güçlü İNSEL

MAYIS 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501091771 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Gaye AYDOĞDU** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“BOYARMADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARINDA RENK GİDERİMİNİN ENTEGRE ARITIM YAKLAŞIMIYLA İNCELENMESİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. H. Güçlü İNSEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof.Dr.Fatoş GERMİRLİ BABUNA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **03 Mayıs 2012**

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez konusu seçiminde ve çalışmam süresince bana yol gösterip çalışmamın her adımında yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. H. Güçlü İNSEL'e, Tez çalışmalarımın başından sonuna kadar her türlü destek ve yardımda bulunan hocam Sayın Prof. Dr.Emine UBAY ÇOKGÖR'e, Karşılaştığım her türlü sorunda görüşlerini aldığım, fikir danıştığım hocam Sayın Y.Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ, Doç.Dr. Tuğba ÖLMEZ'e, Çalışmam süresince büyük yardımlarını gördüğüm Vesile Özlem ERKAN, Tuğba SÖZER, Aslı YILDIRIM, Nilay UÇAR, Burcu ALANYALI, Burcu TEZCAN, Aslıhan URAL'a, çok teşekkür ederim. Hayatımın her anında; ilgisini, hoşgörüsünü, sabrını hissettiğim ve daima, verdiğim kararlarda benim yanımda olan anneme, babama ve kardeşime Şükranlarımı sunarım.

Mayıs 2012

Gaye Aydoğdu
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1.GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Tekstil Endüstrisi.....	3
2.2 Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri.....	4
2.2.1 Haşılama.....	5
2.2.2 Yıkama ve haşıl giderme.....	5
2.2.3 Ağartma.....	6
2.2.4 Merserizasyon.....	6
2.2.5 Boyama.....	7
2.2.6 Apreleme.....	7
2.2.7 Baskı.....	8
2.3 Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması.....	8
2.3.1 Pamuklu tekstil endüstrisi.....	8
2.3.2 Yünlü tekstil endüstrisi.....	8
2.3.3 Sentetik tekstil endüstrisi.....	8
2.4 Tekstil Endüstrisinde Alt Karakterizasyon Ve Deşarj Standartları.....	9
2.5 Tekstil Boyalarının Karakterikleri Ve Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	14
2.5.1 Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	16
2.5.2 Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması.....	18
2.5.3 Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	25
2.6 Tekstil Endüstrisi Atıksuların Kaynak, Miktar Ve Özellikleri.....	26
2.7 Tekstil Atıksularında Renk Parametresi Ve Renk Ölçüm Metodları.....	28
2.7.1 Renk tanımı.....	28
2.7.2 Renk ölçüm metodları.....	30
2.8 Tekstil Atıksularından Renk Giderimi İçin Kullanılan Metodlar.....	34
2.8.1 Fiziksel yöntemler.....	36
2.8.1.1 Adsorbsiyon.....	36
2.8.1.2 Membran filtrasyonu.....	37
2.8.1.3 İyon değişimi.....	37
2.8.2 Kimyasal yöntemler.....	38
2.8.2.1 Oksidasyon.....	38
2.8.2.2 Kimyasal flokleşme ve çöktürme(koagülasyon)yöntemi.....	41
2.8.3 Biyolojik arıtım.....	42

	<u>Sayfa</u>
2.8.3.1 Anaerobik arıtım	44
2.8.3.2 Aerobik arıtım	49
3. MATERYAL VE METOT	57
3.1 Deneyde Kullanılan Tesis Tanımı	58
3.2 Deney Düzenegi	58
3.2.1 Anaerobik deney düzenegi	58
3.2.2 Ozonlama deney düzenegi	59
3.2.3 Aerobik deney düzenegi	60
3.3 Yapılan Analizler	61
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
4.1 Anaerobik Ve Aerobik Arıtımında KOI Ve Renk Giderimi	66
4.2 Ozonlamanın Biyolojik Arıtma Prosesinde KOI Ve Renk Giderimi	74
4.3 Respirometrik Deney Sonuçları	79
4.4 Toksisite Deney Sonuçları	86
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	97

KISALTMALAR

HBS	: Hidrolik Bekleme Süresi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
PVA	: Polivinil alkol
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
AKM	: Askıda Katı Madde
TÇK	: Toplam Çözünmüş Katılar
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
Pt-Co	: Platin Kobalt
RES	: Renklilik Sayısı Metodu
TAKM	: Toplam Askıda Katı Madde
AOX	: Adsorplanabilir Klorlu Bileşikler
ADMI	: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü
UV	: Ultraviyole
AN	: Anaerobik
AE	: Aerobik
Mg	: Miligram
Nm	: Nanometre
ADMI	: Spektrofotometrik renk analizi
HCl	: Hidroklorik Asit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
°C	: Santigrat Derece (Sıcaklık)
S_s	: Hızlı ayrışan organik madde
X_s	: Yavaş ayrışan organik madde
X_{HiN}	: Başlangıçtaki aktif heterotrofik biyokütle
k_h	: Maksimum hidroliz hızı
K_x	: Hidroliz yarı doygunluk sabiti
μ_H	: Maksimum heterotrofik büyüme hızı
K_s	: Büyüme için yarı doygunluk sabiti

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Altkategorilerde atıksu oluşturan işlemler.....	12
Çizelge 2.2 : Tekstil sanayii atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.....	13
Çizelge 2.3 : Tekstil endüstrisi alıcı ortam için verilen deşarj limitleri.....	14
Çizelge 2.4 : Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri.....	16
Çizelge 2.5 : Uygulamalarına göre boyar madde sınıflandırılması.....	24
Çizelge 2.6 : Tekstil atık suyu üretim alanları ve kirletici parametreler.....	26
Çizelge 2.7 : Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar.....	27
Çizelge 2.8 : Absorblanan ve yansıtılan dalga boyuna göre renk oluşumu.....	29
Çizelge 2.9 : Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan teknolojiler.....	35
Çizelge 2.10: Tekstil atıksularındaki başlıca kirlilik tipleri, kaynakları ve biyolojik arıtmadaki temel etkileri.....	43
Çizelge 3.1 : Fabrika ham tekstil atıksu karakterizasyonu.....	58
Çizelge 3.2 : Anaerobik reaktör koşulları.....	59
Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan atıksu karakterizasyonları ve mevcut atıksu arıtma giriş ve çıkış değerleri.....	66
Çizelge 4.2 : Ham atıksu I ile beslenen anaerobik reaktör çıkış sonuçları.....	67
Çizelge 4.3 : Ham atıksu II ile beslenmiş termofilik ve mezofilik anaerobik reaktör çıkış sularının giderim verimleri.....	67
Çizelge 4.4 : Ham atıksu III ile beslenmiş mezofilik koşullardaki anaerobik çıkış sularının karakterizasyonu.....	71
Çizelge 4.5 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış suları ile beslenmiş aerobik çıkış suları karakterizasyonu.....	73
Çizelge 4.6 : Literatürdeki ozonlama ile renk giderimi ve koi uzaklaştırılması verimleri.....	75
Çizelge 4.7 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının farklı ozonlama sürelerinde koi ve renk değerleri ve aerobik prosese etkisi.....	76
Çizelge 4.8 : Ham atıksu III ile anaerobik çıkış (an+ozon) sularının 12,13 mg/dk uygulanan ozon dozunda, 15 dk ozon süresinde elde edilen sonuçlar.....	77
Çizelge 4.9 : Ham atıksu III ile beslenmiş anaerobik çıkış sularının 5 dk ozonlama ile koi ve renk değerleri.....	79
Çizelge.4.10: Respirometre deney koşulları.....	80
Çizelge 4.11: Aktif çamur modelinin matris gösterimi.....	82
Çizelge 4.12: Ham atıksu, anaerobik çıkış, ozonlanmış anaerobik çıkış model parametreleri.....	82
Çizelge 4.13: Ham atıksu, anaerobik çıkış, ozonlanmış anaerobik çıkış ve aerobik çıkış sularının toksisite deney sonuçları.....	86

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Görünür spektrum (nanometre dalga boyunda).....	29
Şekil 2.2 : Anaerobik parçalanma işleminin mekanizması.....	45
Şekil 2.3 : Anaerobik koşullarda azo bağının kırılması.....	48
Şekil 2.4 : Organik maddelerin aerobik parçalanma prosesinin şematik gösterimi.....	49
Şekil 2.5 : Ardışık anaerobik/aerobik arıtma sistemi şeması.....	50
Şekil 2.6 : Anaerobik/aerobik giderim süresince azo boyaların ve aromatik aminlerin indirgenmesinin genel görünüşü.....	52
Şekil 3.1 : Anaerobik reaktörler.....	59
Şekil 3.2 : Labratuar ölçekli aerobik reaktör.....	60
Şekil 3.3 : Renk ölçümünde kullanılan Hach marka DR 2800 spektrofotometre.....	61
Şekil 3.4 : Renk ölçümünde kullanılan Pharmacia Lkb, spektrofotometre.....	61
Şekil 4.1 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının KOI değerleri.....	68
Şekil 4.2 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik reaktörün mezofilik ve termofilik koşullarda koi giderim verimleri.....	68
Şekil 4.3 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının renk (pt-co) değerleri.....	69
Şekil 4.4 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının 436 nm dalga boyunda renk değerleri.....	69
Şekil 4.5 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının 525 nm dalga boyunda renk değerleri.....	70
Şekil 4.6 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının 620 nm dalga boyunda renk değerleri.....	70
Şekil 4.7 : Ham atıksu III ile beslenen anaerobik çıkış sularının KOI ve SKOI sonuçları.....	71
Şekil 4.8 : Ham atıksu III ile beslenen anaerobik çıkış sularının renk giderim verimleri.....	72
Şekil 4.9 : Ham atıksu II ile beslenmiş anaerobik ve aerobik proseslerde KOI ve SKOI karşılaştırılması.....	73
Şekil 4.10: Ham atıksu II ile beslenmiş anaerobik ve aerobik proseslerde absorbans dalga boylarında renk karşılaştırılması.....	74
Şekil 4.11: 13,61 mg/dk uygulanan ozon dozunda elde edilen absorbans değerleri.....	78
Şekil 4.12: 13,61 mg/dk uygulanan ozon dozunda elde edilen renk giderim verimleri.....	78
Şekil 4.13: Respirometri deney sonucunda elde edilen OTH'larının karşılaştırılması.....	81
Şekil 4.14: Ham atıksuyun Aquasim ile (a) gerçek ölçek model ve (b) yakın ölçek modellerinin OTH grafikleri.....	83
Şekil 4.15: Anaerobik çıkış suyunun Aquasim ile (c) gerçek ölçek model ve (d) yakın ölçek modellerinin OTH grafikleri.....	84

Şekil 4.16: Ozonlanmış anaerobik çıkış suyunun Aquasim ile (e) gerçek ölçek model ve (f) yakın ölçek modellerinin OTH grafikler.....	85
---	----

BOYARMADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARINDA RENK GİDERİMİNİN ENTEGRE ARITIM YAKLAŞIMIYLA İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, tekstil atıksularının arıtımında önemli bir problem olan boyar maddelerin arıtım alternatifleri değerlendirilmiştir. Tekstil endüstrisi, yoğun kirlilik yüküne sahip atıksuları içeren bir sektördür. Henüz yüksek debili atıksularının alıcı ortamlara deşarjı için renk parametresi konusunda Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde bir sınır bulunmamaktadır. Bu nedenle, genellikle aktif çamur sistemleriyle arıtmaya çalışılan tekstil atıksuları, rengi yüksek bir şekilde alıcı ortamlara verilmektedir. Ancak bugün, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde endüstriyel atıksulardan rengin de azaltılması konusunda baskılar bulunmaktadır. Bu sebeple renk giderimi konusundaki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Çalışmada, anaerobik reaktörlerle ve anaerobik/aerobik ardışık reaktörlerle renk ve KOİ giderimi incelenmiştir.

Çalışmada üç farklı karakterde atıksu kullanılmıştır. Fabrikadan gelen sular Ham Atıksu I, II ve III olarak sınıflandırılmıştır. Fabrikada mevcut aerobik sisteme ilave olarak işletilen anaerobik reaktör, termofilik (55 °C) ve mezofilik (35 °C) koşullarda, 0,07 kg/m³.gün'lük organik yükleme hızında işletilmiştir. İlk olarak Ham atıksu I ile işleme alma süresince besleme yapılmıştır. Ham Atıksu II ile beslenen anaerobik reaktörde KOİ giderim verimi mezofilik ve termofilik şartlarda sırasıyla, %45 ve %39 olmaktadır. Mezofilik koşullarda renk giderimi (sırası ile Pt-Co, 436nm, 525nm, 620nm) %51, %42, %55, %53 iken, termofilik koşullarda %39, %35, %43, %47 olmaktadır. Mezofilik (35 °C) koşullarda Renk ve KOİ giderim veriminin yüksek olması ve yüksek sıcaklığın ekstra maliyet getirmesinden dolayı işleme mezofilik (35 °C) koşullarda devam edilmiştir. Ancak yinede SKKY'deki deşarj standartlarını sağlamamıştır. Bu yüzden ileri arıtma olan ozonlama ile deşarj standardını sağlaması amaçlanmıştır. Ozonlama prosesinde 11,1 mg/dk, 12,1 mg/dk, 13,6 mg/dk ve 12,7 mg/dk uygulanan ozon dozlarında deneyler yapılmıştır. Ozonlama süreleri 5-15-30 dk olmaktadır. Anaerobik reaktör çıkış sularının 11,1 mg/dk uygulanan ozon dozunda 30 dk ozonlandıktan sonra KOİ, renk giderimleri sırası ile %36, %76(Pt-Co), %77(436nm), %85(525nm), %93(620nm) olmaktadır.

Ancak ozon deneyi esnasında 15 dk ya kadar atıksuyun renginde gözle görülecek şekilde renksizleştiği gözlenmiştir. Bu yüzden Anaerobik çıkış sularının ozon uygulama süresi 5-15 dk olarak belirlenmiştir. 12,13 mg/dk uygulanan ozon dozunda, 15 dk ozonlama süresinde KOİ ve renk giderimi %64, %76(Pt-Co), %71(436nm), %83(525nm), %91(620nm) olmaktadır. 12,7 mg/dk uygulanan ozon dozunda, 5dk ozonlama süresinde, KOİ % 68, renk ise ortalama %83 olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, tekstil atıksuyunun anaerobik, ozonlama ve aerobik proseslerinin arıtılabilirlik çalışması için respirometrik deneyi yapılmıştır. OTH'larına bakıldığında ham atıksuyun anaerobik arıtmadan sonra OTH'larının arttığı bu da modelleme ile birlikte yavaş ayrışan organik madde miktarında artış olduğunu göstermiştir. Ozonlama ile birlikte ise atıksu içerisinde organik madde miktarında ciddi bir azalma söz konusudur.

Toksisite deneyi, tekstil atıksularından renk ve KOİ'nin anaerobik,ozonlama ve aerobik sistemlerde giderimi sırasında bu kirleticilerin toksik etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Sonuç olarak, Atıksu, Anaerobik Çıkış suları %20-90 aralığında olup toksik sınıfında, Ozonlanmış anerobik çıkış suları ise %5-20 arasında olup toksik olabilir sınıfında olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak, tekstil atıksuyu arıtımında renk gideriminin anaerobik ve ozonlama proseslerinde, KOİ gideriminin ise aerobik arıtım ünitesinde gerçekleştiği, anaerobik/aerobik sistemlerin kullanımının verimli olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda, Türkiye'de tekstil atıksularının arıtımı için işletilmekte olan aktif çamur sistemlerinin önüne kurulacak anaerobik reaktörün, alıcı ortamların kalitesi açısından olumlu etkiler meydana getireceği sonucuna ulaşılmıştır.

INVESTIGATION OF COLOR REMOVAL IN TEXTILE WASTEWATER CONTAINING DYESTUFF WITH INTEGRATED TREATMENT APPROACH

SUMMARY

In this study, anaerobic treatment of dyes, which are important considerations during the treatment of textile effluents, were determined. Textile effluents have high strength characteristics and have no regulation in the Water Pollution Control Legislation in our country for the color parameter to discharge to receiving bodies yet. For this reason, textile effluents were generally treated using aerobic treatment and discharged to receiving bodies with high color. However, today, there are some mandatory rules for color removal from industrial wastewater in developed and developing countries. Therefore, studies on color removal were intensively concerned. In this study, COD and colour removal efficiency were investigated in anaerobic and anaerobic/aerobic sequential reactors.

Textile processing involves many different steps. In almost all of these steps, wastewater is generated. The amount and composition of these wastewaters depend on many different factors, including the processed fabric and the type of process. Changes in machines, used chemicals or other characteristics of the processes also change the nature of the generated wastewater. Until now, most research on textile effluents has been done on the mixed wastewater of a textile factory. However, when looking at water and chemicals savings, the processes should be regarded separately. This does not always mean that all of those streams also have to be treated separately. Combining selected streams can lead to a better treatable wastewater. One can think of for instance mixing of acid and alkaline streams to obtain wastewater with a neutral pH. Sometimes a stream can be separated from other streams to facilitate recovery of water or chemicals, or to prevent dilution of a difficult to remove compound.

The characteristics of the wastewaters generated by various textile manufacturing processes and the methods used for effluent characterisation. Effluent characteristics for single textile processes were gathered from many articles. The complete data set can be found in the projects' literature review report. Some problems regarding comparison of characterisation data were encountered. The biggest difficulty in comparing the data is missing information. Especially when mixed wastewater is concerned, it is usually referred to as 'textile finishing wastewater'. In textile industry terms, finishing is the final step in textile processing.

Effluent characteristics vary largely between processes and materials. Water usage entirely depends on the used equipment and fabric, and varies greatly between processes and materials. The amount of wastewater produced in a process like sizing

is small, but very concentrated. On the other hand, processes like scouring, bleaching and dyeing generate large amounts of wastewater, varying much in composition. Textile wastewater characterisation was published, discussing wastewater generated in the different textile processes that mainly on the dyeing process and dyeing wastewaters.

Dyes make the world more beautiful through coloured substances, but on the other hand they represent a serious pollution problem for the environment. Almost one million tons of dyes are annually produced in the world, of which azo dyes, characterized by an azo-bond, represent about 70% by weight. Azo dyes are the most common synthetic colourants released to the environment via textile, pharmaceutical and chemical industries. The discharge of azo dyes in water bodies is problematic not only for aesthetic reasons, but also because azo dyes and their cleavage products are carcinogenic.

The biological treatment of azo dye wastewaters has been extensively researched. Under aerobic conditions low colour removal efficiencies are achieved because oxygen is a more efficient electron acceptor, therefore having more preference for electrons than azo dyes. In contrast, anaerobic treatment generally gives good colour removal efficiencies. The anaerobic microorganisms not only generate the electrons to cleave the azo bond, but also maintain the low redox potential which is required for the transfer of reducing equivalents to the dye molecule. Although a complete mineralization cannot generally be reached anaerobically, the reductive transformation increases the susceptibility of the aromatic molecule to oxygenases attack. Therefore, for most of the azo dyes, a sequenced anaerobic/aerobic treatment is required not only for the reduction of the azo dye but also the mineralization of its cleavage products. Many reactor studies have been performed on the treatment of textile wastewater, normally using artificial wastewater containing azo dyes. Several monoazo dyes have been successfully treated by a two-step, anaerobic/aerobic process.

Three different types of wastewater used in this study. Raw wastewater from the factory, the water I, II and III are classified as. In addition to the aerobic system at the factory, anaerobic reactors operated thermophilic (55 °C) and mesophilic (35 °C) conditions, 0.07 kg/m³.gün thirds operated at an organic loading rate. First, the raw wastewater feed with raw wastewater I. COD removal efficiency of anaerobic reactor fed with raw wastewater II, mesophilic and thermophilic conditions, respectively, are 45% and 39%. Mesophilic conditions, color removal (Pt-Co, respectively, 436nm, 525nm, 620nm) 51%, 42%, 55% and 53%, while the thermophilic conditions are 39%, 35%, 43%, 47%. Mesophilic (35 °C) conditions, color and COD removal efficiency is high, and high temperature operation because of the extra cost in carrying mesophilic (35 °C) conditions were continued. But still not provide discharge standards at SKKY. Therefore, with the discharge standard for ozone is intended to provide advanced treatment. Ozonation process, 11.1 mg/min, 12.1 mg/min, 13.6 mg/min and 12.7 mg/min, the experiments were carried out at doses of ozone. Ozonation time is 5-15-30 min. Anaerobic reactor effluents 11.1 mg/min at a dose of applied ozone after 30 minutes COD and color removal is respectively 36%, 76% (Pt-Co), 77% (436nm), 85% (525nm), 93% (620nm). 12.13 mg/min at a dose of applied ozone, ozone for 15 minutes during the decolorization of the COD and color removal efficiency are 64%, 76% (Pt-Co), 71% (436nm), 83% (525nm), 91% (620nm). 12.7 mg/min at a dose

of applied ozone, 5 min ozonation period, COD removal is 68% , color removal is an average of 83%.

In this thesis, anaerobic, aerobic and ozonation processes treatability of textile waste water was performed respirometric experiment. After the anaerobic treatment of raw wastewater were increased OTH's. With this increase has been increase in the amount of slow decomposition. organic matter. Combined with ozonation has been a reduction in the amount of organic matter in wastewater. As a result, wastewater, anaerobic waters out 20-90% resulting in that the toxic class, the ozonated anaerobic effluent is between 5-20% has been found to be toxic class.

As a result, anaerobic color removal and ozonation processes for treatment of textile wastewater, COD removal occurred in the aerobic treatment unit, anaerobic / aerobic systems were productive use. As a result, the activated sludge systems that are operated in Turkey for textile wastewater treatment ana aerobic reactor will be installed in front of the receiving environment will bring positive effects in terms of quality has been concluded.

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Kaliteli bir yaşam sürdürmek için gerekli olan besin, su, hava, ısı ve benzeri kaynaklar asırlardır insanlar tarafından kullanılmaktadır. Ancak günümüzde temel gereksinimleri karşılamaya yetmeyen kaynaklar çevre üzerindeki baskıyı arttırmaktadır.

Sanayi devriminden günümüze kadar endüstri dallarında gözlenen gelişimlerle birlikte ortaya çıkan endüstriyel kirlenme, ekolojik dengenin bozulmasına yol açmaktadır. Özellikle, endüstrileşmeye bağlı olarak üretilen atıksular, alıcı ortamın özümleme kapasitesini aşmakta ve kirlenme tehlikesiyle karşı karşıya bırakmaktadır.

Endüstriyel kirlenmenin boyutlarının ortaya konması aşamasında tekstil endüstrisi önemli bir paya sahiptir. Tekstil endüstrisi dünyada gelişmiş ülkelerin ekonomisinde olduğu kadar, gelişmekte olan ülkelerin ekonomisinde de büyük rol oynamaktadır. Kullanılan hammadde, işletmedeki üretim tipi, üretimde kullanılan teknoloji ve kimyasal madde farklılıkları atıksuların miktarını, atıksularda bulunan kirleticilerin tür ve konsantrasyonlarının da değişkenliğe neden olmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksularının deşarj edilmeden önce arıtma işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir.

Sentetik boyarmaddeler tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya üretim faaliyetlerinde kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önüne alındığında, bu atıkların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır (Kaptan, 2002).

Renk, boyama işlemlerinin yapıldığı tekstil endüstrisi atıksularının en karakteristik parametrelerinden biridir. Alıcı ortamda hem estetik hem de ekolojik denge açısından ciddi problemler yaratmaktadır. Renkli sular güneş ışınlarının geçişini engelleyerek, fotosentez hızını yavaşlatmaktadır. Bu da ortamın çözünmüş oksijen değerinin

azalmasına ve dolayısı ile doğal ekosistem içerisindeki biyolojik mekanizmaların olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları ve diğer renkli atıksuların arıtılmasında fiziksel kimyasal ve biyolojik yöntemler yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya türü için kullanılamıyor olmaları, uygulamalarının sınırlı olmasına neden olmaktadır (Van der Zee, 2002). Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini ortaya koymuş ve biyoteknolojik metotları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemlerinin kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir.

Bu çalışmada amaç ; Tekstil atıksuyunun, fabrikada mevcut arıtma prosesi olan aerobik prosese ilave olarak anaerobik ve ozonlama prosesleri ile renk parametresinin Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ndeki deşarj standartlarına indirilmesidir

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay elyafları kullanarak tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsayan bir endüstri dalıdır. Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay ipliklerin hazırlanması; dokuma, örme veya başka yöntemler aracılığıyla dokunmuş kumaş, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanmasını kapsamaktadır. Yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalı olarak da tanımlanabilir. (EPA, 1997)

Tekstil endüstrisi, insanların gıda temininden sonra en önemli ihtiyaçlarından biri olan giyeceklerin üretildiği sektördür. 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 (Anonim, 2002).

Tekstil endüstrisi, sağladığı istihdam imkanı, üretim sürecinde oluşturduğu katma değer ve uluslararası ticaretteki ağırlılığı nedeniyle ekonomik kalkınmada önemli rol oynayan sektörlerin içerisinde de yer almaktadır. Gelişmiş ülkelerin 18. yüzyılda gerçekleştirdikleri sanayileşme sürecinde önemli yeri olan tekstil endüstrisi günümüzde de gelişmekte olan ülkelerin kalkınmalarında etkin bir rol oynamaktadır. Tekstil, gelişmiş pazar ekonomilerinde oluşturulan katma değer sıralamalarında da bu ülkelerin ileri teknoloji sektörlerinin ağırlığına rağmen ön sırada yer almaktadır.(Tubitak)

Tekstil endüstrisi, ülkemizde ham maddeleri yurt içinde üretilen en önemli sektörlerden biridir. Ülkemizin toplam ihracat gelirlerinin %40'a yakını tekstil ürünlerinden sağlanmaktadır. Ülkemizin toplam endüstriyel işgücünün %10'u bu sektörde çalışmaktadır. 1997 yılında ülkemiz dünya tekstil ihracatındaki %2,2'lik payı ile 13 uncu, dünya konfeksiyon ihracatındaki %3,5'lik payı ile 6'ncı ve

dünya tekstil konfeksiyon ihracatındaki %2,9'luk payı ile 11 inci en büyük ihracatçı ülke konumunda olmuştur. Başlıca ihraç pazarlarımız Almanya, ABD, İngiltere, Fransa ve İtalya'dır (Gönüllü, 2004).

Tekstil, Türkiye'de en önemli sektörlerden biri olması nedeniyle, atık üretiminin de en fazla olduğu sektörlerden önde gelenidir. Üretim için, çok fazla su tüketilmekte, bu suretle büyük miktarda atıksu oluşmaktadır. Tekstilde kullanılan kimyasal ve boyar maddeler genelde çevre ve insan sağlığına zararlı maddeler içermektedir. Tekstil endüstrisinin çevre için olumsuzluğunu azaltmak için, hammadde kullanımını azaltmak ve mümkünse geri dönüşüm ve tekrar kullanımları artırmak gerekir (Gönüllü, 2004).

Tekstil endüstrisi, birçok ülkenin ekonomisine katkıda bulunmasının yanında çeşitli sıvı, katı ve gaz atıklarının da ana kaynağını oluşturmaktadır. Endüstriyel aktivitenin bu çeşidi su ve enerji tüketiminin yanı sıra kirletici deşarjları yoluyla çevre üzerine negatif bir etkiye sahiptir. Kullanılan suyun miktarı ve oluşan atıksu fazlasıyla takip edilen işlemin belirli bir tipine tabi olmaktadır. Genel olarak boyama, yıkama ve apre(bitirme) işlemlerinde en fazla kullanım söz konusu olmaktadır (Fongsatitkul ve diğ., 2004).

2.2 Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler, işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerler. Endüstride uygulanan ana işlemler, haşıllama, haşıl sökme, ağartma, merserize etme, boyama, apreleme ve baskı olmak üzere gruplandırılabilirler (Kırdar, 1995).

Tekstil endüstrisinde işlenen genel elyaf çeşitleri ise pamuklu, yünlü ve sentetik elyaflardır. Kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak bazı farklı üretim işlemlerine de rastlanmaktadır; örneğin, yünlü ürünlere uygulanan karbonizasyon işlemi pamuklu ürünlerde merserizasyon 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)

2.2.1 Haşıllama

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

Haşıl maddesi, dokuma sırasında meydana gelebilecek aşınma ve kopmaları önlemek için çözgü ipliklerine uygulanır. Böylece çeşitli mekanik zorlamalarla karşı karşıya kalan lifler birbirine daha iyi yapışarak, daha kapalı, daha sağlam bir hale gelir ve kayganlıklarının artması sağlanarak dokumada performans artırılır (Gökkuş, 2006).

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

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

2.2.2 Yıkama ve haşıl giderme

Boyama ve aprelemeye kumaş hazırlamak için, haşıllama 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 1997, EPA 2000).

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

2.2.3 Ağartma

Bu proseste kullanılan kimyasallar, ipliklerin renginin ve pisliklerinin giderilmesi amacıyla kullanılır. Başlıca kullanılan ağartma maddeleri; güçlü oksitleyici maddeler olan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bu maddeler, bu proseste giderilen pisliklerle birlikte çıktı olarak deşarj edilir. Bu ağartıcı maddelerden özellikle hidrojen peroksit pamuklu kumaşların ağartılmasında kullanılır. Peroksit su ve oksijenle bozunur ve çözünmemiş katı parçalar yada gözlenebilen artıklar bırakır. Peroksit ilavesi atık akımında oksijen miktarını arttırır. (Kırdar 1995, EPA 1997, EPA 2000)

Ağartma prosesi üç adımda gerçekleştirilir;

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

2.2.4 Merseizasyon

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).

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

2.2.5 Boyama

Kumaş, elyaf 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).

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

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

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

2.2.6 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).

2.2.7 Baskı

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

2.3 Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması

2.3.1 Pamuklu tekstil endüstrisi

Pamuk elyafı, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımı, açma temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemleri kapsar. Bunlar çoğunlukla mekanik kuru işlemlerdir. Dokuma hazırlık işlemleri, bobin ve çile hazırlanması, çözgüler, haşıllama ve dokuma işlemlerini kapsar, bu işlemler de kuru işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarlarda su kullanımı vardır. Başlıca terbiye işlemleri; haşıl sökme, yıkama, pişirme, mersevizasyon, kasar, boyama ve apreleme işlemlerdir (Tünay, 1996).

2.3.2 Yünlü tekstil endüstrisi

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda gerçekleştirilen yünlü tekstil işlemlerinde ilk ve en önemli fark yünün (yaprak yapağı) yıkanmasıdır. Çok kirli, yağlı atıksu oluşturan bu işlem ayrı bir altkategori oluşturur. İlk aşamada yüne, taraklama gibi işlemler yapılır ve kamgarn veya strayhgarn iplik olarak sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur. Terbiye işlemleri arasında karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır. Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak su veya kimyasal maddeler ile fiksaj yapılır. Apre işlemleri keçelesmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemleri kapsar (Tünay, 1996).

2.3.3 Sentetik tekstil endüstrisi

Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk ve yünlülere karıştırılarak veya ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apre işlemlerinden geçer. Boyamada asit, bazik dispers, naftol gibi boyalar kullanılır. İpek, iplik üretiminde ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri bulunur. Halı

üretimi lateks ile taban kaplaması işlemlerini içerir. Keçeleştirilmiş ve dokusuz yüzeyli kumaş üretimi de keçeleştirme, yıkama, boyama vb. işlemleri kapsar (Tünay,1996).

2.4 Tekstil Endüstrisinin’de Alt Kategorizasyon Ve Deşarj Standartları

Altkategorizasyonun amacı, aynı kategori içinde olmakla birlikte üretim farklılıkları olan veya aynı ürünü farklı proses ve yöntemlerle üreten proseslerin atıksularında oluşacak karakter farklılıklarını ortaya koymaktır. Kirlenme karakterizasyonu ve kontrol önlemleri ancak bu şekilde kontrol içerisinde homojen birimlerin değerlendirilmesiyle gerçekleştirilir (Tünay, 1996).

Tekstil endüstrisi yapısı gereği değişken olduğundan, bu endüstri için sağlıklı uygulanabilirliği olan kirlenme bazlı bir altkategorizasyon oluşturabilmek, ancak endüstriye ilişkin detaylı veri toplanması ve daha sonra verilerin değerlendirilmesi ile gerçekleştirilebilir (Germirli ve diğ., 1996).

Tekstil endüstrisi hammaddeleri, üretim işlemleri, ürünler, su kullanımı ve atıksu özellikleri kriterleri dikkate alınarak altkategorilere ayrılmaktadır. Temel alt kategoriler 10 tanedir (Tünay, 1996). Bunlar:

1. Yapağı yıkama
2. Yün son işlemleri
3. Dokunmuş kumaş son işlemleri
4. Örgü kumaş son işlemleri
5. Açık elyaf ve iplik son işlemleri
6. Halı son işlemleri
7. Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi
8. Keçeleştirilmiş kumaş üretimi
9. Az su kullanılan işlemler
10. Koza işleme ve doğal ipek üretimidir

Yapağı yıkama altkategorisi: Ham yün ve diğer hayvan kılı elyaflarından tabi safsızlıkların yıkanarak giderilmesi işlemidir. Yün yıkama ile ham yünde bulunan tabi yün gresi, ter, dışkı, kir ve bitkisel maddeler uzaklaştırılır. Yün elyafa uygulanan ilk ıslak işlem olan yıkama prosesinde, deterjan yıkama ve solvent yıkama olmak üzere iki yöntem söz konusudur. Proses, yıkama çözeltisinin ters akımla aktığı dört

adet açık tankta yürütülür. Bu tanklardan ilk ikisi deterjan ve sabun içerirken, son ikisi elyafı çalkalamada kullanılır.(Tünay, 1996)

Yün son işlemleri altkategorisi: Bu alt kategori, hayvansal kıl veya yün elyafı- hayvansal kıl karışımı kumaşlara toplam üretiminin %5'i oranında ağartma, yıkama, boyama, ateşe dayanıklı hale getirme, güve yemelik v.b. işlemlerden birisinin uygulanmasını kapsamaktadır. Karbonizleme işleminin yer aldığı yün elyaf veya iplik, diğer hayvansal kıllar ve yün elyafı- hayvansal kıl karışımı için yapılan son işlemler de bu kategori kapsamındadır. Yünlü kumaş son işlemleri, değişken kimyasal kullanımı ve yüksek kirlilik yükü oluşturması sebebiyle ayrı bir kategori olarak ele alınmıştır. Bu alt kategoride kendine has tekstil boyaları kullanılmaktadır. Bu alt kategoriye giren endüstrilerin atıksularında boyalardan kaynaklanan krom bulunabilir. Yapağı yıkama, yün elyafında bulunan ve istenmeyen maddeleri gidermek için uygulanır. Yıkamadan sonra su ortamına geçecek ot, saman, yem, tohum, diken, gübre, koyunun dışkı maddeleri, kum, toprak, katran, boya ve yapıştırıcı maddeler ile hayvanları haşere ve hastalıklara karşı koruyan ilaçlı maddeler kirlilik meydana getirmektedir (Sevimli, 2000).

Az su kullanılan işlemler altkategorisi: Bu alt kategori, iplik yapımı, dokuma, kumaş emprenyeleme, lastik kordu ve kord bezi emprenyeleme, halı tafting, halı tabanı yapımı gibi çok çeşitli kuru işlemleri kapsar. Bu alt kategoride esas atık kaynağı, kullanılan donanımdan sızma sonucu oluşan atıksu ve yıkama sularıdır. Bu proseslerde, su öncelikle temizlik amacıyla kullanılır ve üretimlerin proses suyu ihtiyacı azdır (Sevimli, 2000).

Dokunmuş kumaş son işlemleri altkategorisi: Bu alt kategori, dokunmuş kumaşlara haşılama, haşıl sökme, yıkama, ağartma, mersevizasyon, boyama, baskı, apre v.b. işlemlerinden birinin uygulanmasını kapsamaktadır. Çoğunluğu dokunmuş kumaş son işlemleri olmakla birlikte, kumaş dokuma ve iplik son işlemleri de uygulayan entegre tesisler, dokunmuş kumaş alt kategorisi kapsamındadır (Sevimli, 2000).

Örgü kumaş son işlemleri altkategorisi: Bu alt kategori, çoğunluğu örgü olan pamuklu veya sentetik kumaşlara uygulanan yıkama, ağartma, boyama, baskı, apre v.b. işlemlerini kapsar. Dokunmuş kumaş son işlemlerinden farkı; haşılama, haşıl

sökme ve merserizasyon işlemlerinin olmamasıdır. Bu sebeple kirlilik yükü de az olmaktadır (Sevimli, 2000).

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

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

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

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

Koza işleme ve doğal ipek üretimi altkategorisi: Bu alt kategori, koza kaynatma (pişirme), ipek çekimi işlemleri ve ipek ipliği üretimini kapsamaktadır. Günümüzde kullanılan bu alt kategorizasyon, uygulama açısından kısıtlı kullanıma sahiptir. Bu sebeple, uygulanan üretim proseslerine bağlı olarak etkili faktörler daha yakından incelenip yeni alt kategorizasyon yapısı oluşturulmalıdır (Germirli ve diğ., 1990).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre tekstil endüstrisi atıksuları aşağıdaki gibi 7 kategoriye ayrılmaktadır.

- 1- Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye
- 2- Dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri
- 3- Pamuklu tekstil ve benzerleri
- 4- Yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri
- 5- Örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri
- 6- Halı terbiyesi ve benzerleri
- 7-Sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleridir. Çizelge 2.1’de altkategorilere göre atıksu oluşturan işlemler verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Altkategorilerde atıksu oluşturan işlemler. (SKKY, 1988)

ALTKATEGORİLER	İŞLEMLER
Yapağı Yıkama	Yıkama Durulama Boyama Ağartma
Yünlü Kumaş Son İşlemler	Yıkama Durulama Karbonizasyon ve Yıkama Dinkleme ve Yıkama
Az Su Kullanılan İşlemler	Haşılama Haşıl Sökme Pişirme-Yıkama Merserize-Yıkama
Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	Ağartma-Yıkama Boyama-Yıkama Basma Apre-İkmal Yıkama
Örgü Kumaş Son İşlemler	Pişirme ve Ağartma Boyama-Yıkama Basma Apre-İkmal Boyama ve Baskı
Halı Üretimi Son İşlemleri	Kurutma Lateks Kaplama Boyama
Stok ve Elyaf Son İşlemleri	Ağartma Merserizasyon Yıkama

Tekstil endüstrisinde oluşan atık sular, üretim prosesine göre deşarj edilmeden önce çevreye verilen kirliliğin en aza indirgenmesi Resmi gazete yayın tarihi 31/12/2004 olan 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin belirlediği standartları sağlamalıdır. Çizelge 2.2’de pamuklu ve sentetik tekstil atıksuyu deşarj standartları verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Tekstil sanayii atık sularının alıcı ortama deşarj standartları (SKKY,2004)

Pamuklu Tekstil ve Benzerleri			
PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASALOKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
Renk	(pt-Co)	120	110
pH	-	6-9	6-9
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 ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	12	10
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	2
Renk	(pt-Co)	120	110
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 2.3’ de Tekstil Endüstrisi için SKKY’ne yeni hazırlanan tasarıda yer alan deşarj standartları verilmektedir. Bu tasarıda renk parametresi Pt-Co değeri yerine RES ölçüm yöntemiyle elde edilen 436,525,620 nm dalga boylarında verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Tekstil endüstrisi alıcı ortam için verilen deşarj limitleri.

PARAMETRE	BİRİM	TEMSİLİ ANLIK VEYA 2 SAATLİK KOMPOZİT NUMUNE
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI	mg/l	250
TOPLAM KJELDAHL AZOTU	mg/l	50
SÜLFÜR (S ⁻²)	mg/l	1
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)		4
RENK		
436 nm dalga boyu (sarı aralığı)	(RES (m ⁻¹))	9
525 nm dalga boyu (kırmızı aralığı)		7
620 nm dalga boyu (mavi aralığı)		5
pH		6-9

2.5 Tekstil Boyalarının Karakteristikleri Ve Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Tekstil ürünlerine çeşitli özellikler kazandırmak amacıyla yapılan işlemler neticesinde organik ve inorganik kirlilik yaratan maddeler atık suya karışmaktadır. İplik kumaş gibi ürünlere renk kazandırmak için yapılan çalışmalar sonucunda meydana gelen kirlilik, tekstil atık suları içinde çok büyük paya sahiptir. Bu ürünlere renk kazandırmak için geçmişte bitki köklerinden elde edilen boyar maddeler kullanılırken artık günümüzde daha ucuza daha fazla boyama kapasiteli kimyasal yapılı boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları değiştirilerek renklerinde solmaya ve diğer çevresel faktörlere dayanıklı (rekalsitran yapılı) boyarmaddeler elde edilmekte ve tekstil sektörü ürünlerinin renklendirilmesinde çoğunlukla bu vb. boyarmaddeler kullanılmaktadır (Yaşar, 2004).

Renklendirmede kullanılan kimyasal bileşiklere boyarmadde denir. Boya ise boyarmaddeye çeşitli katkı maddeleri katılması sonucu elde edilir. Boyarmaddeler genellikle sentetik olmakla beraber, doğada da bulunabilirler. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanlardan, bitkilerden, maya ve bakteriler gibi mikroorganizmalardan basit fiziksel ve kimyasal işlemler sonucunda elde edilmektedir.

Boyarmaddeler organik yapıda olup, çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir reaksiyona girerek birleşirler ve cismin yüzey yapısını değiştirerek renk oluştururlar. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, zararlı atık olarak kabul edilmektedirler.

Boyarmaddeler genellikle suda çözünebilir yapıda oldukları halde, bazıları proses sırasında çözünebilirlik kazanır ve sonra çözünemez duruma gelirler (Ölmez, 1999).

Boyar madde molekülleri, aromatik yapı gibi boyanın elyafın üzerine ve içine tutunması sağlayan kromojen gruplar içerir. Kromojen gruplar, kromofor adı verilen grupları içeren aromatik yapıdır. Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre; Nitroso, Nitro, Azo, Etilen, Karbonil, Karbon-Azot, Kükürt grupları olmak üzere 7 gruba ayrılırlar (Vandevivere ve ark., 1998). Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar (Sarıoğlu ve Dean, 1998).

Kromojen gruplardan en çok bilinenleri üretilen boyarmaddelerin %60-70'lik kısmını oluşturan azo (Carliell ve ark. 1995) ve antrakınon tipleridir. (Buckley 1992). Tekstil atıksularından renk gideriminde reaktif boyalar üzerinde yoğun bir çalışma başlamıştır. Nedenlerinden birincisi, reaktif boyalar diğer boyalar arasında yaklaşık %20-30'luk bir pazar payına sahiptir (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 dm³ oranında boya bulunmaktadır (Gähr ve diğ. 1994, Steenken-Richter ve Kermer 1992).

Kromofor grubunu taşıyan kromojenin boyarmadde olması için molekülde kromofordan başka oksokrom denilen amino [- NH₂], yer değiştiren amino [NHR, - NR₂], hidroksil [-OH], metoksil [-OCH₃], sülfonik [SO₃H] ve karboksil [COOH] gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün suda çözünmesi ve elyafa karşı afiniteye sahip olmasını da sağlar. (Ölmez, 1999).

Boyarmaddeler çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Çizelge 2.2'de tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler sınıflandırılarak özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri. (EPA, 1997)

Boya Sınıfı	Tanımlaması	Tipik Uygulamaları
Asit Boyalar	Suda çözünebilen anyonik bileşenlerdir	Yün, naylon
Bazik Boyalar	Suda çözünebilen, zayıf asidik boyar maddelerdir ve oldukça parlak boyalardır	Akrilik, bazı polyesterler
Direkt Boyalar	Suda çözünebilen, anyonik bileşenler olup mordantsız selülozklere doğrudan uygulanabilir.	Pamuk, rayon ve diğer selülozklere
Dispers Boyalar	Suda çözünmeyen boyalardır	Polyester, asetat ve diğer sentetikler
Reaktif Boyalar	Suda çözünebilen, anyonik bileşenlerdir ve bu boyalar en geniş sınıf aralığına sahiptir.	Pamuk, diğer selülozikler yün
Sülfür Boyalar	Sodyum sülfatın sülfür içeren organik bileşenleridir	Pamuk, diğer selülozikler yün
Vat Boyalar	En eski boyalardır ve kimyasal yapıları oldukça karışıktır. Suda çözünmezler	Pamuk, diğer selülozikler yün

2.5.1 Boyarmaddelerin 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. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması;

- Nitro boyalar
- Nitrozo boyarmaddeler
- Arilmetan boyarmaddeler
- Kinakridonlar
- Kinonimin boyarmaddeler
- Atrakinson boyarmaddeler
- Polisiklik küpe boyarmaddeler
- İndigo boyarmaddeler
- Kükürtlü boyarmaddeler
- Polimetin boyarmaddeler
- Azometin boyarmaddeler
- Azo boyarmaddelerden oluşmaktadır.

Kimyasal yapılarına göre tekstil endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan boyalar, azo boyalarıdır ve ikinci sırada atrakinon boyalar yer almaktadır.

Azo boyarmaddeler

Azo bileşikleri çift bağla bağlanmış bir azo grubuyla bağlı iki organik molekülü içeren sentetik olarak oluşturulmuş organik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin içindeki azo grubu ısıyı absorblayarak içinde bulundukları bileşiğe çeşitli renkler vermektedirler. Bu renkler genellikle sarı, turuncu ve kırmızı olmaktadır (Santos ve diğ, 2007).

Boyarmaddelerin hazırlanmasında azo bağ içeren bileşikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyarmaddeler tekstil, kozmetik, kağıt, deri, mürekkep, gıda ürünleri ve diğer maddelerin renklendirilmesinde kullanılırlar (Meyer ve diğ, 1992; Chen ve diğ, 2003).

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün sınıflardakinin toplamından daha fazladır. Küpe ve kükürt boyarmaddelerinin dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo (—N=N—) grubu ile karakterize edilmektedirler (Hao ve diğ, 2000; Pandey ve diğ, 2007).

Azo boyarmaddeler, yapısında amino yada oksijen grubu olduğundan dolayı bazik veya asidik özellik göstermektedirler. Azo boyarmaddelerin asidik özellikleri, molekül yapısında sülfon grupları bulunduğunda yükselmektedir. Yapısında sülfon grubu bulunan azo boyarmaddeleri Na tuzları, Ba ve Ca tuzları olarak bulunmaktadır. Yapısında sülfon ve karboksil grubu olmayan azo boyarmaddeler suda çözünmezler. Azo boyarmaddelerin kimyasal yapısı ile renk arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, boya molekülündeki azo grupların sayısı arttığında renk şiddeti de artmaktadır.

Bazik yapıları azo boyarmaddelerin genellikle pamuk boyanması için kullanılmakta, asidik azo boyarmaddelerin ise hayvansal liflerin boyanmasında kullanılmaktadır. Bazik azo boyarmaddelerin kullanım alanı deri ve kağıt sanayisidir, tekstil endüstrisinde genellikle kullanılmaz. Asidik azo boyarmaddeler yün ve elyafların boyanmasında kullanılırlar. Azo boyaları aşırı elektron alma eğilimlerinde oldukları için klasik aerobik proseslerle parçalanamamakta ve anaerobik proseslere ihtiyaç duyulmaktadır (Brown ve Hamburger, 1987; O'Neill ve diğ, 2000b).

Oluşan ara ürünler (aromatik aminler) ise canlılar üzerinde toksik, mutajenik ve kanserojenik etki göstermektedir ve bu ara ürünler de aerobik kademedede giderilebilmektedir (Chung ve Cerniglia, 1992; Shaw ve diğ, 2002).

Atrakinon boyarmaddeler

Atrakinon boyarmaddeler, karbonil boyarmaddelerin temel yapısına sahip, atrakinon türevlerinden oluştuğu belirtilmektedir. Atrakinon yapısı Ekler 2’de verilmiştir. Bu grup boyalar, oksi ve aminoatrakinon sınıflarına ayrılmaktadır. Atrakinon boyarmaddeleri birleşik aromatik yapılarından dolayı, parçalanmaya karşı daha dirençlidirler. Oluşan atıksular da uygun ve yeterli arıtım yapılmadığında stabildir ve çevrede uzun süre kalabilmektedir. Tekstil boyaları içinde atrakinon boyalar, azo boyalardan sonra ikinci önemli sınıfı oluşturmaktadır (Santos ve diğ, 2007). Atrakinon boyalar, bütün görünebilir spektrumlarda geniş bir renk aralığına sahiptir. Fakat yaygın olarak menekşe rengi (violet), yeşil ve mavi renkler kullanılır (Fontenot ve diğ, 2002).

2.5.2 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. Azoik Boyar Maddeler
- X. Metal Kompleks Boyar Maddeler

Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Moleküllerinde pozitif (+) yük taşıyan boyarmaddelere “katyonik boyarmaddeler” veya “bazik boyarmaddeler” adı verilmektedir. 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 çözeltide boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla, elyaf-boyarmadde tuzunu meydana getirir. (Dikmen, 1998). Bazik boyarmaddelerin çoğu diarilmetan, triarilmetan, antraquinone veya azo bileşikleri yapılarını içermektedir. Kolor indekste bulunan bütün boyarmaddelerin yaklaşık %5’i bazik boyarmaddeler sınıfına girmektedir (Van der Zee, 2002).

Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetidir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla zayıf asidik ortamda boyama yapılır. 80-90°C de polyakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyar ve kumaştan ayrılmazlar.(Dikmen, 1998).

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

Asit boyarmaddeler

Boyama işleminin asidik (pH=2–6) banyoda gerçekleştirilebilmesi nedeniyle bu ismi almaktadırlar. Molekülde bir yada birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyarmadde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler (Dikmen 1998). Suda çözünür ve boyama 60-80 °C’de asidik veya nötr ortamda yapılır. Asit boyaların yaş haslıkları zayıftır ve iyileştirmek için mordanlar kullanılır. Mordanlar Cr, Sn, Cu ve Al içerirler. Asit boyar maddelerin elyafa fiksasyonu boya çeşidine göre % 80-93 arasında değişmektedir.

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

Direkt boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler, özellikle selülozik lifler için yüksek boyama eğilimi olan büyük molekül yapıya sahip boyarmaddelerdir. Van der Waals kuvveti ile liflere

bağlanmaktadır (Van der Zee, 2002). Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir (Dikmen, 1998). Direk boyaların çoğu disazo, poliazo grubu taşıyan azo boyar maddelerdir.

Direkt boyarmaddelerin ucuz olmaları, boyama işlemlerinin çok basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerden dolayı tercih edilirler. Direkt boyalar, tekstil boyaları arasında en basit boyama tekniğine ihtiyaç duyan boya grubudur. Buna karşın suda iyi çözülmeleri, lif üzerine çok sıkı yapışmamaları nedeniyle yıkama dirençleri azdır ve düşük haslıklara sahiptirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bazıları ise kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar (Dikmen, 1998).

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

Mordan boyarmaddeler

Boyamada kullanılan en eski boyalardan biridir. Genellikle yün, deri, ipek, kağıt ve selüloz liflerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Van der Zee, 2002). Mordan boyarmaddeler, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşıyan mordan kelimesinden dolayı bu ismi almaktadır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girmektedir. 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. Krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir (Dikmen, 1998). İpek, naylon, selülozik elyaf ve esas olarak yün boyamda kullanılırlar. Bu boyar maddeler çeşitli renklerdeki metal kompleksleri oluşturmak için alüminyum, krom, kobalt, bakır, nikel veya demir tuzlarını bağlayıcı kabiliyeti olan grupları içerirler (EPA, 1996).

Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyar maddeler, diğer bütün boyar maddelerden farklı olarak lif makromolekülleriyle reaksiyona girebilen ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen boyar maddelerdir. Gerçek bir kovalent bağ oluşturmaları nedeniyle

elyaf üzerine kuvvetli bir şekilde tutunmaktadırlar. Selülozdaki hidroksil, yündeki amino ve hidroksil ve poliamidlerdeki amino grupları aktif gruplardır. Reaktif boyar maddeler bu gruplarla bağ yapabilen fonksiyonel gruplar bulundururlar. Kovalent bağ alkali ortamda oluşur ve mordanlardaki metal kompleks bağlarından daha sağlamdır. Reaktif boyar maddeler kimyasal yapılarında elyafa bağlanan ve renk veren kromofor grubu, elyafın aktif grubuyla reaksiyona giren reaktif grup , bu iki grubu bağlayan köprü grup ve suda çözünürlüğü arttıran sülfonik asit grubu bulundururlar.

Reaktif boyar maddeler, genellikle pamuk ve rayon gibi selülozik elyafların boyanmasında; bazen de yün, ipek, naylon ve deri boyamada kullanılırlar. Fiksasyonun sağlanması için çok miktarda tuz kullanılır. Buna rağmen boya banyolarından önemli miktarda fiske olmamış boyar madde, tuz ve banyonun reaktif boyar maddeden temizlenmesi için kullanılan anyonik deterjan deşarj edilir. Tipik olarak elyafa fiksasyon % 60-90 arasında gerçekleşir.

Reaktif boyar maddelerin bazı genel özelliklerini şöyle sıralayabiliriz;

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

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

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

Küpe (vat) boyarmaddeler

Küpe boyarmaddeleri, karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler indirgeme reaksiyonu ile suda çözünebilir hale getirilmekte ve böylece elyafa tutunması sağlanmaktadır. Elyafa bağlanması sağlandıktan sonra oksidasyon işlemi ile suda çözünmez hale getirilmektedirler.

Küpe boyarmaddeler, moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Bunlar suda çözünmezler; fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşürler. Loyko bileşiği elyaf tarafından adsorplandıktan hemen sonra oksitlenerek suda çözünmeyen pigmente dönüşür.

Vat boyar maddeler, genellikle pamuk ve selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca naylon ve polyester-selülozik elyafın boyanmasında, nadiren yün ve asetat boyanmasında da kullanılırlar (Sevimli, 2000). Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı mukavemetleri oldukça yüksektir (Dikmen, 1998).

Bunun yanında, diğer tekstil boyalarında pek rastlanmayan bir klor mukavemeti gösterirler. Bu ayrıcalıklı haslık özellikleri diğer selüloz boyaları ile elde edilemez.

Dispers boyarmaddeler

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. (Dikmen, 1998). Suda çözünürlükleri çok düşüktür. Sentetik elyaf polimerlerine dispersiyonla transfer edilirler. Polyester elyaf, yüksek kristalinite ve belirgin hidrofob özellik gösterdiğinden büyük moleküllü boyarmaddeler elyaf içerisine kolay nüfuz edemezler (Özcan, 1984). Bu yüzden boyama işlemi uzun sürmektedir. Uygulama için bazen yüksek sıcaklık ve basınç gereklidir. Elyafa fiksasyonu % 80-

92 arasındadır. Sentetik elyaflarda yaygın olarak, polyesterde ve selüloz asetat rayon, naylon, akrilik elyaf gibi malzemelerin boyanmasında kullanılır (Sevimli, 2000).

Dispers boyarmaddelerin dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat elyaf içine difüzyon oldukça yavaştır. Öyle ki dengeye varmak için gerekli olan zaman çok fazla olduğundan bu koşullar altında boyama pratik değildir. Normal basınç altında çalışan ve maksimum 100 °C'a kadar ısınan cihazlarda poliesterin ancak difüzyon hızı yüksek olan küçük moleküllü dispers boyarmaddelerle açık ve orta şiddetteki renklere boyanması mümkündür. Orta renk şiddetinde boyama istenildiğinde, genellikle %2-5 arasında dispers boyarmaddeler kullanılır. Dispers boyarmaddelerin bazıları termofiks koşullarda (özellikle buhar kuru değilse) dayanıklı değildir. Süblimleşmeye yatkınlıkları fazladır. Bu durum naylona bitişik malzemenin boyanmasına neden olmaktadır (Özcan, 1978).

Kükürt boyar maddeler

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

Sülfür boyalar

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).

Azoik boyar maddeler

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

kahverengi ve siyah renkler oluştururlar. Yaş ve ışık haslıkları iyidir (Sevimli, 2000).

Metal kompleks boyar maddeler

Bileşimlerinde azo ve anyonik gruplar bulundurduklarından, protein ve poliamid elyaflarda dayanıklı olduklarından asit boyalar olarak sınıflandırılırlar. Anyonik gruplar metal boya oranına bağlı olarak değişir. Metal kompleks boyalarda en çok kullanılan krom ve kobalt tuzlarıdır. 1:1 metal kompleks boyalar bir veya iki adet -SO₃H grubu taşırlar ve kuvvetli asidik ortamda uygulanırlar. 1:2 metal kompleks boyalar iyonize grup taşımazlar, ancak boyanın suda yeterli çözünürlüğünü sağlamak için -SO₂CH₃ veya -SO₂NH₂ gibi yüksek dereceden polar gruplar taşırlar. Bu tip boyalar zayıf asit veya nötral ortamlarda uygulanırlar (Vigo, 1994; Sevimli, 2000). Tekstil atıksularınında kullanılan boyar maddeler uygulamalarına göre Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Uygulamalarına göre boyar madde sınıflandırılması.(Sevimli,2000)

Boya sınıfı	Karakteristik	Elyaf tipi	Boya-elyaf tutunma mekanizması
Asit	• anyonik • suda çözünürlüğü yüksek • yaş haslıkları zayıf	• naylon • yün	• iyonik bağ
Metal kompleks asit boya	• anyonik • suda çözünürlüğü düşük • yaş haslıkları iyi	• naylon • yün	• iyonik bağ
Direk	• anyonik • suda çözünürlüğü yüksek • yaş haslıkları zayıf	• pamuk • viskon	• iyonik bağ
Bazik veya katyonik	• katyonik • suda çözünürlüğü yüksek	• akrilik	• iyonik bağ
Dispers	• kolloidal dispersiyon • suda çözünürlüğü çok düşük • yaş haslıkları iyi	• polyester • naylon • akrilik • selüloz asetat	• koloidal impregnasyon • adsorpsiyon
Reaktif	• anyonik • suda çözünürlüğü yüksek • yaş haslıkları iyi	• pamuk • yün • viskon	• kovalent bağ
Sülfür	• kolloidal • suda çözünmez • yaş haslıkları iyi	• pamuk • viskon	• boya banyoda ipliğe çöktürölür
Vat	• kolloidal • suda çözünmez • yaş haslıkları iyi	• pamuk • viskon	• boya banyoda ipliğe çöktürölür

Çizelge 2.5 (devam) : Uygulamalarına göre boyar madde sınıflandırılması.
(Sevimli,2000)

Boya sınıfı	Karakteristik	Elyaf tipi	Boya-elyaf tutunma mekanizması
Azoik	• kolloidal • suda çözünmez • yaş haslıkları iyi	• pamuk • viskon	• boya banyoda ipliğe çöktürülür
Mordan veya krom	• anyonik • suda çözünür • yaş haslıkları iyi	• yün	• iplik-krom boya kompleksi

2.5.3 Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler yapılarına bağlı olarak farklı çözücülerde çözünürler. Boyar maddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen boyar maddeler ve suda çözünmeyen boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılır.

Suda çözünen boyar maddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup

içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir 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 İnancıcı 1990).

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 içinde oluşturulan boyarmaddeler
- VI. Pigmentler (Başer ve İnancıcı 1990).

2.6 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 (Kestioğlu 1992).

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atık suların ana kaynağı, doğal liflerin yıkanması, ağartılması ve boyanması basamaklarıdır. Bu basamakların yanı sıra haşılama ve haşıl sökme işlemleri de içerdikleri nışta yüzünden atık sulara oldukça yüksek miktarda KOI kazandırmaktadırlar. Kullanılan liflerin, boyarmaddelerin işletim sırasında kullanılan kimyasalların ve son ürünlerin çok çeşitli olmasından dolayı meydana gelen atık sular kimyasal kompleksliğe ve farklılığa sahiptir (Pagga ve Brown, 1986; Rajaguru ve diğ., 2000). Tekstil atık suyunun oluştuğu alanlar ve atık suya verdiği kirlilik parametreleri Çizelge 2.6’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.6 : Tekstil atık suyu üretim alanları ve kirletici parametreler.

Üretim alanı	Kirletici parametreler
Haşıl sökme	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)
Hazırlama	Büyük su hacimleri
Boyama	BOİ, KOİ, sıcaklık, pH, metaller, sucul toksisite
Baskı	BOİ, KOİ, TAKM, sıcaklık, pH, metaller, hava emisyonları
Bitim işlemleri	BOİ, KOİ, TAKM

Boya kazanlarından kaynaklanan atık suyun karakteristiği, boyarmaddenin çeşidine, fabrikada uygulanan proseslere, boyamada kullanılan teknoloji çeşidine ve yardımcı bağlayıcı maddelerin konsantrasyonuna bağlı olarak her zaman değişiklik gösterir (Talarposhti ve diğ, 2001).

Tekstil atıksularında bulunan; biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler, renk, toksik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler (AOX), pH ve tuzlar önemli kirleticilerdendir (Şen ve Demirer, 2003). Bir tekstil endüstrisinden gelen atıksular, yüksek görünürlükte renk, yaklaşık 800-1600 mg/L KOİ, 9-11

aralığında pH ve 6000-7000 mg/L toplam katılar ile karakterize edilmektedir (Manu ve Chaudhari, 2002)

Aşağıda Çizelge 2.7’de boyama prosesinde genelde kullanılan yardımcı kimyasallar verilmiştir. Bu kimyasallar tekstil mamulü üzerine tam olarak fikse olmadığından ya da görevi bittikten sonra mamulden reaksiyon sonrası ayrıldığı için fazla miktarda atık suya karışmaktadır.

Çizelge 2.7 : Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar.
(Kocaer ve Alkan, 2002)

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks Yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers Edici/Düzgünleştirici ve Yüzey Aktif Maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller, Klorlu benzenler	Adsorbsiyonun artırılması

Tekstil atık suları yüksek konsantrasyonda boyarmadde, BOI , KOI ve AKM içerir. Aynı zamanda bu sular yüksek alkanite ve sıcaklığa sahiptir (Kestioğlu ve Yalılı, 2006). Ayrıca bu atıksuların sıcaklığı yüksek olduğu için (40-90 °C) çözünmüş katı madde muhtevası da yüksektir.

Tekstil atıksularının pH ‘ı 2-12 arasında değişebilir ve bu değişim kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerini olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle proseslerde önceden boya atıksuyunun pH’ı uygun değere ayarlanmalıdır.

2.7 Tekstil Atıksularında Renk Parametresi Ve Renk Ölçüm Metotları

2.7.1 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 tayfin absorblanamayan kısımlarının bıraktığı etki olarak tanımlanabilir. Üzerinde kromofor bir grup taşıyan bileşiğe ise ‘kromojen’ adı verilir. Kromofor grupları, nitro ($R.NO_2$), nitrozo ($-N_2O$), azo ($-N=N-$), karbonil ($C=O$), etilenik çifte bağ ($-C=C-$), tiyokarbonil ($-C=S$) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur.

Organik bir bileşiğin boyar madde için olması molekülde kromofordan başka oksolom amino ($-NH_2$), yer değiştiren amino (NHR , $-NR_2$), hidroksil ($-OH$), metoksil ($-OCH_3$), sülfonik (SO_3H) ve karboksil ($COOH$) gruplarının da bulunması gerekir. Asidik boyar maddelerin oksolom grupları genellikle fenol hidroksili, bazik boyar maddelerin oksolomları ise $-NH_2$, $-NR_2$, NHR gibi bazik gruplardır. Oksokromlar renkli organik bileşiğe iki sebeple boyar madde özelliği kazandırır:

- Oksokrom gruplar elektron kaynağı olup ortaklanmamış elektron çift veya çiftleri içerir. Bu elektron çiftleri molekülün hem uzun dalga boylarının absorplanmasını (rengin yoğunluğunun artışı) ve hem de az konsantrasyonda daha çokabsorpsiyon yapmasını (rengin şiddetinin artışı) sağlar.
- Oksokrom gruplar mordan boyar maddelerin kumaşla birleşmesini sağlar. (Vigo 1994).

Renk, ışığa bağlı bir kavramdır. Işığın olmadığı karanlık bir yerde cisimlerin renklerini fark etmek mümkün değildir. Gözümüz sadece ışığa karşı duyarlı olduğundan, ancak ışığın varlığında renkler fark edilebilir. Renk kelimesi ise subjektif bir kavram olup birçok anlamda kullanılabilir (Gönder, 2004).

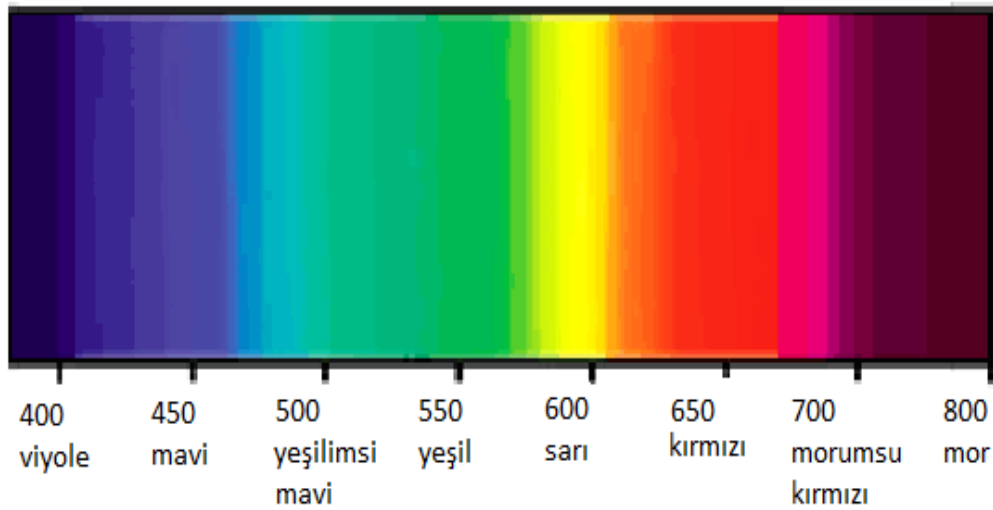
Psikolojik renk, insan beyninde uyandırılan bir duygu olarak ifade edilebilir. Fizyolojik renk, farklı ışık türlerinin (örn. Güneş ışığı, elektrik lambası vs.)

gözümüzün retinasında ve görme sinirlerinde oluşturduğu fizyolojik olaylar topluluğudur.

Fiziksel renk ise belirli bir ışığın hangi dalga boylarını hangi oranda içerdiğinin ölçü ve rakamlarla kesin olarak belirtilmesidir. Fiziksel renk, spektroskopik yöntemlerle ölçülmektedir (Gönder, 2004). Çizelge 2.6.'de absorblanan dalga boylarına göre yansıtılan renkler verilmiştir.

Çizelge 2.8 : Absorblanan ve yansıtılan dalga boyuna göre renk oluşumu.
(Vigo,1994)

Dalga Boyu, nm	Absorbe edilen renk	Komplementer renk
400- 435	Menekşe	Sarı - yeşil
435- 480	Mavi	Sarı
480- 490	Yeşil- Mavi	Oranj
490- 500	Mavi- Yeşil	Kırmızı
500- 560	Yeşil	Mor
560- 580	Sarı- Yeşil	Menekşe
580- 595	Sarı	Mavi
595- 605	Oranj	Yeşil - Mavi
605- 700	Kırmızı	Mavi - Yeşil



Şekil 2.1 : Görünür spektrum (nanometre dalga boyunda). (Vigo,1994)

Görünen ışık 400 - 750 nm dalga boyunda olup, elektromagnetik spektrumun çok küçük bir kısmını oluşturur. Menekşe renkli görünen maddede sarımsı yeşil ışığın dalga boyu ($\lambda=560-580$ nm), yeşil renkli görünen maddede kırmızı ışığın dalga boyu ($\lambda=605-750$ nm) absorplanmıştır.

Renk, atıksu deşarjında mevcut standartlara göre sınırlayıcı bir parametre olmamakla birlikte estetik açıdan bir problem yarattığı gibi suyun yeniden kullanım imkanını da kısıtlamaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilmiş olan kıyısal deşarj standartında renk için açık denizlere deşarj sırasında maksimum 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlarda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir. Avrupa Birliği ülkelerinde ise Avrupa Normu EN ISO 7887 çerçevesinde endüstriyel atıksular için de renk parametresi ve sınırları verilmektedir (Mahramanlıoğlu ve diğ., 2006)

Türkiye’de yasal mevzuatta renk parametresi bazı yönetmeliklerde yer almaktadır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY)’nde Bölüm 6’da verilen “Alıcı Su Ortamına Atıksu Deşarj İzni” ile ilgili maddelerden Madde 37’de renk parametresine değinilmektedir. Bu maddeye göre: Alıcı su ortamında renk parametresi 300 birim (Pt –Co) den fazla ölçülür ise ortama deşarj yapan ilgili işletmelerin sektör tablolarındaki analizler yeniden yapılır. Yapılan analiz sonucunda sektör tablosunda belirtilen parametrelerde istenilen limitlerin sağlanmaması halinde gerekli işlem yapılır.

24 Nisan 2011 tarih ve 27914 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde değişiklik yapılmasına dair yönetmelikte renk parametresine sınır getiren bir tablo eklenmiştir. Sınırlandırmaya göre renk değeri 2 saatlik kompozit numune için 120 Pt-Co, 24 saatlik kompozit numune için ise 110 Pt-Co’u geçmemelidir.

2.7.2 Renk ölçüm metotları

İki tür renk kavramı vardır. Gerçek renk, Atıksu numunesi içindeki bulanıklık oluşturuıcı partiküllerin doğurduğu rengin önüne geçilmesi için santrifüj ve filtrasyon edilmiş numudeki renktir. Gerçek renk organik maddelerden kaynaklanır. Zahiri renk, Santrifüj veya filtrasyon yapılmaksızın doğrudan ölçülen renktir. Zahiri renge askıda kolloidal katılar sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksularda her iki renk türü de ölçülmelidir.

Standart çözeltilerle mukayese (görsel mukayese) metodu, arazi metodu ve renk ölçme cihazları (spektrofotometre) ile renk tayini yapılmaktadır. Endüstriyel atıksularda kirlenmeler farklı renkler üretebileceği için bu tip suların renk tayini ölçme cihazları ile yapılmalıdır (Pak, 2011).

Görsel karşılaştırma metodu

Rengin, numunenin bilinen konsantrasyonlardaki renk çözeltileri ile görsel olarak karşılaştırılması sonucu "mg/lt Pt-birimi" şeklinde ölçülür. Karşılaştırma işlemi özel olarak yapılmış ve kalibre edilmiş renkli cam disklerle yapılır. Hazen Metodu olarakta bilinen Platin-Kobalt metodu standart bir metottur. 1 mg/L platin ile üretilen renk, standart renk birimi olarak kabul edilir. Ölçümlerde 500 mg/L platin için K_2PtCl_6 (Potasyumkloroplatinat)“dan stok çözelti hazırlanır. Uygun tonu sağlamak için kobalt klorür eklenir. Stok çözeltinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları çözelti seyreltilerek hazırlanır. Standart çözeltiler,“Nessler Tüpleri” olarak adlandırılan camdan yapılmış renk karşılaştırma tüplerine konur. 0“dan 70“e kadar olan tonlarda çalışılır. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölçüm numunenin distile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçlar seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır (Pak, 2011). Platin-kobalt metodu, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli ve endüstriyel atıksular için uygulanabilir değildir (Pak, 2011). Çok hafif bir bulanıklık bile, görülen rengin gerçek renkten çok büyük çıkmasına neden olur. Bu nedenle bulanıklık, gerçek rengin ölçümünden önce giderilmelidir. Suyun renk değeri, pH“daki artışa bağlıdır. Renk değerleri kaydedilirken, tespit edilen her renk için pH değeri belirtilmelidir (Pak, 2011). Bu yöntemde çevre kirletici metaller kullanıldığı için özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde Hazen yöntemi terk edilmektedir.

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 “luminans” terimi ile, doygunluğu ise “safılık” 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)). ADMI 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 ADMI 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 (Pak, 2011).

Tristumulus filtre metodu

Filtre Fotometresi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış üç adet tristumulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk verileri oluşturmak için kullanılır. Çözeltiden geçen tristumulus ışığının yüzdesi her üç adet filtre için de belirlenir. Belirlenen transmittans değerleri trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür. Bu yöntem içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir. Bazı durumlar dışında spektrofotometrik yöntemle benzer sonuçlar verir (Pak, 2011).

ADMI tristumulus filtre metodu

Bu metot tristumulus metodunun geliştirilmesiyle elde edilmiştir. Bu yöntemle numunenin rengi renk tonuna bağlı olarak, Adams-Nickerson tarafından bulunmuş olan formül yardımıyla numuneler arasındaki renk farklılıkları hesaplanarak belirlenir. Örneğin iki numunenin rengi görsel olarak birbirinin aynısıysa ADMI renk değerleri de aynı olacaktır. Yöntemin modifikasyonu Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü tarafından yapılmıştır (Pak, 2011).

Renklilik sayısı metodu

Hazen (Pt-Co) renk ölçüm yöntemi sadece doğal suların renk ölçümünde kullanılabilmektedir. Hekzakloroplatinat standart çözeltisiyle numunenin gözle karşılaştırılmasıyla rengin “mg/L Pt-Birimi” şeklinde belirlendiği bu yöntemde çevre kirleticisi metaller kullanıldığı için özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde Hazen yöntemi terk edilmektedir. 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887” ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atıksuların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Burada söz konusu olan, numunenin 0.45 µm membran filtreden süzülmesinden sonra ölçülen “gerçek renk” tir.

Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir ve ekstinksiyonun bir

spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle de kantitatif olarak belirlenir. Genel olarak sarı-kahverengi renge çalan suların çoğu ve evsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları $\lambda=436$ nm boyunda ölçülürler. Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları kesin ve belirli ekstinksiyon maksimumları göstermezler. Bu tip suların renklerini belirleyebilmek için belirli dalga boylarında ölçümler yapılır. Endüstriyel atıksuların rengini yukarıda verilen uluslararası norma göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir:

$$\lambda (1) = 436 \text{ nm} , \quad \lambda (2) = 525 \text{ nm} , \quad \lambda (3) = 620 \text{ nm}$$

$\lambda=436$ nm (Hg 436 nm)"de ölçüm zorunludur. $\lambda (2)$ ve $\lambda (3)$ dalga boylarında ise belirlenen değerlerde çok az sapmalar olabilir. Karakterizasyonun daha iyi olması için ekstinksiyon maksimumuna yakın değerlerde de ölçüm yapılması faydalı olabilir (Pak, 2011).

Ölçümden önce çözünmemiş maddelerin girişimini önlemek için su numunesi filtre edilmelidir. Fakat filtrasyonun kendisi de bazı istenmeyen durumlara neden olabilir (örnek: Hava ile temas sonucu oluşabilecek çökelmeler). Demir ve mangan bileşikleri filtre tarafından tutulabilir veya bu esnada renkli bir oksidasyon basamağına yükseltgenebilirler. Çok ince kolloidlerin var olması durumunda berrak bir süzüntü elde edilemeyebilir. Bu durumda sonuçlar verilirken kolloid partiküllerin varlığından da bahsedilmelidir (Pak, 2011).

Ölçüm yapılan spektrofotometrik cihaz 436 nm, 525 nm ve 620 nm dalga boylarında ölçümlere uygun olmalıdır. Spektrofotometre işletmeye alınır. Su numunesi ölçümden önce 0.45 μm membran filtreden süzülür. Su numunesi, spektrofotometre küvetine konur. Karşılaştırma küvetine de, saf su konur. Doğal sular, 436 nm"de saf suya karşı ölçülürler. Doğal sular gerektiğinde, endüstriyel atıksular ise mutlaka 525 nm ve 620 nm"de de ölçülürler. Avrupa Normuna göre belirlenen limitler, 436 nm için 7 m^{-1} , 525 nm için 5 m^{-1} , 620 nm için 3 m^{-1} "dir. (Pak, 2011).

Spektral Absorpsiyon değeri $\alpha (\lambda)$, EN ISO 7887 tarafından belirtilen Denklem (2.1) ile hesaplanır.

$$\alpha = (A/d) \times f \quad (2.1)$$

A: λ dalga boyunda su numunesinin ekstinksiyonu

d: Numunenin kalınlığı (küvet genişliği, mm)

f : Spektral Absorpsiyon değerini m^{-1} biriminde elde etmek için faktör,
burada f =1000

Yukarıdaki ifadelerden bir renk parametresi olan RES elde edilmiştir. RES değeri denklem (2.2) ile hesaplanır.

$$RES = 100. (E\lambda/d) \quad (2.2)$$

$E\lambda$: Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda)

d : Su numunesi kalınlığı (cm)

Bu durumda RES birimi m^{-1} olmaktadır. Tüm bu ifadelerde Lambert-Beer Kanunu geçerlidir (Pak, 2011)

2.8 Tekstil Atıksularından Renk Giderimi İçin Kullanılan Metotlar

Tekstil endüstrisi atıksularındaki boyarmaddeler; boyama, baskı ve yıkama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil atıksularının rengi, proseste kullanılan boyanın rengine göre saat başı ya da günlük değisimler gösterebilmektedir. Arıtmada en önemli sorun atıksuların içerdigi boyarmaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Atıksulardan renk giderimi yapmak için çok çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım teknikleri kullanılabilir (Tünay ve diğ, 1996). Fizikokimyasal teknikler; membran filtreler, koagölasyon/flokulasyon, çökeltme, flotasyon, adsorpsiyon, iyon değistirici, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektroliz, oksidasyon ve kimyasal redüksiyondur. Fakat son yıllarda boya atıklarını arıtmak için biyolojik sistemlere doğru hızlı bir eğilim görölmektedir. Biyolojik teknikler, bakteri ve mantar biosorpsiyonu, aerobik, anaerobik, anoksik ve anaerobik/aerobik parçalanma mekanizmalarını içermektedir (Van der Zee ve Villaverde, 2005). Her bir boyanın giderim teknikleri ve ekonomik uygulanabilirliği çeşitli faktörlere bağlıdır.

Bunlar;

- Boyanın tipi
- Atıksu içeriği
- Gerekli kimyasal maddelerin dozu ve maliyeti
- İşletme maliyeti (enerji ve malzeme)
- Üretilen atığın uzaklaştırılma maliyeti ve bu atığın çevresel etkisidir (Van der Zee, 2002).

Tekstil endüstrisi atıksularının hacmini ve kirlilik yükünü azaltacak tesis içi önlemler alınabilmesi mümkündür. Temiz çalışma, kapalı devre kontrolü, geri kazanma ve benzeri yöntemlerle atıkların miktarının azaltılabilmesi mümkün olmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için kullanılan çeşitli prosesler, uygulama durumu ve etkinliği Çizelge 2.9’ de verilmistir. (Vandevivere ve diğ. , 1998)

Çizelge 2.9 : Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan teknolojiler. (Vandevivere ve diğ., 1998).

Proses	Arıtma Kademesi	Performans	Sınırlama
Fenton Prosesi	Ön arıtma	Çok iyi renk giderimi, düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti	Toksik çamur oluşumu
Elektroliz	Ön arıtma	Çok iyi renk giderimi ve ucuz	Köpük oluşumu ve elektrot ömrü kısa
Flotasyon	Ön arıtma	%90 renk giderimi, %40 KOİ giderimi,	
Membran Filtre	İkinci kademe veya ileri arıtma	Yüksek performans, Su veya kimyasal madde geri kazanımı	Konsantrenin arıtımı zor ve pahalı
Aktif Çamur	İkinci kademe arıtma	KOİ ve azot giderimi	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk ve yüzey aktif maddeler
Anaerobik/Aerobik	İkinci kademe arıtma	İyi KOİ, renk ve toksik madde giderimi	Yüksek kalıcı renk ve KOİ
Biyofilm reaktörler	İkinci kademe arıtma	İyi KOİ ve renk giderimi	
Koagülasyon/ Flokülasyon	Ön, ikinci kademe veya ileri arıtma	Çok iyi renk giderimi, su geri kazanımı	He zaman etkili değil, çamur problemi
Ozon	İleri arıtma	Çok iyi renk giderimi, su geri kazanımı	Pahalı, aldehit oluşumu

Tekstil endüstrisinde atıksular çeşitli özelliklere sahiptirler ve dengeleme ile biyolojik proses için ön hazırlık yapılmış olur. Atıksulardaki yüksek BOİ miktarı kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleriyle yönetmeliklerde belirlenen seviyelere indirilebilmesine olanak sağlar. Kimyasal arıtmada, alüminyum sülfat, demir sülfat ve demir klorür koagülant olarak kullanılmaktadır. Kireç ve sülfürik asit ile pH kontrolü yapılarak pıhtılaştırma ve yumaklaştırma sağlanabilir. Biyolojik arıtmada ise genellikle aktif çamur yöntemi ve damlatmalı filtreler kullanılmaktadır. Damlatmalı filtre ekonomik olmasına rağmen aktif çamur daha verimli bir arıtma

yöntemidir. Biyolojik arıtmadan önce nötralizasyonla pH 7–8 aralığına getirilmelidir. Damlatmalı filtre bir ön arıtma olarak yapılıp, bunu aktif çamur sistemi takip ettiğinde verimin arttığı bildirilmektedir. Dengeleme yapıldıktan sonra atıksular arıtma ünitelerine iletilmektedir (Socha, 1991)

Biyolojik arıtma, organik maddelerin giderimi için uygulanan bir prosestir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya türü için kullanılamıyor olmaları, uygulamalarının sınırlı olmasına neden olmaktadır (Van der Zee, 2002). Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini ortaya koymuş ve biyoteknolojik metotları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemlerinin kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Zee ve Villaverde, 2005).

2.8.1 Fiziksel yöntemler

2.8.1.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri alışlagelen metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi; boya/solvent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonla renk giderimi özellikle asidik, bazik ve dispers boyalar için etkiliyken, reaktif ve direkt boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur (Kocaer ve Alkan, 2002).

Adsorpsiyon ile renk gideriminde en çok tatbik edilen adsorbent aktif karbondur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj fazla miktarda aktif karbonun kullanılmasıyla giderilebilir. Fakat aktif karbon pahalı bir malzeme olduğu için bu şekilde kullanımı ekonomik olmamaktadır (Robinson ve diğ, 2001).

Tekstil atık sularının renginin gideriminde adsorban olarak kullanılan silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, uçucu kül, kitin ve bataklık kömürü de kullanılmaktadır. Yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip bu tip adsorbanlarla düşük maliyetli arıtım sağlanabilmesine rağmen kullanılmış adsorban miktarı çok yüksek olup sudan uzaklaştırılmaları oldukça pahalı ve zahmetli olacaktır (Başbüyük ve diğ, 1998).

2.8.1.2 Membran filtrasyonu

Bu yöntem boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan arıtılmasını mümkün kılan ve en çok tercih edilen fiziksel yöntemlerden biridir (Kocaer ve Alkan, 2002). Membran filtrasyonun arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır (Cing, 2001). Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Şu anda ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri olarak ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, gaz ayırma ve elektrodializ sayılabilir (Başbüyük ve diğ, 1998).

Membran filtrasyonun arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Ancak membran sistemi kullanıldığında ortaya membranlarda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemi ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı renk gideriminde tek başına kullanılamamaktadır (Cing, 2001).

2.8.1.3 İyon değişimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut. değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise

kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson ve diğ., 2001; Kocaer ve Alkan, 2002).

2.8.2 Kimyasal yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemidir.

2.8.2.1 Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

H₂O₂ -Fe(II) tuzları (fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H₂O₂ kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır (Kocaer ve Alkan, 2002) KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Robinson ve diğ., 2001).

Ozon

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. (Kocaer ve Alkan, 2002).

Ozon tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biridir. Ozonlama ile suda çözünmeyen dispers boyalar dışındaki bütün boyaların rengi giderilebilir. Tekstil atıksularının arıtımında ozonla kimyasal oksidasyon prosesinin kullanımı son yıllarda fazla ilgi görmeye başlamıştır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması uygulamalarında ozon, genellikle organik maddesi giderilmiş suyun geri kazanılması için gerekli renk standardının sağlanması ve biyolojik biyolojik arıtmadan önce biyolojik arıtma için inert olan yüksek moleküllü bileşiklerin oksitlenerek biyolojik arıtma için uygun hale getirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Literatürde, tekstil atıksularında yapılan çalışmalar genel olarak üç grupta toplanmaktadır.

1. Boya numuneleriyle hazırlanan sentetik atıksularla yapılan ozonlama çalışmaları ve kinetik çalışmalar.
2. Boya banyosu arta kalan atıksuları, kazan yıkama atıksuları ve dengeleme tankından alınan atıksular ile yapılan ozonlama çalışmaları,
3. Biyolojik arıtma öncesi, biyolojik arıtmanın veriminin artmasına ve biyolojik arıtma sonrası renk giderimine yönelik ozonlama çalışmaları.

Ozonlama sonucunda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) çok azalır ve BOİ artar. Diğer bir problem ise boyar maddeleri ozon tarafından parçalama ürünlerinin özellikle omurgasız sucul canlılar üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu yöndedir. Pek çok boyar madde kükürt klorür ve klor içeriğinden dolayı parçalanma ürünleri bazen oldukça toksik olabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir. (Robinson ve diğ., 2001)

Beszedits (1980), Tekstil atıksularından ozonla renk giderimi çalışmalarının diğer proseslere oranla yeni olduğunu belirterek, ozonlamanın, renk giderimi, çözünmüş organik madde miktarının düşürülmesi, biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması ve atıksularının dezenfeksiyonu gibi konularda oldukça iyi sonuçlar verdiğini ifade etmiştir. Ozonlamanın, konvansiyonel artıma tesislerinin çıkış sularında uygulanmasının oldukça ekonomik olduğunu belirten araştırmacı, kullanılan boyların çok çeşitli olması ve atıksuların kompleksliği gibi sebeplerle ozonla renk giderimi üzerinde daha çok araştırmaya ihtiyaç olduğunu ifade etmiştir.

Krull ve diğ. (1998), ozonlama prosesini biyolojik arıtmanın verimini arttırmak için kullanmışlardır. Anoksik ve aerobik arıtmanın sonuna ilave edilen ozonlama prosesi ile biyolojik arıtmada parçalanamayan yüksek moleküllü bileşiklerin biyolojik olarak indirgenen düşük moleküllü bileşiklere dönüştürülerek yeniden aerobik arıtmaya verildiği çalışmada, reaktif azo boyalarla boyama yapan bir tekstil fabrikasından alınan atıksular, her defasında ozonlanarak atıksu arıtma proseslerinden üç defa geçirilmiştir.

Tzitzzi ve diğ. (1994), dengeleme tankından aldıkları atıksularla yaptıkları ozonlama deneylerinde, 3 mg/dk'lık bir ozon besleme hızıyla ve 500 ml'lik numunelerde 10-15 dakikalık bir reaksiyonla %80 renk giderimi elde etmelerine rağmen bu sürelerde BOİ ve KOİ' de anlamlı bir değişim gözlemlenememiştir. Araştırmacılar, oksidasyon süresinin 20-30 dakikaya yükseltilmesi durumunda %40-45 KOİ gideriminin olduğu ve BOİ' de belirgin bir artış kaydettiklerini ifade etmişlerdir.

Fotokimyasal yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerin oluşmasıyla meydana gelmektedir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar. Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Sodyum hipoklorit (NaOCl)

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metodda, Cl⁺ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar.

Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Kocaer ve Alkan, 2002). Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Asidik boyaların gideriminde kullanılan bu yöntem alüminyum ya da demir bileşiklerin oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılmasını temeline dayanmaktadır. Bu oluşan floklar kendiliğinden çökebileceği gibi ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle elde edilen çökelmeden daha iyi bir çökeltme verimi sağlanabilir (Cing, 2001).

Bu teknoloji renk, KOI, toplam organik karbon, askıdaki katı ve ağır metallerin tekstil atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmakla birlikte elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan kloroorganik bileşiklerinin miktarının çok yüksek olması gibi dezavantajları tespit edilmiştir (Naumczyk ve diğ., 1996).

2.8.2.2 Kimyasal flokleştirme ve çöktürme (koagülasyon) yöntemi

Bu yöntemde yumaklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Atıksuya eklenen kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen yumaklaşma ile çözünmüş maddeler ve koloidler giderilebilmektedir. Bu yöntemden iyi bir verim alabilmek için etkili koagülant maddenin kullanılması önemlidir. Bu yöntemde yaygın olarak kullanılan kimyasal maddeler arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002). Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin bu kimyasallarla arıtılmasını güçleştirmektedir.

Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf ve hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi bile çökeltme verimini pek arttıramamaktadır. Dispers boyalarda ise koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle tam bir renk giderimi sağlanamaktadır (Robinson ve diğ, 2001).

Yumaklaştırma ve çöktürme yönteminin dezavantajı atık çamur oluşmasıdır. Oluşan çamurun uzaklaştırma problemi arıtma maliyetini arttıracığından bu tür problemlerle karşılaşmamak için koagülant olarak inorganik tuzlar yerine polielektrolit kullanılabilir.

2.8.3 Biyolojik arıtım

Günümüzde biyoteknoloji alanında özellikle atık suların arıtılması konusunda pek çok çalışmalar yapılmaktadır. Atık ve çevre biyoteknolojisinin en önemli amaçlarından birisi atıkların içeriğini doğanın özümleyeceği düzeye indirgemektir. Normalde kullanılan arıtım sistemleri doğadakilerin modifiye şeklidir. Biyolojik olarak arıtım da bunu hedeflemektedir. Çünkü doğada mikroorganizmalar belirli bir hızda organik molekülleri yıkar. Biyoteknoloji bu modelleri erlenlere, havuzlara, fermentörlere uygular. Yürütülen çalışmalar arasında tekstil boya fabrikası atıklarının arıtılması ve renginin giderilmesi sayılabilir (Yesilada, 1995)

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Genel olarak tekstil atık sularının arıtımında aktif çamur kullanılmaktadır. Fakat bu sistem uygulandığında çıkan sular her zaman renkli olmaktadır. Aktif çamur çözünen bazik ve direkt boyaların önemli bir kısmının rengini giderir. Fakat geniş oranda kullanılan reaktif ve asit boyar maddeleri çok az uzaklaştırılabilir. Ayrıca tekstil atık sularının sürekli değişken bileşiminden dolayı bakteriyi canlı tutmak zorlaşmaktadır (Başbüyük ve diğ, 1998).

Biyolojik yöntemler aerobik ve anaerobik olarak kendi aralarında ikiye ayrılmakta olup, azo boyar madde içeren tekstil atık sularının aerobik olarak arıtım

çalışmalarında aerobik/anaerobik şartların tek başına yeterli olmadığı ve arıtımın tam olarak sağlanamadığı gözlenmiştir. Çizelge 2.10 Tekstil atıksularındaki başlıca kirlilik tipleri, kaynakları ve biyolojik arıtmadaki temel etkileri verilmiştir.

Çizelge 2.10 : Tekstil atıksularındaki başlıca kirlilik tipleri, kaynakları ve biyolojik arıtmadaki temel etkileri. (Delée ve diğ, 1998)

Kirlilikler	Başlıca kimyasal tipleri	Kaynaklandığı ana proses	Biyolojik Arıtmadaki Temel etkisi/ilgisi
Organik yük	Nişasta, enzimler, yağlar, parafin, yüzey aktif maddeler, asetik asit	Haşıl sökme Tarama Yıkama Boyama	Fazla havalandırma ihtiyacı Aktif çamur kabarma problemleri
Renk	Boyalar, yün tarama kalıntıları	Boyama Tarama	Biyoreaktörlerde yetersiz giderim Anaerobik proseslerde giderilemezler.
Nütrientler (N,P)	Amonyum tuzları, üre, fosfat bazlı tamponlar, tutucular	Boyama	Aerobik arıtmada ise nütrient giderimi gereklidir.
pH ve tuz	NaOH, mineral/organik asitler, NaCl, silikat, sülfat, karbonat	Tarama Haşıl sökme Ağartma Merseze etme Boyama Nötralizasyon	Biyoreaktörlerde inhibisyon
Sülfür	Sülfat, sülfür ve hidrosülfid tuzları, sülfürik asit	Boyama	Anaerobik reaktörlerde sülfat indirgenmesi
Toksik maddeler	Ağır metaller, indirgeyici ve okside edici kimyasallar, biyositler, dörtlü amonyum tuzları	Haşıl sökme Ağartma Boyama Bitirme/Apre	Biyoreaktörlerdeki hassas mikrobiyal grupların inhibisyonu
İnert organikler	Yüzey aktif maddeler, boyalar, reçineler, sentetik tutkallar, klorlu organik bileşikler, taşıyıcı organik solventler	Tarama Haşıl sökme Ağartma Boyama Yıkama Bitirme/Apre	Biyoreaktörlerde yetersiz giderim. Biyokütledeki olası Birikimler inhibisyona sebep olur.

2.8.3.1 Anaerobik arıtım

Anaerobik arıtma, en genel tanımıyla organik maddelerin anaerobik mikroorganizmalar tarafından önce hidrolize edilip sonra asitleştirilmesi ile metan ve karbondioksit haline dönüştürülmesidir.

Anaerobik arıtmada ilk aşama, katı organik maddelerin, sistemdeki bakterilerin hücre dışı enzim salgılarıyla, hidrolize edilerek basit, çözünebilir organik maddeler haline getirilmeleridir. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asidojenik bakteriler tarafından kullanılır ve asetik asit, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler tarafından asetik asit ve karbondioksit metana dönüştürülerek gaz olarak ortamdan uzaklaştırılır. Bu arıtma, genelde organik kirliliği yüksek olan atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır (Filibeli ve diğ, 2000).

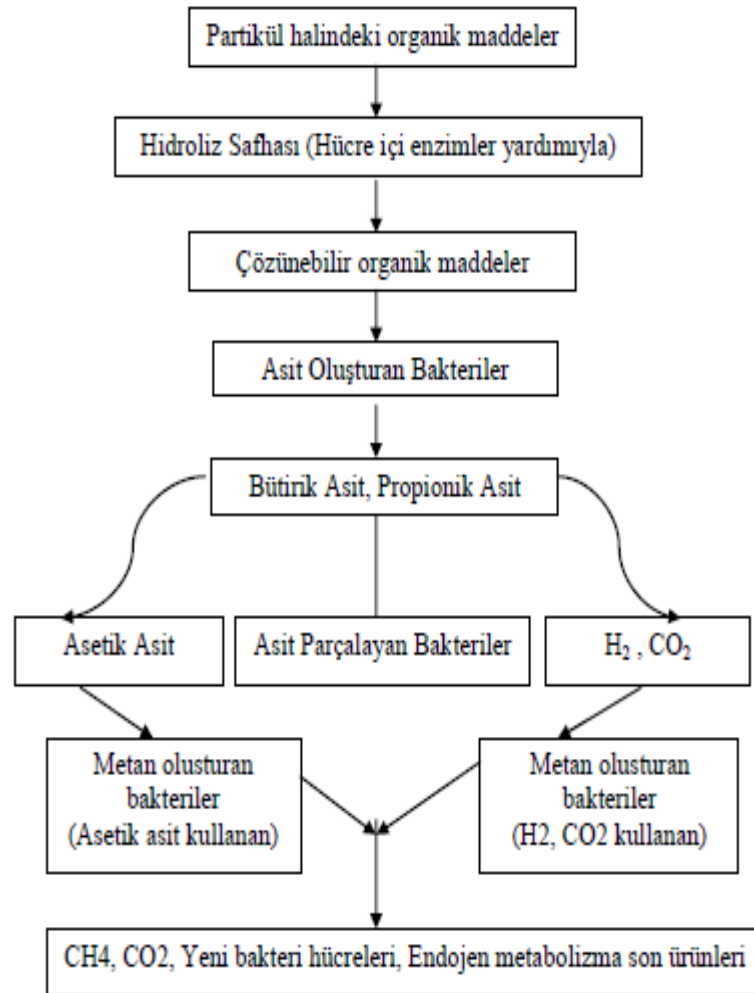
Anaerobik proseslerde oksijen yerine baska elektron alıcı maddelerin kullanılması “Anaerobik Solunum” olarak adlandırılır. Elektron alıcıları olarak; NO^{-3} , SO_4^{-2} , Fe^{+3} ve S^0 gibi maddeler kullanılmaktadır (Kestioglu, 2001). Nitrat iyonlarının elektron alıcı olarak kullanılması ile denitrifikasyon sağlanmış olmaktadır. Denitrifikasyonda nitrat indirgenerek önce nitrit sonra azot gazına dönüşerek ortamdan uzaklaştırılır. Sülfat ve Fe^{+3} ise anaerobik sistemlerde indirgenerek S^{-2} ve Fe^{+2} ’ye dönüştürülürler.

Anaerobik proseslerde son ürün olarak hidrojen sülfür (H_2S), metan (CH_4) ve CO_2 gibi gazlarla anaerobik olarak parçalanamayan organik maddeler elde edilir. Anaerobik parçalanma sonucu metan oluşumu genellikle dört aşamada gerçekleşir (Kargı, 1995).

1. Hidroliz: Partikül halindeki organik bileşiklerin (protein, nisasta, selüloz, lipit vb.) asit yada enzimatik hidrolizi
2. Uçucu Organik Asit Oluşumu: Hidroliz sonucu oluşan karbonhidrat ve aminoasit gibi bileşikler fermentasyon yoluyla organik asitlere dönüşür. Bu aşamada oluşan ürünler genelde valerik, bütirik, propionik asitler, etanol, CO_2 ve H_2 ’dir.
3. Asetik Asit Oluşumu: Bu aşamada organik asitler asetik aside dönüşür.
4. Metan Oluşumu: Metanojenik bakteriler tarafından asetik asit metana indirgenir. Ayrıca bu aşamada $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ’den de metan oluşmaktadır.

Asitleşme safhası metanlaşma safhasına göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Ortamda metanojenik aktiviteyi inhibe edici şartların olması durumunda uçucu yağ asitleri istenen hızda metana dönüşemediğinden ortamda birikebilir.

Atık bileşenlerin büyük çoğunluğu kompleks ve/veya çözünemeyen organik bileşiklerdir ve bu nedenle bakteriler tarafından doğrudan asimilasyonları mümkün değildir. Dolayısıyla karmaşık ve/veya çözünemeyen organik maddelerin hidrolizi bu maddelerin bakteriler tarafından enerji ve besin kaynağı olarak kullanılabilirmeleri açısından oldukça önemlidir. Anaerobik parçalanma işleminin mekanizması Şekil 2.2’de verilmektedir (Filibeli ve diğ, 2000).



Şekil 2.2 : Anaerobik parçalanma işleminin mekanizması.(Filibeli ve diğ., 2000)

Anaerobik bakteriler genellikle nötr pH aralığını tercih ederler. Kabul görmüş optimum pH aralığı yaklaşık olarak 6,5-8,2 arasındadır. Bu koşulların altında veya üstünde metan üretimi düşmektedir. Anaerobik bakteriler pH 6 ve hatta daha düşük pH'larda düşük hızlarla da olsa işlevlerini yürütmektedirler, ancak bu koşullarda bikarbonat alkalinitesi yeterli miktarda tamponlama yapmayacak ve bu durum anaerobik prosesin kararlılığının bozulmasına sebep olmaktadır. pH > 8 olduğunda aktivitede önemli bir düşme meydana gelmektedir. Bunun sebeplerinden biri pH 8'den sonra amonyum iyonunun, amonyak gazı şekline dönüşerek mikroorganizmaları inhibe etmesi olarak açıklanabilir (Speece, 1995).

Sıcaklık biyolojik arıtma sistemlerini etkileyen önemli bir faktördür. Metabolik hızı kontrol eder, iyonizasyon dengesini (örneğin amonyak), substratın, yağların ve demirin çözünürlüğünü etkilemektedir. Metan üretiminin 4-100 °C arasında meydana geldiği bilinmektedir. Bu özellik değişik türlerdeki metanojenleri içine alsın da oldukça etkileyici bir özelliktir. Genellikle anaerobik reaktörler 30-37 °C aralığındaki mezofilik şartlarda işletilmekle beraber, bazen daha düşük sıcaklıkta ve daha uzun süre işletilmesi de ekonomi açısından gerekli olabilir. Seyreltik atıksuların ısıtılması ekonomik açıdan mümkün olmadığından, daha düşük sıcaklıklarda ve daha uzun temas sürelerinde daha fazla biyokütle ile çalışılması gereklidir. Termofilik granüllerle asetat kullanımı için optimum sıcaklık ise 65 °C'dir. Sıcaklık 45 °C olduğunda, mezofilik veya termofilik şartların hangisinin bulunduğu tespit edilmesi zor olduğundan bir takım problemlerle karşılaşılabilir ancak, bazı tam ölçekli tesisler yıllardır başarılı bir şekilde işletilmektedir. Anaerobik arıtmada sıcaklığın değiştirilmesi çok dikkat gerektiren bir işlemdir (Debik, 2008). Anaerobik arıtmanın gerçekleştirilmesi için atıksuyun C/N/P oranı 300/5/1 veya 500/5/1 olacak şekilde ayarlanmalıdır.

Amonyak (NH_3), anaerobik arıtmada özellikle metan bakterileri üzerinde toksik etki yapan bir bileşiktir. Amonyak zayıf bir asittir ve suda genellikle amonyum iyonu (NH_4^+N) şeklinde bulunur. Serbest amonyak ile amonyum azotu arasındaki oran pH'ya bağlı olarak değişir. pH arttıkça serbest amonyanın oranı artar. Metan bakterileri üzerinde toksik etki yapan asıl bileşik serbest amonyaktır. Bu yüzden amonyak inhibisyonu problemi ile özellikle yüksek pH'larda karşılaşilmektedir. Anaerobik arıtmada serbest amonyak konsantrasyonu yaklaşık 100 mg/L olduğunda

toksik etki meydana gelir ancak, bu değere alıştırılarak ulaşırsa sistemdeki toksisite etkisi ortadan kaldırılabilir.

Tekstil endüstrisi atıksularından bulunan boyarmaddelerin, biyodegradasyonun ve renksizleştirilmesinin indirgeyici anaerobik biyoproseslerle gerçekleştirildiği saptanmıştır (Carliell ve diğ, 1995; Carliell ve diğ, 1996; Kapdan ve Kargı, 2000; Sponza ve diğ, 2000). Anaerobik şartlar altında boyaların parçalanması boyaların yapısına bağlı olarak değişmektedir (Bromley ve diğ, 2000; Stolz, 2001).

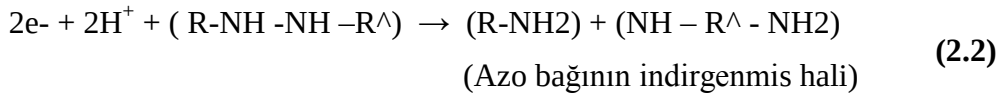
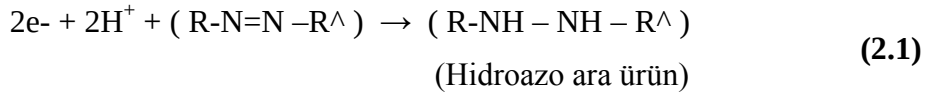
Azo, antrakinon ve indigo çekirdeğine sahip sentetik boyalar hidrofilik olmaları sebebiyle mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel aerobik yöntemlerle ayrıştırılamamaktadırlar (Manu ve Chaudhari, 2002; Sponza ve diğ, 2000). Yüksek KOİ değerine sahip bir tekstil atıksuyunun aerobik reaktörde arıtılması sırasında çamur kabarması, aşırı çamur üretimi, havalandırma için yüksek enerji ihtiyacı gibi problemlerle karşılaşmakta ve azo boyar maddelerinden kaynaklanan rengin gideriminde de başarılı olamamaktadır (Işık ve Sponza, 2004). Tekstil atıksularından konvansiyonel yöntemlerle giderilemeyen yoğun renk, anaerobik arıtma sistemleri ile yüksek verimle giderilebilmektedir.

Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünabilir reaktif azo boyarmaddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir.

Azo boyaların parçalanması iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada azo bağının kırılması, ikinci aşamada ise parçalanma sonucu oluşan ara ürünlerin mineralizasyonu gerçekleştirilir. Azo boyaların biyolojik parçalanması genellikle anaerobik mikroorganizmalarca sağlanır. Azo boyalar anaerobik koşullarda, gerçekleşen mikrobiyal solunumda son elektron alıcısı olarak görev yapıp indirgenmekte ve renksizleştirilmektedir. Azo bağının elektron alıp indirgenme reaksiyonu azoredüktazlar olarak adlandırılan enzimler tarafından katalizlenmektedirler. Renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır (Bromley ve diğ, 2000; Stolz, 2001). İlave karbon mikroorganizmalar tarafından metan ve karbondioksit dönüştürülmekte böylece elektronlar açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan elektronlar, elektro negativitesi yüksek

olan koenzimler tarafından yakalanır ve sonuçta indirgeyici eşdeğerler olarak tanımlanan $FADH_2$ ve $NADH$ gibi indirgenmiş koenzimler oluşmaktadır. Bu koenzimler tarafından tutulan elektronlar sistemdeki son elektron alıcısı olan boya tarafından yakalanır ve koenzimler oksitlenirken boya molekülü indirgenir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda boyarmaddelerdeki rengi veren azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir (O'Neill ve diğ, 2000).

Aşağıdaki Şekil 2.3'de anaerobik koşullarda azo bağının kırılması gösterilmektedir:



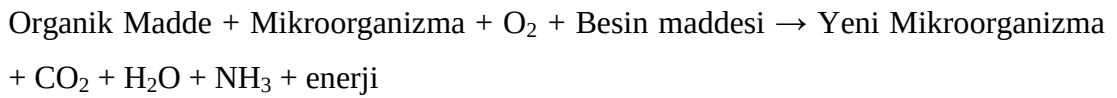
Şekil 2.3 : Anaerobik koşullarda azo bağının kırılması. (Santos, 2005)

(2.1) no'lu reaksiyonun ara ürünü renksizdir, karasızdır ve azo bağları yeniden oluşabilir, oksitlenerek tekrar renk meydana gelebilir (R: fenil, R^A : naftol kökleridir)

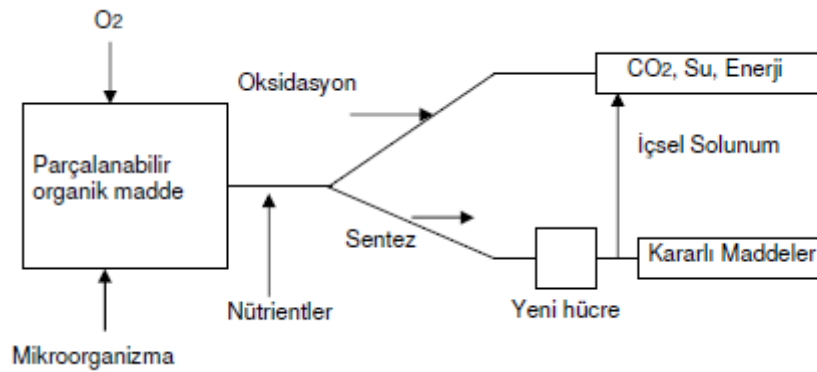
Anaerobik arıtma diğer yöntemlere nazaran birçok avantaja sahiptir. Yüksek KOI 'li atıksuların anaerobik arıtımı aerobik arıtmaya göre daha ekonomiktir. Anaerobik arıtma kullanılarak 2700 kW-sa/1000 kg KOI enerji üretilebilir. Aerobik arıtmaya göre daha az çamur oluşur. Anaerobik arıtma sonunda KOI 'nin yaklaşık % 98'i biyogaz olarak adlandırılan ve yaklaşık % 70 civarında metan yüzdesine sahip olan gaz karışımına dönüşür. Daha az alan kaplar ve donanım maliyeti düşüktür. Anaerobik mikroorganizmaların soğuğa ve besinsizliğe dayanıklılığı yüksek olduğundan anaerobik arıtma mevsimlik endüstriler için de oldukça uygundur. Anaerobik arıtma diğer arıtma yöntemleriyle kombine edilerek daha yüksek arıtma verimi elde edilebilir. Anaerobik arıtmanın avantajları yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. En önemli dezavantajı işletmeye alma süresinin uzun olmasıdır. Atıksuyun alkalinitesinin düşük olması da anaerobik arıtma için bir dezavantajdır.

2.8.3.2 Aerobik arıtım

Aerobik parçalanma, çözülmüş oksijen varlığında mikroorganizmaların yaşamlarını sürdürebilmeleri için ortamda bulunan organik ve inorganik maddeleri okside ederek stabil hale getirmeleridir. Oksijen varlığında mikroorganizmalar, karbonlu bileşikler parçalayarak CO₂ ve H₂O'ya dönüştürmektedirler. Azotlu bileşikler, ilk etapta amonyağa, daha sonra nitrat formuna dönüşürler. Aerobik ortamda biyolojik parçalanma prosesini aşağıdaki denklemlerle ifade etmek mümkündür (Kestioglu, 2001).



Ayrışabilen organik maddelerin biyolojik olarak ayrışmayan organik maddelere ve son madde haline nasıl dönüştüğü şematik olarak Şekil 2.4'de gösterilmiştir (Kestioglu, 2001).



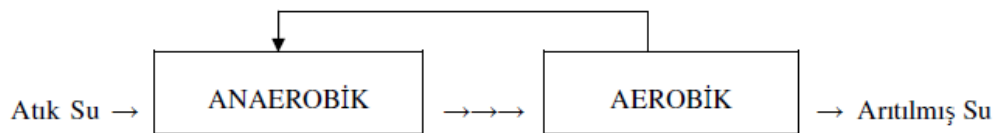
Şekil 2.4 : Organik maddelerin aerobik parçalanma prosesinin şematik gösterimi.

Tekstil endüstrisi atıksularından kaynaklanan renk, aerobik ortamlarda biyolojik olarak indirgenememektedir. Boyarmaddelerin biyolojik olarak indirgenmesi bir oksitlenme-indirgenme reaksiyonudur. Bu reaksiyonda boyarmadde bir elektron alıcısı olarak davranır. Ortamda alternatif bir elektron alıcısının bulunması, boyarmaddeler ile yarışa girer. Ortamda boyarmaddeye göre daha kuvvetli bir elektron alıcının olması durumunda renk giderimi gerçekleşmez. Oksijen boyarmaddelerden daha kuvvetli bir elektron alıcıdır. Bu nedenle ortamda oksijenin bulunması renk giderimini inhibe etmektedir (Van der Zee ve Villaverde, 2005; Santos ve diğ., 2007).

Aerobik sistemlerde renk giderim mekanizması, oksidasyonun yerine boyarmaddelerin bakteri üzerine adsorpsiyonuna dayandığından dolayı etkili bir yöntem değildir (O'Neill ve diğ., 2000)

O'Neill ve diğ., 2000, atıksudaki azo boyarmaddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyarmadde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır. Azo boyarmaddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Aerobik ortamda bulunan oksijen, azo boyalarından daha verimli elektron alıcıdır. Bu da aerobik şartlar altında düşük renk giderim oranını (%10-30) doğrulamaktadır (Santos ve diğ, 2007).

Son zamanlarda tekstil atık sularının renk gideriminde anaerobik ve aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Aerobik prosesler tek başına azo boyalarının parçalanması için yetersizdir. Azo boyalarının parçalanmasında ilk basamağı boyaya rengini veren elektrofilik azo bağının indirgen koşulların sağlandığı anaerobik ortamda kırılması ve renksiz hale gelmesidir. Anaerobik koşullarda azo boyalarının parçalanması ile aromatik aminlere kolaylıkla parçalanabilmektedir. Ancak oluşan bu aromatik aminler genellikle anaerobik koşullarda daha ileri parçalanmaya dirençlidir (Kuai ve diğ, 1998). Oluşan bu aromatik aminlerin aerobik kademede giderimi ile boyar maddelerin anaerobik/aerobik proseslerle mineralizasyonu gerçekleştirilmiştir (An ve diğ, 1996). Proses akışı Şekil 2.5'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.5 : Ardışık anaerobik/aerobik arıtma sistemi şeması.

Tekstil atık sularının biyolojik arıtımı ile ilgili bir çok araştırma yapılmıştır. Sadece anaerobik yöntemi ya da sadece aerobik yöntemi kullananlar ya da anaerobik/aerobik ardışık yöntemi kullananlar olmuştur. Ancak sadece anaerobik yöntemleri

kullananlar çoğunlukla rengi giderebildiklerini ancak KOİ ve toksik ürünlerin gideriminde başarılı olamadıklarını bildirmişlerdir. Bunun yanısıra sadece aerobik yöntemi kullananlar da renk gideriminde başarısızlıklarla karşılaştıklarını bildirmişlerdir. Bu yüzden ki anaerobik/aerobik ardışık sistemlerde hem etkili bir renk giderimi hem de KOİ giderimi gerçekleşir.

Tekstil atık suyu içinde bulunan azo boyarmaddelerinin ardışık anaerobik/aerobik reaktör ile giderilmelerini test eden birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar azo boyarmaddelerinin anaerobik kademedede indirgendigini ve aerobik kademedede tamamen mineralize edildiğini göstermiştir.(Van Der Zee ve Villaverde, 2005)

Mevcut bir aerobik tesis ile anaerobik/aerobik ardışık reaktör sisteminin renk giderimini mukayese eden bir çalışmada anaerobik/aerobik ardışık sistem ile renk gideriminde %60'lık bir iyileşme sağlandığını tespit edilmiştir. Giderimde aynı performansın elde edilmesinde ardışık sistemin daha avantajlı olduğu vurgulanmıştır (Kapdan ve Alparslan, 2004).

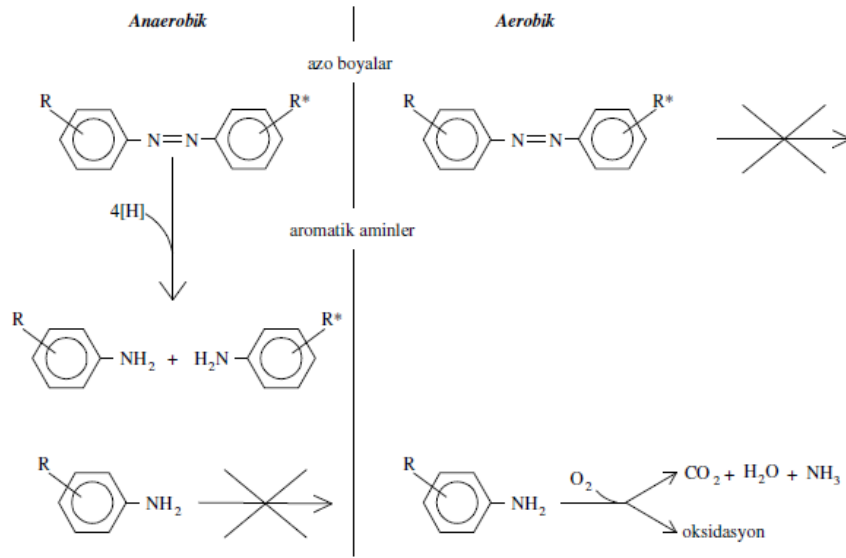
Anaerobik ve aerobik sistemleri ayrı reaktörlerde inceleyen bir çalışmada anaerobik sistemdeki renk gideriminin aerobik sistemdeki renk gideriminden çok daha fazla olduğu ve azo boyarmaddelerinin sadece aerobik sistemde renk giderim verimlerinin düşük olduğu belirtilmiştir (O'Neill ve diğ, 2000).

Tekstil atık suyunun anaerobik/aerobik ardışık sistemde arıtımını incelendiğinde renk gideriminin anaerobik ortamda KOİ giderimin çok büyük bir kısmının da aerobik ortamda gerçekleştiği gözlenmiştir (Kapdan ve diğ, 2003)

Anaerobik/aerobik ardışık sistemde gerçek tekstil atık suyu arıtımında KOİ giderimini inceleyen bir çalışmada anaerobik fazda KOİ giderim verimi %50 civarındayken aerobik sistemin devreye girmesiyle KOİ giderim verimi %94 olarak gözlenmiştir (Kapdan ve Alparslan, 2004).

Farklı reaktörlerle ardışık anaerobik/aerobik çalıştırılan sistemde KOİ giderimi incelenmiştir ve anaerobikte KOİ konsantrasyonu arttıkça KOİ giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. Aerobik reaktörde ise çamur bekletme yaşı arttıkça KOİ giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir (Sponza ve Isık, 2002). Farklı bir çalışmada da çamur yaşının artmasıyla KOİ giderim veriminin de arttığı savunulmuştur (Sponza ve diğ, 2000).

Azo boya içeren atıksular anaerobik arıtım ile aromatik aminlere kadar indirgenmektedir. Fakat toksik bir ara ürün olan aromatik aminlerin tamamen mineralizasyonu için anaerobik arıtmadan sonra ilave bir aerobik arıtıma ihtiyaç vardır. Aerobik ortamda aromatik aminlerin bir kısmı CO_2 , H_2O , NH_3 'e dönüşerek, bir kısmı da içsel solunumla giderilmektedir. Azo boyalar doğrudan aerobik arıtıma maruz bırakıldığında indirgenmeden aynı şekilde kalmaktadır. Şekil 2.6 'te Anaerobik/Aerobik giderim süresince azo boyaların ve aromatik aminlerin indirgenmesinin genel görünüşü verilmiştir.



Şekil 2.6 : Anaerobik/aerobik giderim süresince azo boyaların ve aromatik aminlerin indirgenmesinin genel görünüşü. (Van Der Zee ve Villaverde, 2005)

Bu nedenle azo boya maddeleri içeren atıksuların renklerinin giderilmesi için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalanmasını sağlayan anaerobik koşulların oluşturulmasıdır. İkinci adım ise anaerobik arıtma sonucu oluşan ve toksik, kanserojenik olan aromatik aminlerin nihayi ayrıştırılması için aerobik koşulların sağlanmasıdır (Işık ve diğ., 2004).

2.8.4 Biyolojik parçalanma ve respirometri

Respirometri, 1908'lerin başından beri biyolojik reaktörlerde sürekli ve direk oksijen tüketim hızlarının ölçümleri için kullanılmaktadır. Respirometreler 1950'lerde standart BOİ5 ölçümlerinin yerini almaya başladığında büyük ilgi görmüştür. İlerleyen yıllarda pek çok tip ve modelde respirometre üretilmiştir. Respirometreler:

- 1) Bazı kimyasalların biyolojik parçalanabilirliğini ölçmede,
- 2) Biyolojik parçalanma reaksiyonlarının kinetik parametrelerini belirlemede,
- 3) Endüstriyel atıkların arıtılabilirliğini tayin etmede,
- 4) Bazı kimyasalların ve atıksuların toksisitelerini belirlemede,
- 5)Çeşitli atık veya kimyasal maddelerin arıtma tesisi performansına etkilerini incelemeye kullanılır. Genellikle ilk dört uygulama için kesikli respirometreler beşinci uygulama için ise on-line respirometreler kullanılmaktadır.

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

Respirometrik ölçümlerin kullanılmasının pek çok avantajları vardır;

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

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

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

Spanjers ve diğ., (1998) ve Copp ve diğ., (2002) aktif çamur prosesinin respirometreyle işletim yöntemini, prensip ve uygulamalarını birlikte incelemişlerdir. Spanjers ve Vanrolleghem (1995), atıksu karakterizasyonu ve bazı kimyasal maddelerin biyokütle aktivitesi üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesinde respirometrik metodun kullanımının, biyolojik arıtma tesislerinde gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonların yorumlanmasını kolaylaştırdığını ifade etmişlerdir. Germirli-Babuna ve diğ., (1998) kesikli respirometrik testler uygulayarak, tekstil atıksuyu karakterizasyonu, biyolojik parçalanabilirlik ve biyokütle değerlendirmesi yapmışlardır. Bu testlerde, biyokütle ve atıksu içeren havalandırılmalı reaktörden periyodik olarak sıvı örneği alınarak oksijen tüketim hızı (OTH) verileri toplanır. Temel olarak, çok kısa sürede sağlanan OTH profilinin şekli ve büyüklüğü, substrat kullanım hızıyla birlikte biyokütle aktivitesi konusunda yeterli bilgiyi sağlar (Rozzi ve diğ., 1999). Üstelik, OTH profilleri substrat parçalanma modellerinin yardımıyla kolayca yorumlanabilmektedir. Bu yöntemle atıksuyla beslenen biyokütlenin aktivitesi hakkında bilgi edinmemizi sağlayan önemli model parametrelerinin elde edilmesi sağlanır (örn. maksimum büyüme hızı, μ_m ; yarı doygunluk sabiti, KS) (Arslan- Alaton ve diğ., 2006).

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

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

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

$$\frac{d}{dt}(VC) = Q_g C_g - Q_c C + VK_{1a}(C' - C) - Vr \quad (2.3)$$

Burada,

C = reaktördeki ÇO konsantrasyonu, mg/l

C' = doygunluk ÇO konsantrasyonu, mg/l

C_g = giriş ÇO konsantrasyonu, mg/l

C_c = çıkış ÇO konsantrasyonu, mg/l

K_{1a} = oksijen kütle transfer katsayısı, saat-1

Q_g = giriş debisi, l/gün

Q_c = çıkış debisi, l/gün

V = reaktör sıvı hacmi, l

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

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

$$\frac{dC}{dt} = -r \quad (2.4)$$

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

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada boyarmadde içeren tekstil atıksularının anaerobik/aerobik ardışık biyoreaktörde arıtılması incelenmiştir. Ancak biyolojik arıtma ile renk parametresi için istenilen verim gözlenememiştir. Bu yüzden aerobik reaktörden önce ozonlama yapılarak renk parametresi için deşarj standartlarının sağlanıp sağlanamadığı araştırılmıştır. Arıtım performansları renk, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve azot fraksiyonları ölçülerek belirlenmiştir.

3.1 Deneyde Kullanılan Tesis Tanımı

Çalışma kapsamında kullanılan atıksu numuneleri Lüleburgaz ili sınırları içerisinde faaliyet gösteren, kumaş boyama yapan endüstriden alınmıştır. Fabrika, günde 40 ton kumaş ve 10 ton iplik boyama ile 30,000 metre kumaş baskı kapasitesine sahiptir.

Fabrikada çoğunlukla reaktif ve indigo boyalar ile boyama yapılmaktadır. İşletmeden çıkan atık sular 4.000 ton/gün kapasiteli atık su arıtma tesisinde biyolojik olarak arıtılmaktadır. Fabrikadan çıkan ham tekstil atıksu karakterizasyonu Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Fabrika bünyesinde bulunan biyolojik atıksu arıtma tesisi aşağıdaki bölümlerden oluşmaktadır

- İnce Elek Döner Filtre
- Dengeleme-Terfi Havuzu
- Nötralizasyon
- Havalandırma Havuzları
- Son Çökeltim Havuzları
- Çamur Yoğunlaştırma
- Beltpres

Çizelge 3.1 : Fabrika ham tekstil atıksu karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Arıtma Tesis Giriş
KOI	(mg/l)	680 ± 166
SKOI	(mg/l)	-
AKM	Pt/Co	49 ± 12
UAKM	(m ⁻¹)	-
TKN	(m ⁻¹)	40 ± 21
NH4.N	(m ⁻¹)	4,9 ± 2,7
Alkalinite		-
pH	(mg/l)	8,48 ± 1,29
TP	(mg/l)	6,2 ± 3,3
PO4.P	(mg/l)	-
RENK*		
(Pt-Co)	(mg/l)	1000
436 nm**		30,7
525 nm**		32,3
620 nm**		24,8

*1:2 Seyraltme var, **Seyraltme yok

Mevcut tesiste KOİ, AKM ve Azot giderimi yapılmakta olup, ülkemizde henüz renk parametresi ile ilgili herhangi bir standardın mevcut olmamasından dolayı renk parametresinin giderimine yönelik arıtma teknolojileri uygulanmamaktadır. Tesis deşarj belgesine sahip olup, tekstil sektörü içerisinde Pamuklu ve Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri kategorisinde yer almaktadır. Atıksu arıtma tesisinden çıkan atıksular Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde Tablo 10.3 ve Tablo 10.7 'deki deşarj standartlarını sağlamakta fakat renk giderimi gerçekleşmemektedir.

3.2 Deney Düzenegi

3.2.1 Anaerobik deney düzenegi

Tekstil endüstrisi atıksularından bulunan boyarmaddelerin, biyodegradasyonun ve renksizleştirilmesinin indirgeyici anaerobik biyoproseslerle gerçekleştirildiği saptanmıştır. Anaerobik şartlar altında boyaların parçalanması boyaların yapısına bağlı olarak değişmektedir.

Laboratuvar koşullarında kurulan anaerobik reaktörler 1 L'lik iç hacme sahiptir; ancak bu çalışmada reaktör 600 ml'lik hacimde çalıştırılmıştır. Reaktör içerisindeki pH 7,2'ye ayarlanmıştır. Bunun için 1 M'lık HCl çözeltisi ile, 1 M'lık NaOH

çözeltileri kullanılmıştır. Reaktör $0,07 \text{ kg/m}^3$ gün organik yük miktarı ile çalıştırılmıştır. Reaktörde kullanılan aşı çamuru anaerobik arıtma tesisi bulunan bir işletmeden alınmıştır. Aşı çamurunun AKM ve UAKM miktarları 60000 ve 45000 mg/l olarak ölçülmüştür. 150 ml çamur miktarına 7 günlük besleme periyotları ile günlük 57 ml hacimde olacak şekilde toplam 450 ml besleme ile reaktör başlatılmıştır. Reaktör anaerobik fazda çalışırken içeride atmosferik oksijenin bulunmamasını sağlamak amacıyla reaktör tankına azot gazı ilave edilmiştir. Sistem, mikroorganizmaların optimum çalışma sıcaklığı olan 35°C ve 55°C 'de sabit tutulmuştur. Düzenli olarak her beslemede KOİ, Renk ölçümleri yapılmış olup, aralıklı olarak azot fraksiyonlarına da bakılmıştır. Bu çalışmada kullanılan anaerobik reaktörler Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Şekil 3.1 : Anaerobik reaktörler.

Çizelge 3.2 : Anaerobik reaktör koşulları.

3.2.2 Ozonlama deney düzeneği

tarafından sağlanmaktadır. Ozon kaynağı olarak %99,5 saflıkta oksijen içeren bir oksijen tüpü kullanılmaktadır. Ozon gazının geçtiği tüm bağlantı malzemeleri teflon olup, giriş ozon miktarı reaksiyon için kullanılan reaktörün önüne bağlanan ve içerisinde %2'lik KI bulunan gaz yıkama şişeleri ile saptanmıştır. Ozon konsantrasyonu IOA (International Ozone Association) tarafından hazırlanan iodometrik metoda göre ölçülmüştür (Anonymous 1987). Ozon oksidasyon deneyleri 3, 5, 15 ve 30 dk sürelerde uygulanmıştır. Alınan numuneler üzerinde KOİ ve renk analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Aerobik deney düzeneği

Aerobik reaktör sürekli karıştırılmalı olarak 1 L hacminde havalandırma ve çökeltimi bir arada olan cam erleninde kurulmuştur. Aşı çamuru, işletmenin mevcut aerobik arıtma tesisinden gelmiştir. Çamurun AKM ve UAKM içeriği 3000 ve 550 mg/l olmaktadır. Reaktör 20 günlük çamur yaşında işletilmiştir. Besleme, sifon yöntemi kullanılarak her gün düzenli olarak yapılmıştır. Reaktörden 50 ml biyokütle olmak üzere toplamda 250 ml atıksu boşaltılmış olup toplam besleme miktarı 250 ml olmaktadır. Havalandırma sistemi ile reaktörde çözünmüş oksijen derişimi 2 mg/L üzerinde tutulmuştur. Fabrikadaki mevcut atıksu arıtma tesisinde boyama çıkış atıksuyunun sıcaklığı 35 °C olmaktadır. Bu yüzden laboratuvar ölçekli yapılan aerobik reaktör, ısıtıcı ile 35 °C'de sabit tutulmuştur. Laboratuvar ölçekli kurulan aerobik reaktör Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.2 : Laboratuvar ölçekli aerobik reaktör.

3.3 Yapılan Analizler

Anaerobik ve aerobik reaktörün performansının belirlenmesi amacıyla giriş ve çıkıştan alınan numunelerde; KOİ, AKM, renk, TKN (toplam azot) , amonyum azotu (NH_4N) ve pH ölçümleri yapılmıştır. Bu parametrelerden KOİ, pH ve renk ölçümleri haftada bir, diğer ölçümler ise belirli aralıklarla yapılmıştır. Reaktörün performansını belirlemek için yapılan analizlerde Standart Metotlar (2005) kullanılmıştır.

Renk: Ham atıksu ve arıtma çıkışlarında ölçülmüştür. Anaerobik çıkış atıksuları 9000 dev/dak hızda 10 dakika santrifüj edilerek, 0,45 μm filtreden geçirilip RES (renklilik sayısı) metodu kullanılarak 436, 525, 620 nm dalga boylarında spektrofotometrede (Pharmacia LKB, Novaspec II) ölçülmüştür. Pt-Co cinsinden ölçümler 1/2 seyreltme oranı ile Hanch Lange DR 2800 marka spektrofotometre ile 465 nm dalga boyunda ölçülmüştür.



Şekil 3.3 : Renk ölçümünde kullanılan Hach Marka DR 2800 spektrofotometre.



Şekil 3.4 : Renk ölçümünde kullanılan Pharmacia LKB, Novaspec II marka spektrofotometre.

pH: pH ölçümleri, ORION marka 720 model pH metre ile gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) : Anaerobik ve aerobik çıkış numunelerinde her beslemede KOİ parametresine bakılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) bir atığın kirlilik oranını belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Su örneğinin ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyiciyle oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir. KOİ, organik maddenin, yüksek sıcaklıkta (105 °C) konsantre sülfürik asit içinde potasyum dikromat ile gümüş katalizör yardımıyla CO₂ ve H₂O' ya oksitlenmesi yoluyla ölçülmektedir. Bu işlem %50 sülfürik asitli ortamda 2 saat içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu yükseltgeyici ortamda, azotlu organikler NH₃'e dönüşmektedir. Organik maddenin dikromatla (Cr₂O₇) yükseltgenmesi gerekmektedir. Reaksiyonda kullanılan dikromat, demir amonyum sülfat geri titrasyonu ile tayin edilerek, organik maddenin oksitlenmesiyle belirlenmektedir. Titrasyonun son noktası ferroin indikatörü ile belirlenmektedir. Ortamda Cr⁺⁶ kalmadığında, demir amonyum sülfattaki Fe⁺² iyonları ferroin ile koyu kiremit kırmızısı bir renk oluşturmaktadır. Ölçümler Kapalı reflüks titrimetrik metodu ile yapılmıştır.

AKM-UAKM analizleri: Analizler Standart Metotlarda belirtilen gravimetrik yöntem kullanılarak ölçülmüştür. Filtre kağıdı ile sabit tartımı yapıldıktan sonra vakum pompası yardımı ile süzülerek, filtre kağıdı etüvde 105 °C'da, en az 1 saat kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan filtre kağıdı, desikatörde soğutulup tartımı yapılmıştır. İki ölçüm arasındaki fark numune hacmine bölünerek AKM miktarı belirlenmiştir. 105 °C'da kurutulan filtre kağıdı, 550 °C'lık fırında yarım saat yakıldıktan sonra alınan tartımdan da uçucu katıların miktarı hesaplanmıştır. AKM parametresinin analizinde 0,45 µm gözenekli Millipore AP 40 filtre kağıdı kullanılmıştır.

Toplam azot ve amonyum azotu ölçümleri: Toplam organik karbon ölçümü distilasyon-titrasyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Distilasyon-titrasyon yöntemi, özellikle amonyak konsantrasyonu 5 mg/l nin üzerindeki numunelerde uygulanmaktadır. Distilasyon işlemi, amonyak azotunun girişim yapan birçok maddeden ayrılmasını sağlamaktadır. Numune, pH 9,5'te borat tampon çözeltisiyle organik azot bileşiklerinin ve siyanatların hidrolizini azaltmak üzere tamponlanmakta

ve borik asit çözeltisi içine distile edilmektedir. Distilasyonda, buhar faz yoğunlaştırılarak borik asit çözeltisi içinde toplanmaktadır. Bu çözelti daha sonra kuvvetli bir asitle titre edilerek amonyak azotu tayini yapılmaktadır.

Toplam azot tayini ise, sülfirik asit, potasyum sülfat ve bakır sülfat katalizörü ile su numunelerinde bulunan organik maddenin içindeki amino azotunun büyük bir bölümü amonyuma dönüşmektedir. Daha sonra amonyak azotu tayini yapılarak su numunesindeki organik azot ve amonyak azotu belirlenmektedir.

Toksisite: Toksisite testinde numunenin toksisiteninin ölçülmesinde *Vibrio fischeri* olarak adlandırılan luminescent bakterilerden yararlanılmaktadır. Luminescent bakteriler uygun çevre koşullarında ışık yayma özelliğine sahiptirler. Bu testte bakterilerin yaydığı bir çeşit spektrofotometre olan özel bir aletle ölçülmektedir. Eğer numune zararlı madde içeriyor ise bu ışığa azalır. Toksisite miktarı arttıkça ışık yayma o oranda azalmaktadır. 5 ve 15 dakika gibi belli zaman aralıklarında ölçülen ışık şiddetindeki azalma numunenin toksisitesini gösterir. Cihaza bağlı bir istatistik programı yardımıyla numunenin toksisitesi % olarak belirlenir. Bu değer EC_{50} , %50 ölüme neden olan konsantrasyon değeri, olarak adlandırılır. Numune yüksek toksisite içeriyorsa bu değer düşük, düşük toksisite içeriyorsa yüksektir. Örneğin, EC_{50} değeri %70 olan bir numune, %12 olan bir numuneden daha az toksisite içerir (Azur Enviromental 1998).

Örnek numune içerisinde söz konusu bakterinin biyolojik olarak yaydığı lüminesans seviyesinin tespiti ABOATOX 1253 Luminometer cihazı ile yapılmıştır. Örnek pH'ı 7 ± 0.2 arasında 0.1 N HCl veya NaOH ile ayarlanmıştır. Ölçümler 15-20 C sıcaklıkta yapılmıştır. Örnek seyrelmeleri %2'lik NaCl ile yapılmıştır. Aynı zamanda NaCl kontrol ölçümü için de kullanılmıştır. Örneklerde bakteri ilavesi ile lüminans değerlerinin en yüksek olduğu 5 dakikalık inkübasyon süresinde baz alınmış ve sonuçlar yüzde (%) olarak kayıt edilmiştir. Yüzde inhibisyon değerinin zamanla artması toksisitenin de arttığını göstermektedir. Toksisite değerlendirmesi; % inhibisyon değerinin %0-5 arasında "toksik değil", %5-20 arasında "toksik olabilir", %20-90 arasında ise "toksik" olarak sınıflandırılmıştır. (Sponza ve Gök, 2010).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışma ile boyama endüstrisine ait bir fabrikanın çıkış sularının Anaerobik, Ozonlama ve Aerobik arıtma sistemleri kullanılarak renk giderim performansı değerlendirilmiştir.

Tekstil atıksularından renk giderimi ile ilgili yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda simüle edilmiş atıksular ya da simüle edilmiş boyalı sular kullanılmış olup, gerçek tekstil atıksularıyla yapılacak çalışmalara gerek duyulmaktadır. Bu anlamda, yapılan çalışma gerçek atıksu kullanılması sebebiyle ayrı bir öneme sahiptir.

Çalışmada kullanılan atıksu, boyama ve baskı yapan bir fabrikadan temin edilmiş olup işletmede çoğunlukla reaktif ve indigo boyalar kullanılmaktadır. Fikse malzemesi olarak sodyum klorür (NaCl) ve üre kullanılmaktadır. Fabrika çıkış atıksuları mevcut aktif çamur sistemiyle arıtılmaktadır.

Çalışma süresince kullanılan ham atıksu karakterizasyonları ve mevcut tesisin giriş-çıkış değerleri aşağıda Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, fabrika bünyesinde olan aerobik arıtma ile renk giderilememektedir. Bunun için tekstil atıksuyundan renk giderim yöntemleri araştırılmış ve bu çalışmada fabrikada mevcut olan aerobik arıtmaya ek olarak anaerobik ve ozonlama prosesleri ile renk giderimi amaçlanmıştır.

Deney aşamasında kullanılan atıksular farklı karakteristik özelliğe sahiptir. Bunun sebebi boyama prosesinde kullanılan boyanın çeşitliliği ve konsantrasyonlarındaki farklılık olmaktadır. Laboraturada kullanılan atıksular, Ham Atıksu I,II,III olarak ayrılmıştır. Ham Atıksu I ile anaerobik reaktörün alıştırma süresince besleme yapılmıştır. Ham Atıksu II ve III ile anaerobik reaktör işletilmiş ve bu aşamada ozonlama ve aerobik’in renk giderime etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan atıksu karakterizasyonları ve mevcut atıksu arıtma giriş ve çıkış değerleri.

	Ham Atıksu I	Ham Atıksu II	Ham Atıksu III	Arıtma Tesis Giriş	Arıtma Tesis Çıkış
KOI	704	768	664	680 ± 166	223 ± 140
SKOI	606	691	516	-	-
AKM	72	41	260	49 ± 12	38 ± 31
UAKM	65	34	-	-	-
TKN	35	136	60	40 ± 21	28 ± 25
NH ₄ .N	14	97	37	4,9 ± 2,7	13,1 ± 18,7
Alkalinite	997	935	891	-	-
pH	9,32	9,71	9,73	8,48 ± 1,29	7,76 ± 0,35
TP	5	6		6,2 ± 3,3	2,8 ± 2,3
PO ₄ .P	3	4		-	-
RENK* (Pt-Co)	582	1000	528	1000	1080
436 nm**		30,7	15,7	30,7	26,9
525 nm**		19,8	14,9	32,3	35,7
620 nm**		26,8	15,8	24,8	31,7

*1:2 Seyreltme, **Seyreltme yok

4.2 Anaerobik Ve Aerobik Arıtmanın KOİ Ve Renk Giderimi

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik mikroorganizmaların bir çoğu azoredüktaz aktivitesi ile boyar maddelerin renk giderimini sağladığı bilinmektedir (Carliell ve ark., 1995; Yoo 2002). Yapılan çalışmalarda anaerobik ortamda azo boyarmaddesinin parçalanması sonucu aromatik aminlerin oluştuğunu ve rengin giderildiği gözlemlenmiştir (Manu ve Chaudhari, 2003). Karsinojenik olduğu bilinen bu aromatik aminler gibi biyolojik dönüşüm ürünlerinin oluşumu boyar maddelerin kimyasal yapısına bağlı olmaktadır (Razo ve ark., 1997). Anaerobik reaktörde, boyarmaddeye rengini veren azo bağının kırılması yani mevcut sistemde giderilemeyen rengin giderilmesi amaçlanmıştır. Anaerobik ortamda renk ve KOİ giderim verimleri incelenmiştir.

Anaerobik reaktör için sıcaklık önemli bir faktördür. Metabolik hızı kontrol eder, iyonizasyon dengesini (örneğin amonyak), substratın, yağların ve demirin çözünürlüğünü etkilemektedir. Metan üretiminin 4-100 °C arasında meydana geldiği bilinmektedir. Bu özellik değişik türlerdeki metanojenleri içine alsa da oldukça etkileyici bir özelliktir. Genellikle anaerobik reaktörler 30-37 °C aralığındaki mezofilik şartlarda işletilmekle beraber, bazen daha düşük sıcaklıkta ve daha uzun süre işletilmesi de ekonomik açıdan gerekli olabilir. Bu çalışmada anaerobik reaktör işletim süresince mezofilik ve termofilik koşullarda çalıştırılmıştır. Anaerobik reaktörde yapılan çalışmalarda KOİ , renk ve azot fraksiyonlarına bakılmıştır. Reaktöre Atıksu I, II ve III ile ayrı zamanlarda besleme yapılmıştır. Ham Atıksu I ile anaerobik reaktörün işletmeye alma aşamasında besleme yapılmıştır. Ham Atıksu I ile beslenen anaerobik reaktör 35 °C’de Renk (Pt-Co) ve KOİ giderim verimleri %47 ve %72 iken 55 °C’de ise %26 ve %57 olmaktadır.

Çizelge 4.2 : Ham atıksu I ile beslenen anaerobik reaktör çıkış sonuçları.

Parametre	Birim	Ham Atıksu I	Anaerobik		Verim (%)	
			35 °C	55 °C	35 °C	55 °C
KOI	mg/l	704	198	305	72	57
SKOI	mg/l	606	169	260	72	57
Renk*	Pt-Co	582	306	432	47	26

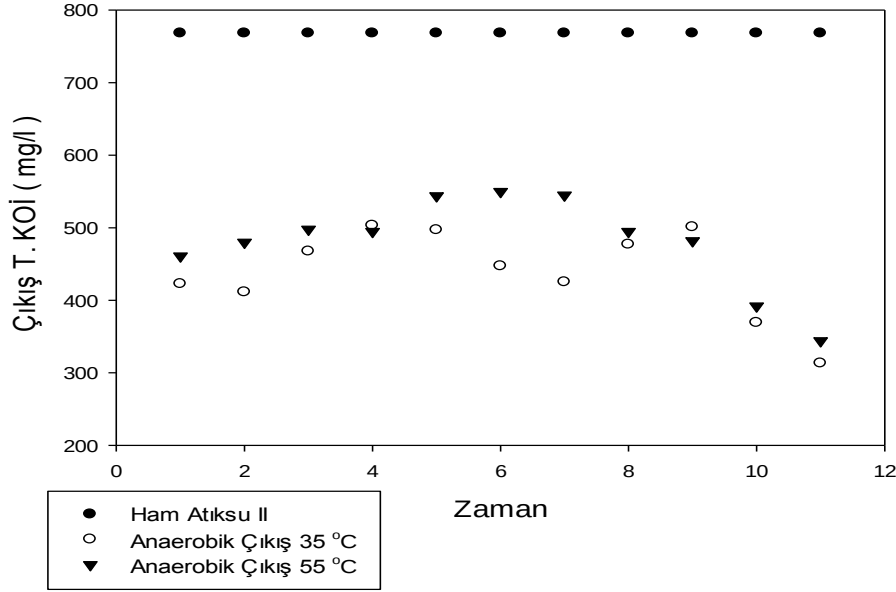
*1:2 Seyreltme

İşletim aşamasında anaerobik reaktör Ham atıksu I ile beslenmiştir. Mezofilik ve Termofilik koşullar devam ettirilmiş, KOİ, SKOI ve Renk giderim verimleri incelenmiştir. Çizelge 4.3’de Ham Atıksu II ile beslenmiş anaerobik reaktörün 35 ve 55 °C’deki Renk, KOİ giderim verimleri verilmiştir.

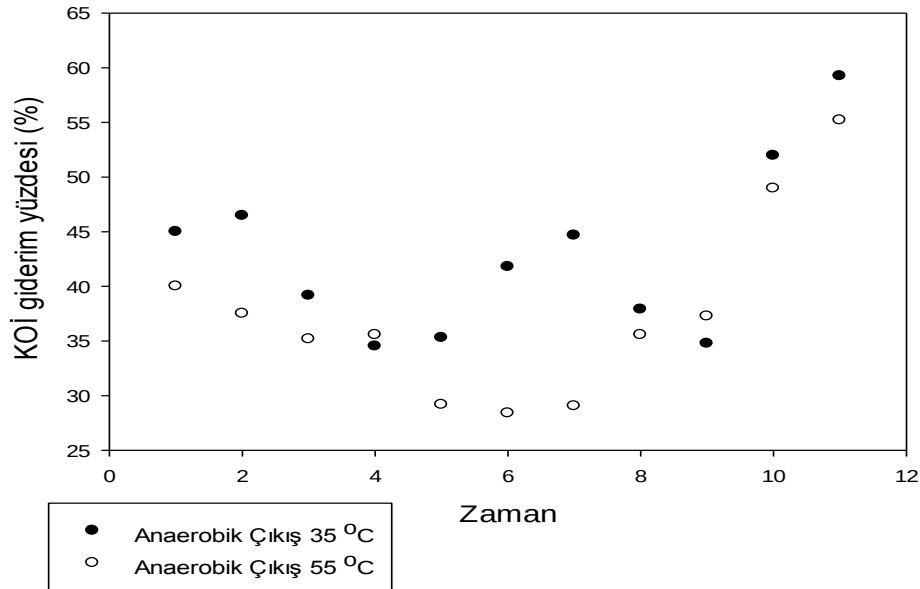
Çizelge 4.3 : Ham atıksu II ile beslenmiş termofilik ve mezofilik anaerobik reaktör çıkış sularının giderim verimleri.

Parametre	Birim	Ham Atıksu II	Anaerobik		Verim	
			35 °C	55 °C	35 °C	55 °C
KOI	mg/l	768	419	472	45	39
SKOI	mg/l	691	353	405	49	41
TKN	mg/l	135	124	130		
NH ₄ .N	mg/l	97	105	115		
Renk	Pt-Co*	1000	494	614	51	39
	436 nm**	30,7	17,8	20,0	42	35
	525 nm**	19,8	8,9	11,2	55	43
	620 nm**	26,8	12,7	14,3	53	47

Ham Atıksu II ile beslenen anaerobik reaktörde KOİ giderim verimi mezofilik ve termofilik şartlarda sırasıyla, %45 ve %39 olmaktadır. Mezofilik koşullarda KOİ gideriminde elde edilen maksimum, minimum ve ortalama KOİ değerleri sırasıyla, 503, 303 ve 419 olup, bu değerler termofilik koşullarda ise 550, 344 ve 472 olmaktadır. Şekil 4.1 ve 4.2’de Mezofilik ve Termofilik koşullarda KOİ giderimi karşılaştırılmıştır.

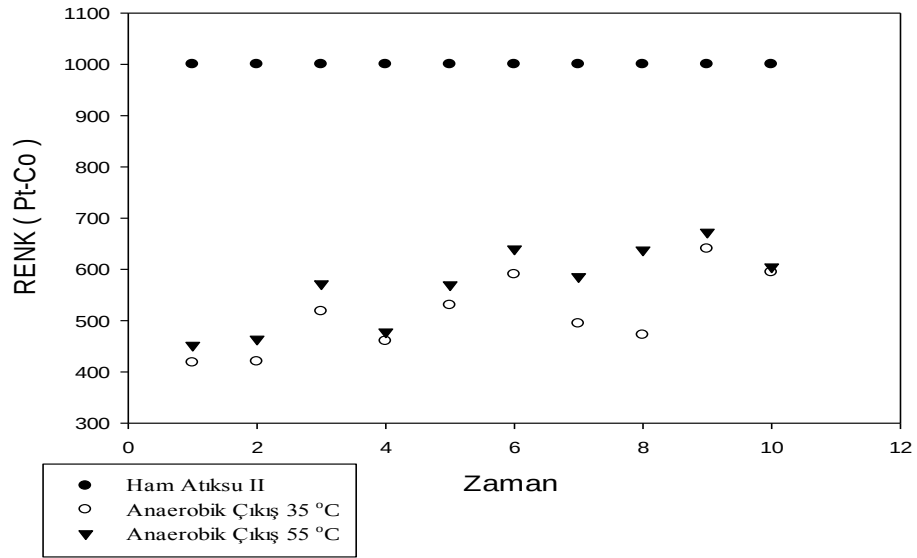


Şekil 4.1 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının KOİ değerleri.

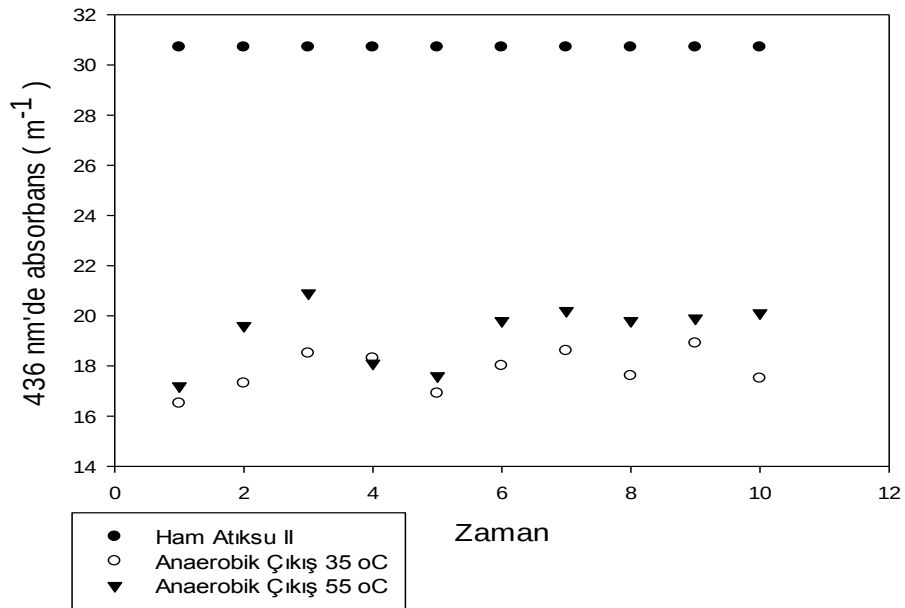


Şekil 4.2 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik reaktörün mezofilik ve termofilik koşullarda KOİ giderim verimleri.

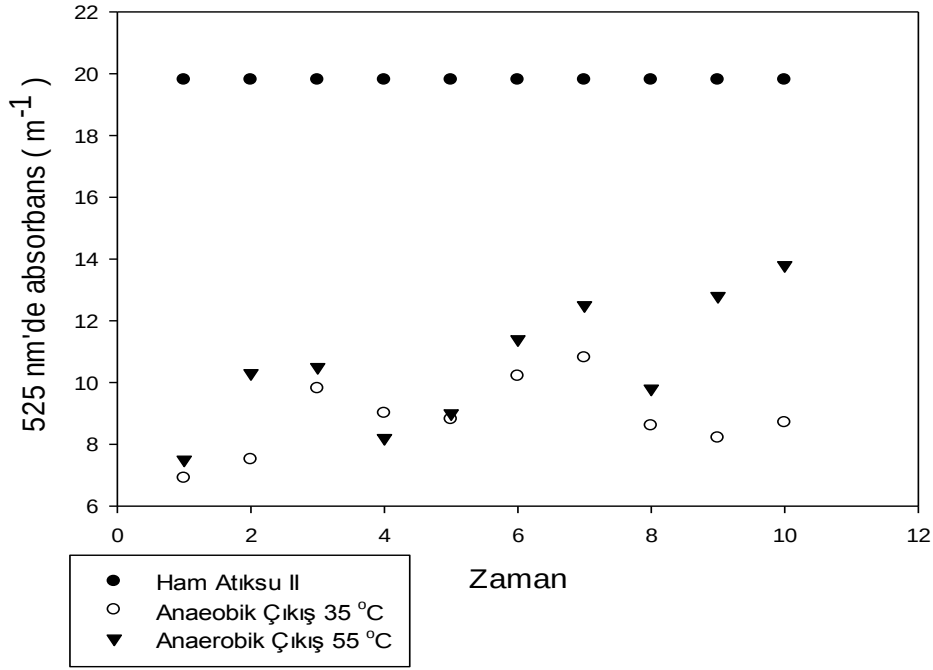
Mezofilik ve termofilik koşullarda renk giderimi ise Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’da verilmiştir. Mezofilik koşullarda renk giderimi (sırası ile Pt-Co, 436nm, 525nm, 620nm) %51, %42, %55, %53 iken, termofilik koşullarda %39, %35, %43, %47 olmaktadır. Grafiklerde renk değerlerinin artmasının sebebi Ham atıksu I ile beslerken alışma süresinde düşen renk değerlerinin dengeye gelmeye çalışmasıdır.



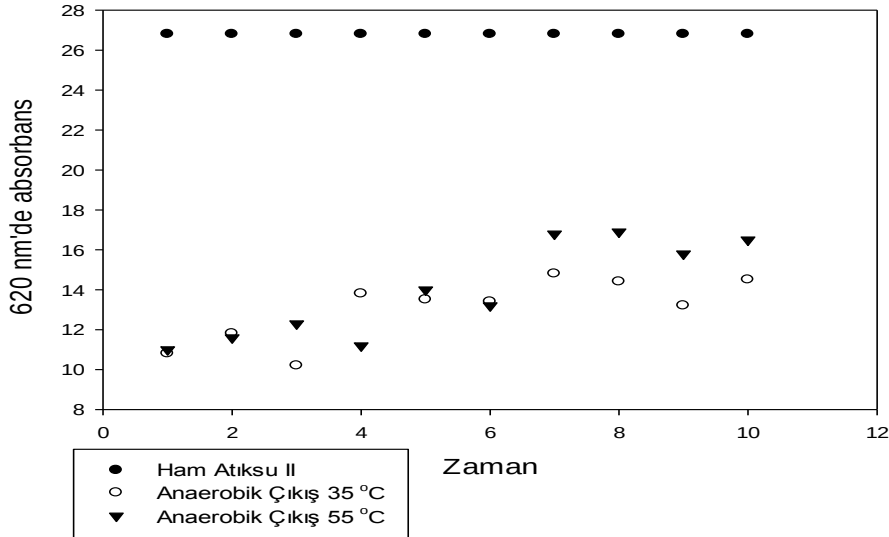
Şekil 4.3 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının renk (Pt-Co) değerleri.



Şekil 4.4 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının 436 nm dalga boyunda renk değerleri.



Şekil 4.5 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının 525 nm dalga boyunda renk değerleri.



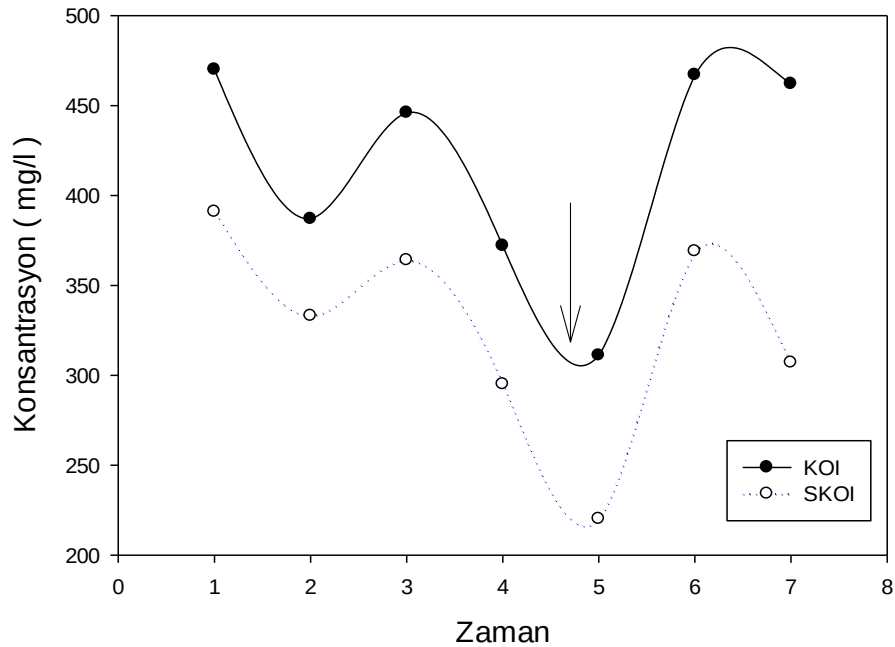
Şekil 4.6 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının 620 nm dalga boyunda renk değerleri.

Mezofilik (35 °C) koşullarda Renk ve KOİ giderim veriminin yüksek olması ve yüksek sıcaklığın ekstra maliyet getirmesinden dolayı işleme mezofilik (35 °C) koşullarda devam edilmiştir.

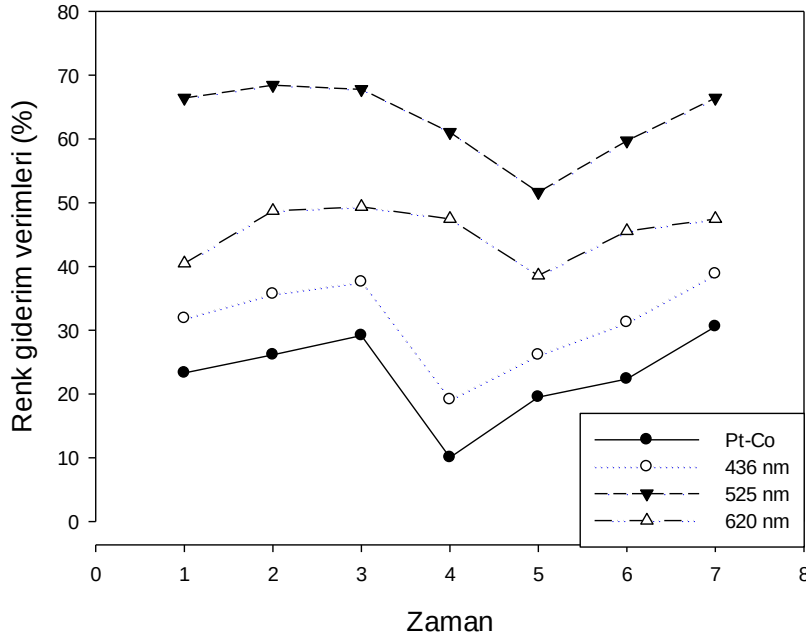
Çizelge 4.4'te Ham atıksu III ile beslenmiş mezofilik koşullarda elde edilen anaerobik çıkış sularının KOİ, SKOI, Azot ve Renk değerleri verilmiştir. KOİ giderimi %38, renk giderimi ise (sırası ile Pt-Co, 436nm, 525nm, 620nm) %28, %31, %59, %41 olmaktadır. . Şekil 4.7 ve 4.8'de görüldüğü gibi okla gösterilen kısımda KOİ değerlerinin yükselmesindeki sebep Termofilik koşullarda reaktörün mezofilik koşullara adapte olma süresince gösterdiği kararsızlık olmaktadır.

Çizelge 4.4 : Ham atıksu III ile beslenmiş mezofilik koşullardaki anaerobik çıkış sularının karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Ham Atıksu III	Anaerobik	Verim
KOI	mg/l	664	409	0.38
SKOI	mg/l	516	335	0.35
TKN	mg/l	60	62	
NH ₄ .N	mg/l	37	70	
Renk	Pt-Co	528	380	0.28
	436 nm	15.7	10.9	0.31
	525 nm	14.9	6.1	0.59
	620 nm	15.8	9.4	0.41



Şekil 4.7 : Ham atıksu III ile beslenen anaerobik çıkış sularının KOİ ve SKOI sonuçları.



Şekil 4.8 : Ham atıksu III ile beslenen anaerobik çıkış sularının renk giderim verimleri.

Sponza ve dig. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleştirilebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürlerine ve boya derişimine bağı olarak %23 ile %78 arasında değısen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceğı belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilebilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır.

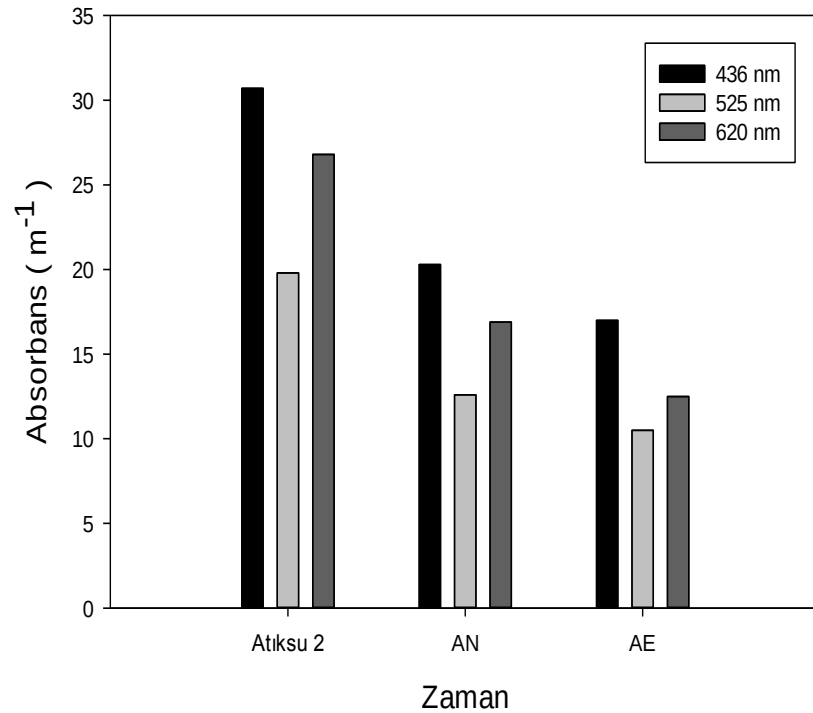
Literatürde yapılan çalışmalara dayanarak tekstil atıksularının giderilmesi için aerobik reaktör yeterli olamamakta, ön arıtma olarak azo bağların kırılması için anaerobik arıtma yapmak gerekmektedir.

Aerobik yöntem tek başına kullanıldığında, suda iyi çözünen boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanmamaktadır. Bu nedenden dolayı anaerobik ve aerobik sistemlerin bir arada kullanılması tercih edilmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Aerobik reaktör, anaerobik reaktörün mevcut işletmeye katısını araştırmak için yapılmıştır.

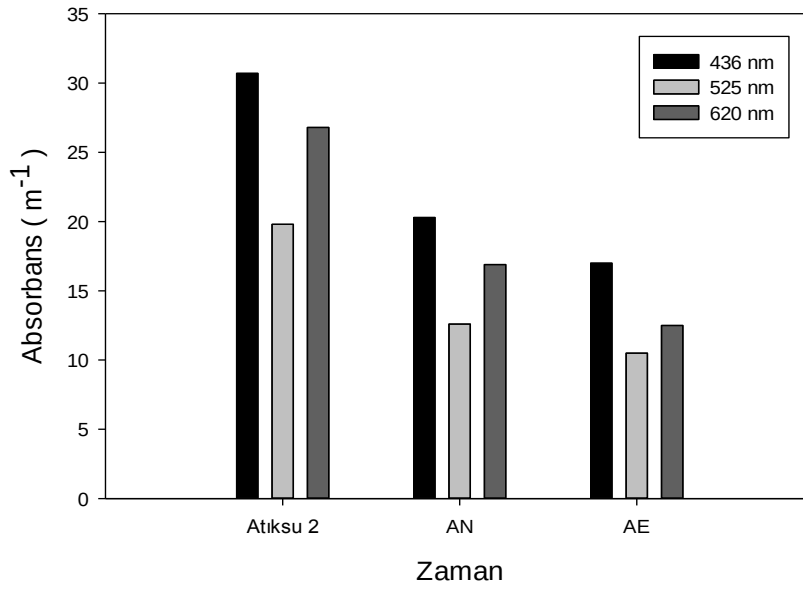
Aerobik reaktör işletmeye alındığında ilk olarak Ham Atıksu II ile beslenmiş anaerobik çıkış suları ile beslenmiştir. Bu aşamada Anaerobik arıtmaya ek olarak KOİ giderimi % 42, renk giderimi sırası ile (Pt-Co, 436 nm, 525 nm, 620 nm) %15, %16, %16 ve %26 olmaktadır. Çizelge 4.5’da Aerobik proses ile birlikte elde edilen KOİ,renk değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış suları ile beslenmiş aerobik çıkış suları karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Ham Atıksu II	Anaerobik	Aerobik	Verim	SKKY
KOI	mg/l	768	489	282	63	250
SKOI	mg/l	691	411	241	65	
Renk	Pt-Co	1000	629	531	47	120
	436 nm	30.7	20.3	17.0	45	9
	525 nm	19.8	12.6	10.5	47	7
	620 nm	26.8	16.9	12.5	53	5



Şekil 4.9 : Ham atıksu II ile beslenmiş anaerobik ve aerobik proseslerde KOİ ve SKOI karşılaştırılması.



Şekil 4.10 : Ham atıksu II ile beslenmiş anaerobik ve aerobik proseslerde absorbans dalga boylarında renk karşılaştırılması.

O'Neill ve diğ. (2000) atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortama % 10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanın ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmiş ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır.

Mevcut bir aerobik tesis ile anaerobik/aerobik ardışık reaktör sisteminin renk giderimini mukayese eden bir çalışmada anaerobik/aerobik ardışık sistem ile renk gideriminde %60'lık bir iyileşme sağlandığını tespit edilmiştir. Giderimde aynı performansın elde edilmesinde ardışık sistemin daha avantajlı olduğu vurgulanmıştır (Kapdan ve Alparslan, 2004).

Anaerobik/aerobik ardışık sistemde gerçek tekstil atık suyu arıtımında KOİ giderimini inceleyen bir çalışmada anaerobik fazda KOİ giderim verimi %50 civarındayken aerobik sistemin devreye girmesiyle KOİ giderim verimi %94 olarak gözlenmiştir (Kapdan ve Alparslan, 2004)

4.3 Ozonlamanın Biyolojik Arıtma Prosesinde KOİ Ve Renk Giderimi

Ozonlama kimyasal oksidasyon yöntemi, tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin etkin bir şekilde giderimini sağlamaktadır (Porter ve diğ., 1974). Tekstil endüstrisi

atıksularında ozonla kimyasal oksidasyon mekanizmasının uygulanması, KOİ gideriminden çok atıksulardan renk gidermeyi ve biyolojik ayrışabilirliği arttırmayı amaçlamaktadır. Atıksuyun ozonla arıtımı, biyolojik ayrışabilirliği iyileştirmektedir (Hoigne ve diğ., 1996).

Ozonlama ile renk giderimi konusunda oldukça başarılı sonuçlar rapor edilmiştir (Çizelge 4.6), bununla birlikte KOİ değerlerindeki azalma renkteki kadar güçlü olmamaktadır. Araştırmacılar bazı durumlarda renk tamamen giderildikten sonra ozonlamaya devam ederek KOİ gideriminde daha yüksek oranlara ulaşmaya çalışmışlardır. (Arslan ve Balcıoğlu, 2000) Çizelge 4.6’da bazı çalışmaların sonuçları özetlenmiştir. Literatür seçimi atık su bileşimi, sıcaklık, pH, süre ve ozon dozajının etkilerini temsil edecek şekilde seçilmeye çalışılmıştır. Tabloda % olarak verilen bazı renk giderimi ve KOİ giderimi değerleri yaklaşık sonuçlardır, çünkü tabloya yerleştirilebilmek için literatürde grafik olarak gösterilen bazı değerlerin sayısal karşılıkları alınmıştır ve grafikten kesin/tam deneysel veriyi görmek mümkün olmayıp ancak yaklaşık değerler tahmin edilebilmiştir. (Eren ve Anış, 2006)

Çizelge 4.6 : Literatürdeki ozonlama ile renk giderimi ve koi uzaklaştırılması verimleri. (Eren ve Anış, 2006)

Atık tipi, boyarmadde ve konsantrasyonu	°C	pH	Uygulanan Ozon dozu	Ozonlama süresi (dk)	Renk giderimi (%)	KOI giderimi (%)	Referans
İşletmeden alınan boya çözeltisi, yıkama çözeltisi ve kimyasal çözeltisi atıklarının karışımı	-	4,76 6,94 11,5 9,76	40mg/dk	30	87 98 66 100	-	Strickland ve Perkins, 1995
Tekstil boyama sanayi atık suyu		2,4	24,1mg/dk 82,7mg/dk	5 15	70 85 90 99	7 13 15 32	Sevimli ve Sarıkaya, 2002
0,5 g/l Reaktif (CI R Black 5)	20	-	26,1mg/dk	30	99	69,3	Wu ve Wang, 2001
80 mg/L reaktif 200 mg/L (CI R Blue 19)	25	-	2,8mg/dk	-	82 66	-	Lin ve Liu, 2003
Tekstil boyama sanayi atık suyu	-	7	164mg/dk	30	100	67	Ciardelli ve Ranieri, 2001

Bu çalışmada ozonlamakı amaç, anaerobik reaktörden aerobik reaktöre beslenen atıksuların renk giderim verimlerinin deşarj standartlarına ulaşamamasıdır. Bu yüzden anerobik ve aerobik prosesler arasında ozonlama yaparak renk giderim verimleri değerdendirilmiştir.

Ozonlama prosesinde kullanılan ozon üretme cihazının farklı dozlara ayarlanabilen opsiyonel özelliğinden dolayı, numuneler üzerinde farklı uygulanan ozon dozlarında (11,1 mg/dk, 12,1 mg/dk, 13,6 mg/dk ve 12,7 mg/dk) çalışmalar yapılmıştır. Deneyisel çalışmalar esnasında literatürdeki uygulamalardan da yola çıkılarak ozonlama suresi olarak 5-15-30 dakika gibi bir zaman periyotlarında çalışılmıştır. Numuneler reaktörden deneyisel ölçüm amacıyla belirli zaman aralıklarında alınmış ve izlenmek üzere renk ve KOİ değerdeleri tespit edilmiştir.

Ozonlama ilk olarak, Ham Atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularında 15 ve 30 dk ozon süresinde, 11,1 mg/dk uygulanan ozon dozunda, 1L suya uygulanmıştır. Çizelge 4.7’te ozonlama ile birlikte aerobik proses çıkışında KOİ, renk değerdeleri verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Ham atıksu II ile beslenen anaerobik çıkış sularının farklı ozonlama sürelerinde KOİ ve renk değerdeleri ve aerobik prosese etkisi.

Parametre	Birim	Ham Atıksu II	Anaerobik	Ozonlama			Aerobik	SKKY
				15 dk	30 dk	(1/2) Karışım		
KOI	mg/l	768	459	398	295	325	267	250
SKOI	mg/l	691	369	339	266	295	199	
Renk	Pt-Co	1000	717	286	174	578	417	120
	436 nm	30.7	28.8	10.5	6.5	18.4	14.6	9
	525 nm	19.8	18.4	4.2	2.7	11.1	8.5	7
	620 nm	26.8	20.3	3.1	1.5	11.6	10.4	5

Çizelge 4.7’te görüldüğü gibi anaerobik reaktör çıkışı 11,1 mg/dk uygulanan ozon dozunda 30 dk ozonlandıktan sonra KOİ, renk giderimleri sırası ile %36, %76(Pt-Co), %77(436nm), %85(525nm), %93(620nm) olmaktadır. Aerobik reaktörün dengesini bozmamak için 30 dk sonunda ozonlanan atıksu aerobik reaktöre 1:2 karışım olarak beslenmiştir. 1:2 karışım olarak beslenmiş Aerobik çıkışında ise toplam KOİ giderim verimi %65, renk giderimi ise sırası ile (Pt-Co, 436nm, 525nm, 620nm) %58, %52, %57, %61 olmaktadır. Ozonlama ile birlikte renk gideriminde artma gözlenmiştir. Ancak ozon deneyi esnasında 15 dk ya kadar atıksuyun renginde

gözle görülecek şekilde renksizleştiği gözlenmiştir. Bu yüzden Anaerobik çıkış suları 5-15 dk arasında 1:1 oranında ozonlama ile aerobik reaktöre beslenmeye başlanmıştır.

Ham atıksu III ve anaerobik çıkış suları ozonlanarak, ozonlamanın biyolojik arıtma ile birlikte verimi araştırılmıştır. Bunun için 12,13 mg/dk uygulanan ozon dozunda, 15 dk ozonlama süresinde, 500 ml'şer Ham atıksu III ile anaerobik çıkış suları ozonlanmıştır. Çizelge 4.8' te elde edilen sonuçlar verilmiştir.

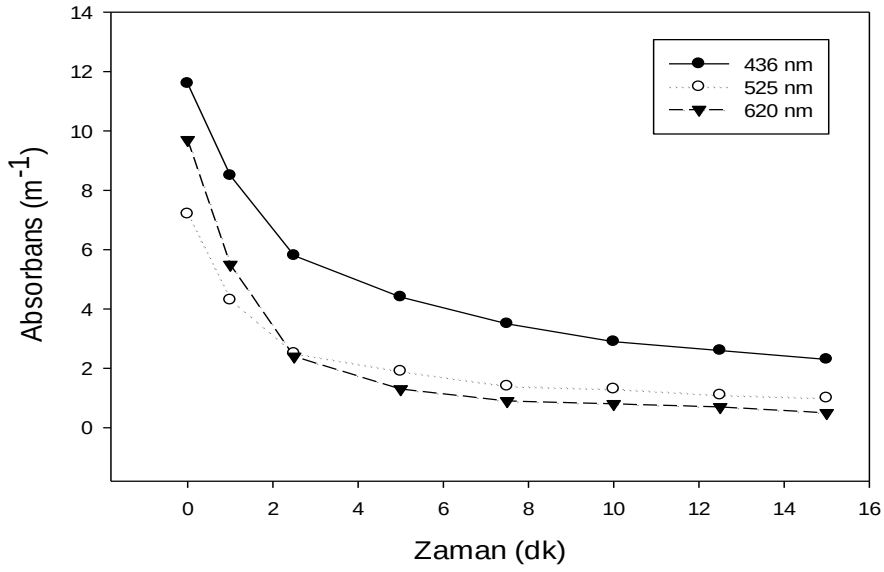
Çizelge 4.8 : Ham atıksu III ile anaerobik çıkış (an+ozon) sularının 12,13 mg/dk uygulanan ozon dozunda, 15 dk ozon süresinde elde edilen sonuçlar.

Parametre	Birim	Atıksu 3	Ozonlanmış Atıksu	Anaerobik	Ozonlanmış Anaerobik
KOI	mg/l	664	564	371	236
SKOI	mg/l	516	404	288	191
Renk	Pt-Co	528	184	475	124
	436 nm	15.7	4.6	14.4	4.4
	525 nm	14.9	2.1	8.6	2.4
	620 nm	15.8	1.3	8.3	1.4

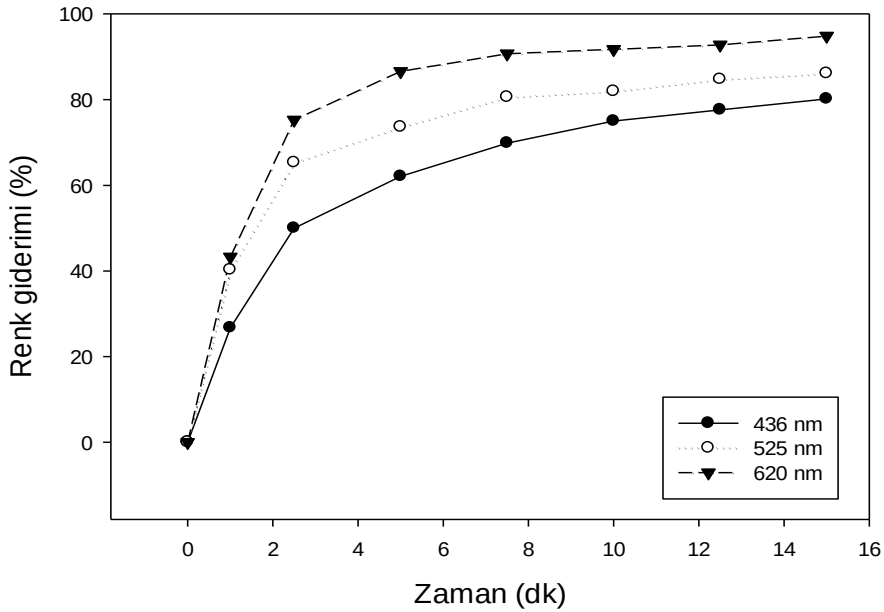
Aynı koşullarda yapılan ozonlama sonucunda ham atıksuyun KOİ giderimi %15 iken, anaerobik+ozonlama ile birlikte %64 verim elde edilmiştir. Renk (sırası ile Pt-Co, 436nm, 525nm, 620 nm) giderimi ise ham atıksuda %65 , %70, %86, % 92 iken anaerobik+ozonlama ile %76, %71, %83, %91 olmaktadır.

Baban ve ark.(2003) yünlü tekstil endüstrisi atıksularını ozonlama işlemine tabi tutmuşlar. 18.5 mg/l ozon dozunda 30 dakikalık ozonlama işleminde ham atıksu KOİ'sinde %20, biyolojik olarak arıtılmış atıksu KOİ'sinde ise %30 giderim verimi elde etmişlerdir.

Yapılan ozonlama deneylerinde optimum süreyi belirlemek için ham atıksu III ile beslenen anaerobik çıkışından 500 ml atıksuya 15 dk ozonlama süresinde ve 13,61 mg/dk ozon dozu uygulanmıştır. Bunun sonucunda renk gideriminde elde edilen değerler ve verimlerdeki değişimler Şekil 4.11 ve 4.12'da verilmiştir.



Şekil 4.11 : 13,61 mg/dk uygulanan ozon dozunda elde edilen absorbans değerleri.



Şekil 4.12 : 13,61 mg/dk uygulanan ozon dozunda elde edilen renk giderim verimleri.

Şekil.4.12’da görüldüğü gibi ilk 5 dk içerisinde renk giderim verimi %80’lere ulaşmıştır. Buradan hareketle atıksuyla yapılan ozon çalışması değerlerinden elde edilen bilgiler doğrultusunda, ilk 5 dakikada renk ve KOİ gideriminde verim, optimizasyon açısından istenen seviyeye çıkmakta ve bu zamandan sonra her iki parametre için de verimlerde çok fazla bir değişiklik görülmemektedir. Bu yüzden yapılacak olan ozonlama deneylerinde optimum süre 5 dk olarak belirlenmiştir.

Ham Atıksu III ile beslenen anaerobik çıkış sularının 12,7 mg/dk uygulanan ozon dozunda, 5 dk ozon süresinde ozonlanmış ve KOİ, renk giderim verimleri Çizelge 4.9’te verilmiştir. 5 dk sonunda, KOİ % 68, renk ise ortalama %83 olmaktadır.

Çizelge 4.9 : Ham atıksu III ile beslenmiş anaerobik çıkış sularının 5 dk ozonlama ile KOİ ve renk değerleri.

Parametre	Birim	Atıksu 3	Anaerobik	Ozonlama (5dk)	Aerobik
KOI	mg/l	664	311	208	149
SKOI	mg/l	516	220	173	94
Renk	Pt-Co	528	372	108	100
	436 nm	15.7	11.6	3.2	4,5
	525 nm	14.9	7.2	1.8	2,1
	620 nm	15.8	9.7	2.4	2,9

Anaerobik çıkış suları 5 dk ozon süresinde ozonlandıktan sonra aerobik reaktöre besleme yapılmıştır. Ozonlama sonrasında KOİ ve Renk giderimleri sırası ile, %33, %71(Pt-Co), %61(436nm), %75(525nm), %75(620nm) olarak bulunmuştur. Aerobik proses ile birlikte elde edilen KOİ, renk değerleri Çizelge 4.9’te verilmiştir. Aerobik reaktör çıkışında toplam KOİ giderim verimi %78, renk giderimi ise sırası ile, %81(Pt-Co), %71(436nm), %86(525nm), %82(620nm) olmaktadır. Ozonlama ile birlikte renk gideriminde artma gözlenmiştir.

Literatür çalışmalarından bilindiği üzere, ozonla yapılan çalışmalarda etkin olarak giderilen parametrenin renk olduğu, KOİ için ise bu değer nispeten daha düşük seviyelerde gerçekleştiği vurgulanmaktadır. Laboratuarda yapılan bu tez çalışmasındaki deneysel verilerde de renk gideriminde KOİ’ye göre oldukça yüksek oranda bir renk giderimi sağlandığı ortaya çıkmıştır.

4.4 Respirometrik Deney Sonuçları

Tez çalışması kapsamında, tekstil atıksuyunun anaerobik, ozonlama ve aerobik proseslerinin arıtılabilirlik çalışması için respirometrik deneyi yapılmıştır. Respirometrede, atıksulardaki ayrışabilen organik karbonun miktarı ve ayrışma kinetiğine ait bilgiler elde edilmektedir. Literatürde, respirometrik deneyler, organik maddenin ayrışma kinetiğinin tanımlanmasında ve bunların farklı kinetik ifadelerle değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Spanjers ve Vanrolleghem, 1995). Respirometre deney koşulları Çizelge 4.10’da verilmiştir.

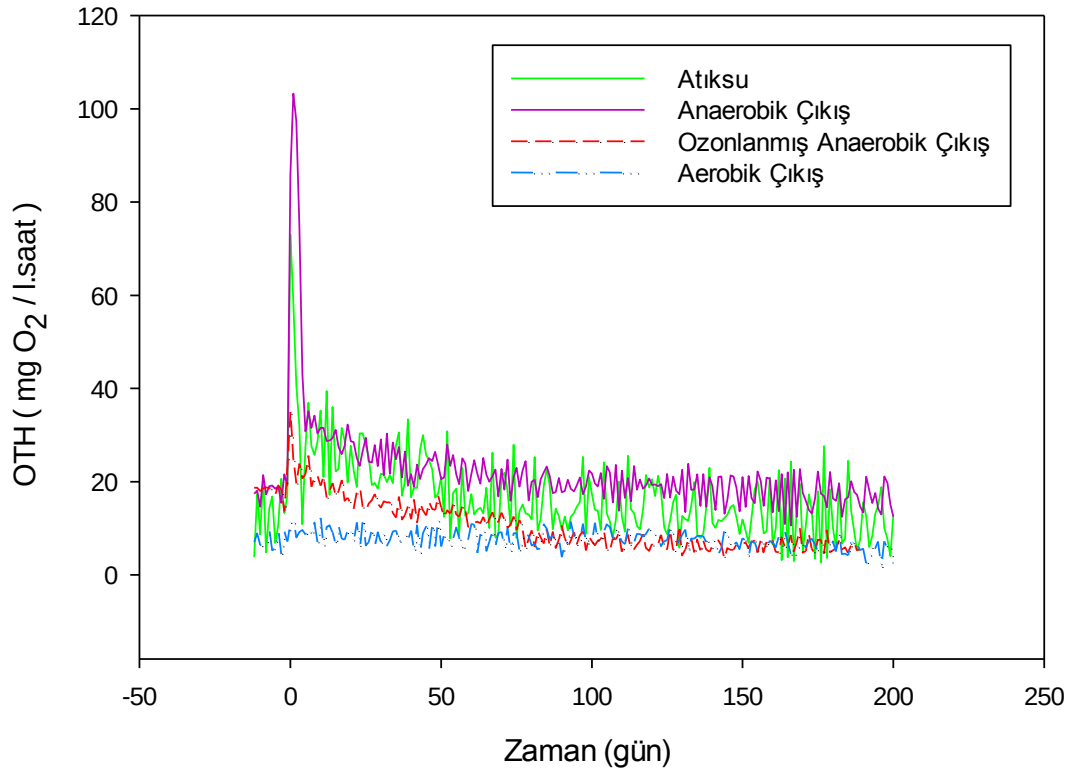
Çizelge 4.10 : Respirometre deney koşulları.

	T=0 Aktif Çamur Miktarı (L)	Aktif Çamur AKM (mg/l)	Aktif Çamur UAKM (mg/l)	Sıcaklık. (°C)	İlave Edilen Miktar (ml)	İlave Edilen Atıksu KOI (mg/l)	Nit. İnhib. *	NH ₄ .Cl İlavesi (ml)
Set 1 Atıksu	3	3000	550	30-31	400	664	Var	15
Set 2 (15 dk) Ozonlanmış Atıksu	3	3000	550	26-27	400	564	Var	Yok
Set 3 Anaerobik	3	3000	550	30-31	200	467	Var	15
Set 4 (5 dk) Ozonlanmış Anaerobik	3	3000	550	26-27	200	208	Var	Yok

*Nitrifikasyon İnhibitörü

Çizelge 4.10’da Ham atıksu, Ozonlanmış (15dk), Anaerobik çıkışı ve Ozonlanmış (5dk) anaerobik çıkış suları için respirometre deney koşulları verilmiştir. Biyokütle, kesikli respirometrik ölçümler yapılmadan önce atıksuya aklime edilmiştir. Biyokütle’nin oksijen tüketim hızı (OTH) sabitlendiğinde üzerine atıksu numunesi eklenmiştir. Deneye başlamadan önce nitrifikasyon inhibitörü (Formula 2533TM, Hach Company) ve NH₄.Cl eklenmiştir. Oksijen Tüketim Hızı (OTH) verileri Manotherm RA-1000 tipi kesikli respirometre aracılığı ile dakikada bir numune frekansı ile kaydedilmiştir.

Respirometre deney düzeneğinde aktif çamura atıksu ekleyerek oksijen tüketim hızları (OTH) belirlenmiştir.



Şekil 4.13 : Respirometri deney sonucunda elde edilen oth'larının karşılaştırılması.

Şekil 4.13'de verilen OTH eğrilerine bakıldığında, Atıksuyun OTH'ı 73,09 mg O_2 /l.saat iken, Anaerobik arıtma sonrası OTH'ı 103.28 mg O_2 /l.saat olmaktadır. Buradan da anaerobik arıtma ile birlikte atıksu içerisinde bulunan organik madde (S_s ve S_H) miktarında artma gözlenmiştir. Ancak ozonlama prosesi ile birlikte OTH'ı 34.92 mg O_2 /l.saat olmuştur. Yani ozonlama ile birlikte organik madde miktarı azalmış ve parçalanma gerçekleşmiştir. Aerobik proses ile birlikte ise organik madde miktarında neredeyse tamamen giderim söz konusu olmuş ve OTH'ı 12.09 mg O_2 /l.saat olarak gözlemlenmiştir.

Tekstil atıksuyu içinde yüksek miktarda yavaş ayrışan organik madde olduğu bilinmektedir. (Germirli Babuna ve diğ,1998). Bu özellik yavaş ayrışan organik maddenin kinetiğini belirlemek için avantaj sağlamaktadır. Seçilen matematik model Çizelge 4.11'de verilmektedir. Modeldeki hal değişkenlerine ve parametrelere ait vektörler sırasıyla: $S \sim [S_0, S_s, X_s, X_H]$ ve $p \sim [k_h, K_X, \mu_H, K_S, Y_H, f_E]$ dir.

Çizelge 4.11 : Aktif çamur modelinin matris gösterimi.

Parametreler Prosesler	S_S	X_S	X_H	S_{O_2}	Reaksiyon hızı
1.Heterotrofik Büyüme	$-1/Y_H$	1		$-(1-Y_H)/Y_H$	$\hat{\mu}_H \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H$
2. Hidroliz	+1	-1			$k_h \frac{X_S / X_H}{K_X + X_S / X_H} X_H$
3. İçsel solunum			-1	$(1-f_E)$	$b_H X_H$
	KOİ	KOİ	Hücre KOİ	O_2	

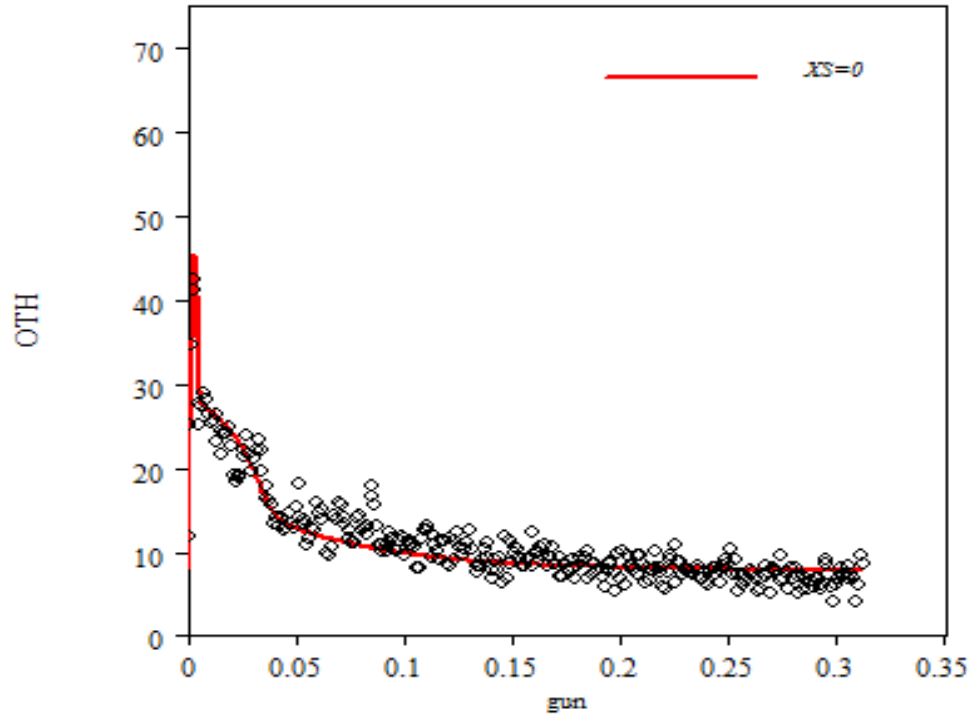
Model sabitleri: $Y_H=0.67$ [hücre KOİ. KOİ⁻¹] (Henze vd., 1987); $b_H=0.19$ day⁻¹

Oksijen Tüketim Hızı (OTH) profillerini kullanarak hal değişkenlerinden: başlangıçtaki hızlı ayrışabilir organik madde, S_{Sin} , yavaş ayrışabilir organik madde, X_{Sin} , başlangıçtaki aktif heterotrofik biyokütle, X_{Hin} ve kinetik parametrelerden: maksimum hidroliz hızı, k_h , hidroliz yarı doygunluk sabiti, K_x , maksimum heterotrofik büyüme hızı, μ_H ve büyüme için yarı doygunluk sabiti, K_s tahmin edilmiştir.

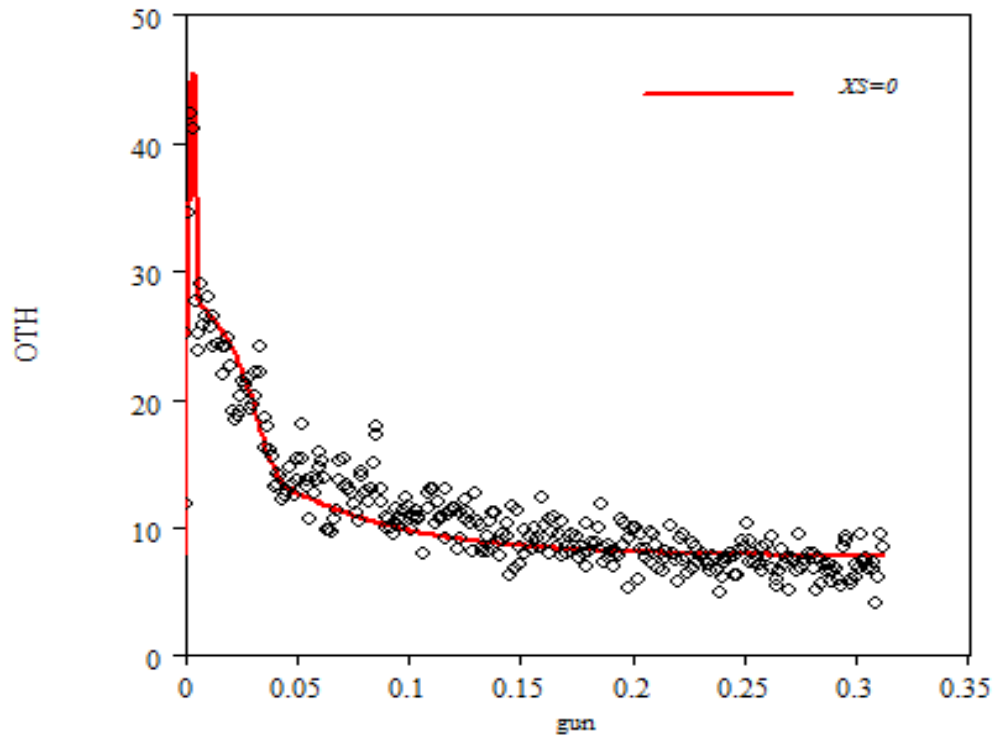
Çizelge 4.12 : Ham atıksu, anaerobik çıkış, ozonlanmış anaerobik çıkış model parametreleri.

Parametre	Birim	Atıksu	Anaerboik	Ozonlanmış Anaerobik
μ_H	Gün ⁻¹	1,5	1,3	0,8
K_{XS}	mgKOİ/L	0,002	0,004	0,004
K_{HS}	mgKOİ/L	0,6	0,6	0,15
k_H	Gün ⁻¹	2,27	2,27	2,27
K_X	KOİ/hücreKOİ	0,1	0,1	0,1
S_{SIN}	mgKOİ/L	3	4	0,5
X_{SIN}	mgKOİ/L	35	5	5
S_{HIN}	mgKOİ/L	18	25	8
X_{HIN}	mg hücreKOİ/L	1182	950	950
b_H	Gün ⁻¹	0,2	0,2	0,2

Yukarıdaki modelleme sonuçlara dayanarak Ham atıksuyun anaerobik arıtma ile birlikte, kolay ve hızlı ayrışan organik madde (S_S ve X_H) miktarında artış, yavaş ayrışan organik madde miktarında (X_S) ise azalma gözlenmiştir. Ozonlama ile birlikte ise, kolay, hızlı ve yavaş ayrışan organik madde miktarında büyük oranda giderim söz konusudur.

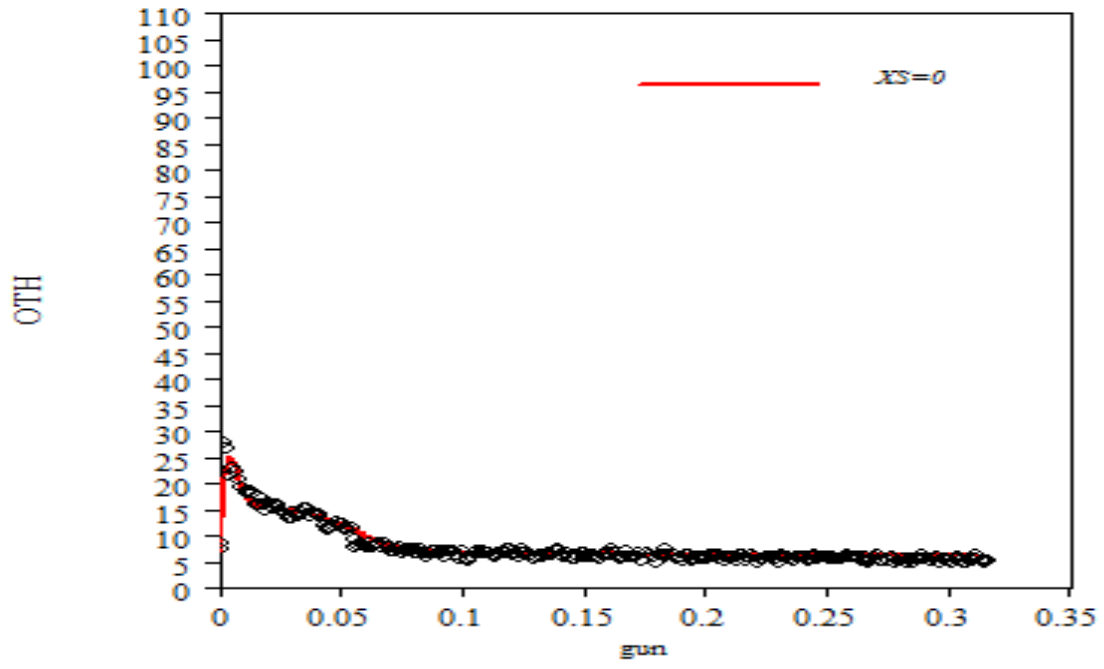


a.) Gerçek ölçekli model

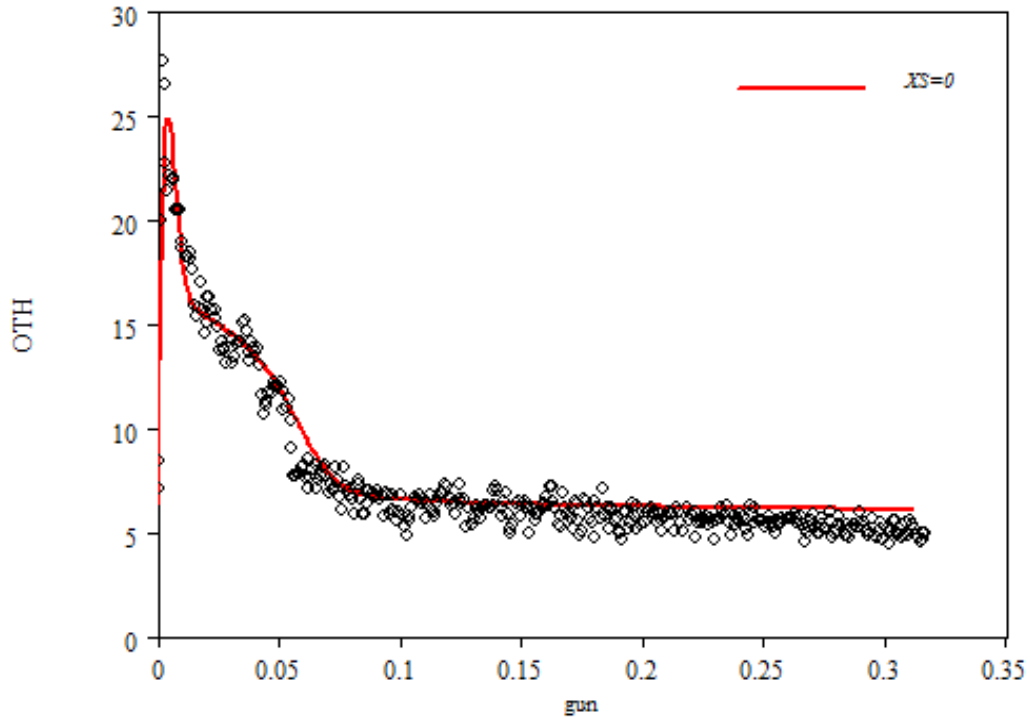


b.) Yakın ölçekli model

Şekil 4.14 : Ham atıksuyun Aquasim ile (a) gerçek ölçek model ve (b) yakın ölçek modellerinin OTH grafikleri.

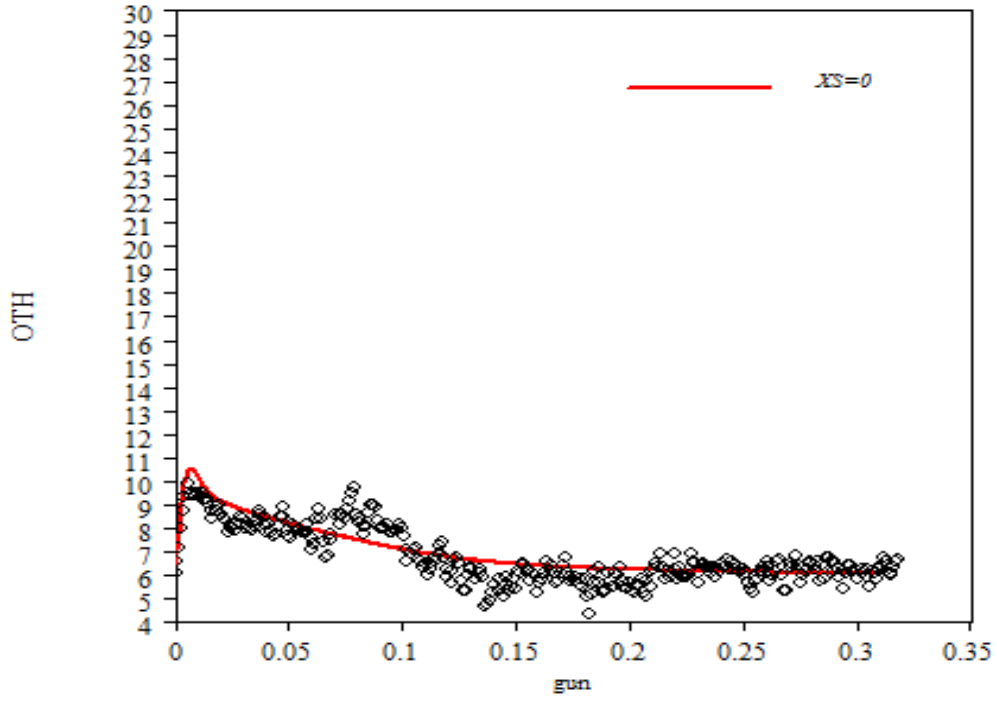


c) Gerçek ölçekli modelleme

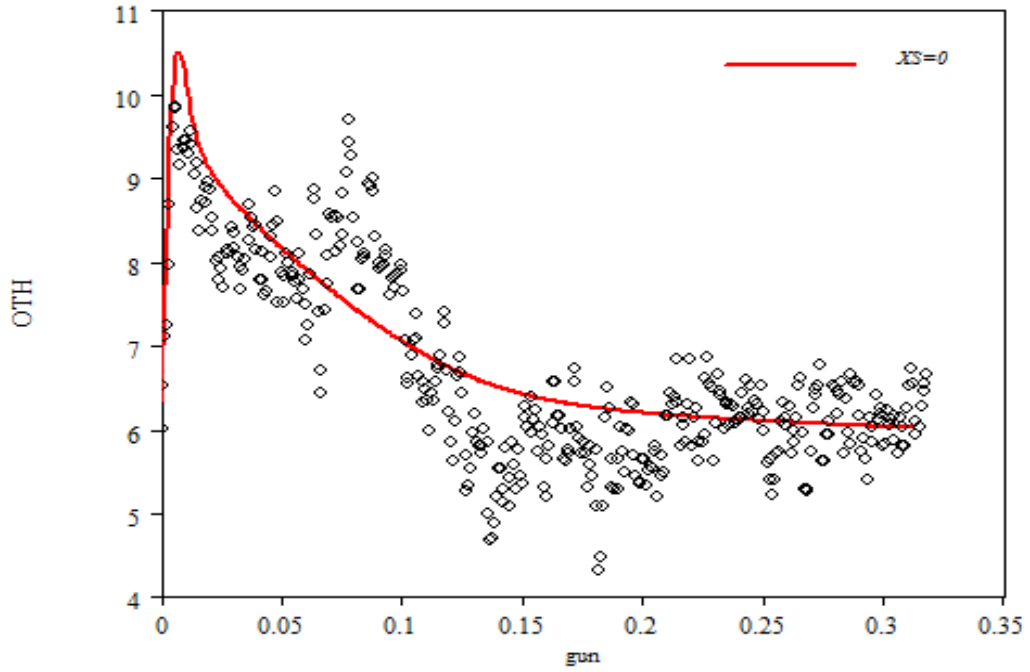


d) Yakın ölçekli model

Şekil 4.15 : Anaerobik çıkış suyunun Aquasim ile (c) gerçek ölçek model ve (d) yakın ölçek modellerinin OTH grafikleri.



e) Gerçek ölçekli model



f) Yakın ölçekli model

Şekil 4.16 : Ozonlanmış anaerobik çıkış suyunun Aquasim ile (e) gerçek ölçek model ve (f) yakın ölçek modellerinin OTH grafikleri.

4.5 Toksisite Deney Sonuçları

Toksisite deneyi, tekstil atıksularından renk ve KOI'nin anaerobik,ozonlama ve aerobik sistemlerde giderimi sırasında bu kirleticilerin toksik etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Tekstil endüstrisinde kullanılan değişik tür ve özellikteki boyalar alıcı ortam için toksik etki yapmaktadır.

Çizelge 4.13 : Ham atıksu, anaerobik çıkış, ozonlanmış anaerobik çıkış ve aerobik çıkış sularının toksisite deney sonuçları.

	IT=0	IT=5	KF	INH (%)
Blank	337,2	269	0,80	
Ham Atıksu	335	66,98	0,80	75,01
	328,5	60,95	0,80	76,81
Anaerobik Çıkış	333,8	189,7	0,80	28,96
	326,7	201,1	0,80	23,06
Ozonlanmış Anaerobik Çıkış	332,6	221,6	0,80	16,71
	325,5	210,8	0,80	19,05
Aerobik Çıkış	315,3	345,5	0,80	-
	315,8	354,4	0,80	-

IT5 = 5 dk temas süresi sonunda test örneğindeki Işık şiddeti (RLU)

KF = IC5 / IC0 (Düzeltilme Faktörü)

ICo = Kontrol örneğinin başlangıçtaki ışık yoğunluğu (RLU)

IC5 = 5dk temas süresinden sonra kontrol örneğinin ışık yoğunluğu (RLU)

INH (%) = İnhibisyon Yüzdesi

INH (%) = 100 - 100* (IT5 / KF* ITo)

Çizelge 4.12’de görüldüğü gibi inhibisyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Atıksuyun inhibisyon yüzdesi %76 iken, anaerobik proses ve ozonlama ile birlikte sırası ile inhibisyon yüzdeleri %26 ve %18’e düşmektedir. Yüzde inhibisyon değerinin zamanla artması toksisitenin de arttığını göstermektedir. Toksisite değerlendirmesi; % inhibisyon değerinin %0-5 arasında “toksik değil”, %5-20 arasında “toksik olabilir”, %20-90 arasında ise “toksik” olarak sınıflandırılmıştır. (Sponza ve Gök, 2010) Buna göre Atıksu, Anaerobik Çıkış suları %20-90 aralığında olup toksik sınıfında, Ozonlanmış anaerobik çıkış suları ise %5-20 arasında olup toksik olabilir sınıfındadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Anaerobik, Aerobik ve Ozon prosesleri ile tekstil atıksularından renk ve KOİ gideriminin incelendiği bu çalışmanın sonuçları aşağıdaki gibidir:

- Tekstil boyama fabrikası bünyesinde bulunan mevcut aerobik arıtmanın renk gideriminde etkili olmadığı gözlenmiştir. Yenilenen SKKY'ne getirilecek olan renk deşarj standartları tekstil endüstrisi için yapılan bu çalışmayı desteklemiştir.
- Tekstil atıksularından renk giderimi ile ilgili yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda simüle edilmiş atıksular ya da simüle edilmiş boyalı sular kullanılmış olup, gerçek tekstil atıksularıyla yapılacak çalışmalara gerek duyulmaktadır. Bu anlamda, yapılan çalışma gerçek atıksu kullanılması sebebiyle ayrı bir öneme sahiptir.
- Tekstil atıksuyundan renk giderim yöntemleri araştırılmış ve bu çalışmada fabrikada mevcut olan aerobik arıtmaya ek olarak anaerobik ve ozonlama prosesleri ile renk giderimi amaçlanmıştır.
- Anaerobik reaktörde, boyarmaddeye rengini veren azo bağının kırılması yani mevcut sistemde giderilemeyen rengin giderilmesi amaçlanmıştır. Anaerobik ortamda renk ve KOİ giderim verimleri incelenmiştir. Reaktöre Ham Atıksu I,II ve III ile ayrı zamanlarda besleme yapılmıştır. Ham Atıksu I ile anaerobik reaktörün işletmeye alma aşamasında besleme yapılmış ve 35 °C'de Renk ve KOİ giderim verimleri %47 ve %72 iken 55 °C'de ise %26 ve %57 olmaktadır.
- Ham Atıksu II ile beslenen anaerobik reaktörde mezofilik ve termofilik şartlarda KOİ giderim verimi sırasıyla, %45 ve %39 ; renk giderim verimleri sırası ile (Pt-Co, 436nm, 525nm, 620nm) %50, %42, %55, %53 ve %39, %35, %43, %47 olmaktadır. Bu yüzden KOİ, renk giderim verimlerinin yüksek olması ve tekstil atıksuyunun ekstra ısıtılmaması için mezofilik (35C) koşullar devam ettirilmiştir.
- Anaerobik arıtmanın mevcut aerobik reaktöre etkisini araştırmak için aerobik reaktör kurulmuştur. Aerobik reaktör işletmeye alındığında ilk olarak atıksu 2 ile

beslenmiş anerobik çıkış suları ile beslenmiştir. Bu aşamada Anaerobik+Aerobik proseslerinin KOI giderimi % 65, renk giderimi (sırası ile Pt-Co, 436 nm, 525 nm, 620 nm) %47, %45, %47, %53 olmaktadır.

- Tez kapsamında anaerobik/aerobik proseslerle birlikte istenilen desarj standartları sağlanamamıştır. Bu yüzden ileri oksidasyon prosesi olan ozonlamanın biyolojik arıtıma etkisi incelenmiştir.
- Ozonlama prosesinde kullanılan ozon üretme cihazının farklı dozlara ayarlanabilen opsiyonel özelliğinden dolayı, numuneler üzerinde farklı ozon dozlarında (11,1 mg/dk, 12,1 mg/dk, 13,6 mg/dk ve 12,7 mg/dk) çalışmalar yapılmıştır.
- Anaerobik reaktör çıkış suları 11,1 mg/dk ozon dozunda, 30 dk ozonlandıktan sonra KOI, renk giderimleri sırası ile %36, %76(Pt-Co), %77(436nm), %85(525nm), %93(620nm) olmaktadır. Ancak literatürde ozonlama süresi olarak 30 dk oldukça uzundur. Yapılan ozonlama deneylerinde optimum süreyi belirlemek için atıksu 3 ile beslenen anaerobik çıkışından 500 ml atıksuya 15 dk ozon süresinde ve 13,61 mg/dk ozon uygulanmıştır. İlk 5 dk içerisinde renk giderim verimi %80'lere ulaşmıştır. Bu yüzden yapılacak olan ozonlama deneylerinde optimum süre 5 dk olarak belirlenmiştir. Anaerobik çıkış suları 5 dk ozon süresinde ozonlandıktan sonra KOI ve Renk giderimleri sırası ile, %33, %71(Pt-Co), %61(436nm), %75(525nm), %75(620nm) olarak bulunmuştur. Böylece anaerobik çıkışı ozonlama ile desarj standartlarına ulaşılmış oldu.
- Respirometrik analizler sonucunda Ham atıksuyun OTH'ı anaerobik artıma ile artarken ozonlama ile birlikte azaldığı gözlemlenmiştir. Modelleme ile anaerobik artıma da hızlı ve kolay ayrışan organik maddeler, yavaş parçalanmış organik maddelere dönüşmekte ve ozonlama ile birlikte yavaş ayrışan organik maddeler de neredeyse tamamen giderildiği görülmüştür.
- Tekstil atıksularından renk ve KOI'nin anaerobik, ozonlama ve aerobik sistemlerde giderimi sırasında bu kirlenmelerin toksik etkilerinin belirlenmesi amacıyla toksisite deneyi yapılmıştır. Sonuç olarak, Atıksu, Anaerobik Çıkış suları %20-90 aralığında olup 'toksik' sınıfında, Ozonlanmış anaerobik çıkış suları ise %5-20 arasında olup 'toksik olabilir' sınıfındadır.

KAYNAKLAR

- Andre B. Dos Santos, Francisco J. Cervantes, Jules B. Van Lier** (2007), Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology* 98, 2369–2385
- Anonim**, (2002). Bursa Çevre Merkezi Aylık Bülten, Kasım 2002, Bursa
- Azur Enviromental**, The Microtox Acute Basic, DIN, ISO and Wet Test Prosedures, Azur Environmental, Carlsbad, CA, USA, (1998).
- Baban, A., A. Yediler, D. Lienert, N. Kemerder, A. Kettrup.** (2003). Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant. *Dyes Pigments*, 58:93-98.
- Başer, İ., Y. İnanıcı**, (1990). Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayını, Yayın No 482, İstanbul.
- Başıbüyük, M., Yüceer, A. Ve Yılmaz, T.**, 1998. Tekstil Atık Sularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler. I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 82-87.
- Becerir B.**, (2006). Boyama Teknolojisi Ders Notları, Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- Beszedits S.** (1980) Ozonation to decolor textile effluents, *American Dyestuff Reporter*, 69(8), 37
- Bouallagui, H., Touhami, Y., Cheikh, B.R., Ve Diğ.**(2005), “Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes”, *Process Biochemistry*, 40: 989 995.
- Bromley-Challenor, K.C.A., Knapp, J.S., Zhang, Z., Gray, N.C.C., Hedheridge M.J., Evans, M.R.**, 2000, Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions, *Water Research*, 34, 4410- 4418
- Brown, D., Hamburger B.**, 1987, The degradation of dyestuffs part III, investigation of their ultimate degradability, *Chemosphere*, 16, 1539-1553
- Buckley, C.A.** (1992). Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents, *Water Science and. Technology*, 25, 203.
- Carliell, C. M., S.J. Barclay, N Naidoo, C.A. Buckley, D.A. Mulholland And E. Senior.** (1995). Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA* 21:61-69.

- Carliell, C.M., Barclay S.J., Buckley C.A.**, 1996, Treatment of exhausted reactive dyebath effluent using anaerobic digestion laboratory and full scale trials, *Water Science*, 22, 225-233
- Chen, K.C., Wu, J.Y., Huang, C.C., Liang, Y.M., Hwang, S.C.J.**, 2003, Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms, *Journal of Biotechnology*, 101 241-252
- Chung, K.T., Cerniglia, C.E.**, 1992, Mutagenicity of azo dyes: Structure activity relationships, *Mutat. Res.* 277, 201–220
- Cıng, S.**, 2001. *Tekstil Boyalarının Renginin Giderilminde Mikroorganizma Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.*
- Cooper, J.** 1992. Overview of the effect of environmental legislation on the UK textile wet processing industry. *J. Soc.Dyers.Color.*, 108, 176-182.
- Copp, J.B., Spanjers, H., & Vanrolleghem, P.A.**, 2002. *Respirometry in control of the activated sludge process: Benchmarking control strategies. IWA Scientific and Technical Report 11, IWA, London, England.*
- Debik, E., Manav, N., Coşkun, T.**, (2008), “Biyolojik Temel İşlemler Ders Notları”, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Delée, W., O’neill, C., Hawkes, F.R., ve diğ.** (1998), “Anaerobic Treatment of Textile Effluents: a Review”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73: 323-335.
- Dikmen, F.**, 1998. *Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 75s.*
- EPA**, 1996. *Manual, Best Management Practises for Pollution Prevention in the Textile Industry, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/625/R-96/004, Washington.*
- EPA**, 1997. *Profile Of The Textile Industry, U.S. Government Printing Office Superintendent Of Documents, Washington.*
- EPA**, 2000. *Emergency Planning And Community Right-To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry.*
- Erdinç, E.**, 2006. *Tekstil endüstrisinde kullanılan noniyonik yüzeyaktif maddelerin H₂O₂/ UV-C oksidasyonu ve biyolojik arıtılabilirliği, yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Eren, H.A. , Anış, P.**, 2006 *Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama İle Renk Giderimi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 11, Sayı 1, Bursa*
- Filibeli, A., Büyükkamacı, N., Ayol, A.**, 2000, *Anaerobik Arıtma, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:280, İzmir*
- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A., Yamasmit, N.**, Use of sequencing batch reactors and fenton’s reagent to treat a wastewater from a textile industry, *Biochemical Engineering Journal* Volume 21, Issue 3, Pages 213- 220, November 2004.

- 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.
- Germirli F., Tünay O., Orhon D., Meriç S.,** 1997. A Systematic Approach to Assess the Pollution Characteristic in the Textile Industry, *Fresenius Environmental Bulletin*, 6, pp.254-259.
- Germirli, F., Orhon, D. Ve Artan, N.,** 1991. Assessment of the initial inert COD in industrial wastewaters., *Water Science and Technology*, 23,4-6, 1077.
- Germirli-Babuna, F., Orhon, D., Ubay-Çokgör, E., Insel, G., Yapraklı, B.,** 1998. Modelling of activated sludge for textile wastewaters. *Wat. Sc. and Tech.*, 38, 9-17.
- Gingell R., Walker R.,** 1971, Mechanisms of Azo Reduction by *Streptococcus faecalis* II, The role of Soluble Flavins, *Xenobiotics*, 13, 231-239
- Gökkuş,Ö.,** 2006. Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi. C.Ü. Yüksek Lisans Tezi,Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.s. 3
- Gönder, Z.B,** 2004. Fenton Prosesi ve İyon Değişimi Kombinasyonu ile Renkli Atıksuların Arıtımı, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Gönüllü, M. T.,** 2004, Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, Birsen Yayınevi,İstanbul
- Işık M.,** 2004, Simule Tekstil Atıksuyunun Anaerobik/Aerobik Arıtımı, Çev-Kor Ekoloji, 14, 53, 1-8
- Işık, M. ve D. Sponza,** 2001. Tekstil Atıksularının Oluşumu, Karakterizasyonu ve Arıtım Yöntemleri, IV. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, 621-629, Bodrum.
- Kapdan İ.K.,Alparslan S.** 2004. "Tekstil endüstrisi atıksularından anaerobik/aerobik ardışık reaktör sisteminde KOİ ve renk giderimi", ÇEVRE I. Ulusal Çevre Kongresi Cumhuriyet Üniversitesi, Ekim 2004, 217-22
- Kapdan, İ.A. ve Kargı, F.,** 2000, Atıksulardan tekstil boyarmaddesinin *Coriolus Versicolor* ile dolgulu kolon reaktörde giderimi, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 1-7
- Kapdan, İ.K., Tekol, M., Sengul, F.** 2003. "Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic-aerobic sequential treatment system", *Process Biochemistry*, 38, 1031-1037.
- Kaptan, D.,** 2002. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Toksikite Giderilmesi, İTÜ Fen Bilimleri Entitüsü, Y. Lisans Tezi, İstanbul, 101 s.
- Kargı, F.,** 1995, Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:234, 261 Sayfa, İzmir
- Kemer, M. ve Kara, Ş.,** 1998. Pamuklu Sentetik Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılması, U.Ü., Bursa, 225 s.
- Kestioglu, K.,** 2001, Atıksu Arıtımında Biyokimyasal Prosesler, Uludag Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayınları, No:170, Bursa

- Kestioglu, K., Yalılı, M.** 2006. Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atık Sularının Kimyasal Çökeltim ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği. *Ekoloji*, 59: 27-31.
- Kırdar, E.,** 1995. Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 116 s.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, U.,** 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1: 47-55.
- Krull R. Hemmi M., Otto P. ve Hempel D.C.,** 1998. Combined biological and chemical treatment of highly concentrated residual dyehouse liquors, *Water Science & Technology*, 38(4-5), 339-346
- Lindberg, C.F., Carlsson, B.,** 1996. Estimation of the respiration rate and oxygen transfer function utilising a slow DO sensor. *Water Sci. Technol.* 33 (1), 325– 333.
- Manu, B., Chaudhar, S.** 2003. Decolorization of Indigo and Azo Dyes In Semicontinuous Reactors with Long Hydraulic Retention Times. *Process Biochemistry* 38, 9 1213-1221.
- Manu, B., Chaudhari, S., (2002),** “Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes”, *Bioresource Technology*, 82: 225-231.
- Marquez, M.C., Costa, C.,** 1996, Biomass concentration in PACT process, *Waters*, 30 (9), 2079-2085
- Meyer, M., Carlsson, F.H., Oellerman, H.,** 1992, Decolorization of textile effluent using a low cost material, *Water Science and Technology*, 26, 1205-1211
- Naumczyk, J., Szyprkowicz, L. ve Zilio-Grandi, F.,** 1996. Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters. *Water Science and Technology*, 34(11): 17-24.
- O’neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. ve Wilcox, S.,** 2000, Azo dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249-254
- Ölmez T.,** 1999, Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 103s.
- Özcan Y., Ulusoy, E.,** 1978. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, Fatih Yayınevi, İstanbul, 598 s.
- Pagga, U., Brown, D.** 1986. The Degradation of Dyestuffs: Part II Behaviour of Dyestuffs in Anaerobic Biodegradation Tests. *Chemosphere*, 15(4): 479-491.
- Pak, Ü.** 2011, Ekmek Mayası Endüstrisi Seperasyon Prosesi Atıksularında Membran Prosesler İle Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul

- Phillips, D.** 1996. Environmentally friendly, productive and reliable: priorities for cotton dyes and dyeing processes. *J. Soc. Dyers. Color.*, 112: 183-186.
- Rajaguru, P., Kalaiselvi, K., Palanivel, M. ve Subburam, V.,** 2000. Biodegradation of Azo Dyes in a Sequential Anaerobic-Aerobic System. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54: 268-273.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. And Nigam, P.,** 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247–255.
- Rozzi, A., Ficara, E., Cellamare, C.,M., Bortone, G.,** 1999. Characterization of textile wastewater and other industrial wastewaters by Respirometric and titration biosensors. *Water Science and Technology*, 40, 161-168.
- Santos, A.B., B_Sschops, I.A.E., Cervantes, F. J., ve diğ.** 2005. "The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55C) and mesophilic (30C) anaerobic treatments", *Journal of Biotechnology*, 115, 345–353.
- Sarıoğlu, M. ve Dean, C.,** 1998. Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi İçin UASB (Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği. İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 37- 42.
- Sevimli, M.F.,** 2000. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama İle Renk Giderimi Ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi. Doktora Tezi. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sevimli, M.F.,** 2000. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama İle Renk Giderimi Ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi. Doktora Tezi. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Shaw, C.B., Carliell C.M., Wheatley A.D.,** 2002, Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile wastewater using sequencing batch reactor, *Water Research*, 36, 1993-2001
- SKKY,** 1988. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Atıksuların Boşaltım Esasları, 4.9.1988 tarihli, 19919 sayılı Resmi Gazete, Türkiye.
- Socha, K.,** 1991, Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-56
- Spanjers, H., Olsson, G., Klapwijk, A.,** 1993. Determining influent shortterm biochemical oxygen demand by combined respirometry and estimation. *Water Sci. Technol.* 28 (11–12), 401–414.
- Spanjers, H., Vanrolleghem, P.,** 1995. Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Wat. Sci. and Tech.*, 31, 105-114.
- Speece, R.E.,** (1995), “Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater”, Vanderbilt University, Tennessee.
- Sponza, D., Isık, M., Atalay H.** 2000. "İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi", *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Mühendislik Dergisi, Cilt: 2 Sayı: 3*, 23-34.

- Sponza, D.T., Isık, M.** 2002. Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 31, Issues 1-2, Pages 102-110.
- Sponza, D.T., Isık, M. ve Atalay, H.,** 2000, Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği”, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 19-34
- Sponza, D.T., Isık, M. ve Atalay, H.,** 2000, Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği”, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 19-34
- Sponza, D.T., Gök, O.,** 2010, Petrokimya endüstrisinde aerobik koşullarda PAH ve toksisite giderimi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 35160, Buca, İzmir
- 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-Richter, I. Ve W. D. Kermer.** 1992. Decolorising textile effluents. *J. Soc. Dyers Color.*, 108: 182-186.
- Stolz, A.,** 2001, Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 69-80
- Şen, S., Demirer, G.N.,** (2003), “Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor”, *Water Research*, 37: 1868–1878.
- Talarposht_, A.M., Donnelly, T., Anderson, G.K.** 2001. "Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor ", *Wat. Res.* Vol. 35, No. 2, 425-432.
- Tubitak,** http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/tekstil/testil_son_surum.pdf
- Tünay O.,** 1996. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Süreçler, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Basımevi, İstanbul.
- Tzitzis M., Vayenas D.V. ve Lyberatos G.,** 1994. Pretreatment of textile industry wastewater with ozone, *Water Science&Technology*, 29(9), 151-160
- Van Der Zee, F.P.,** 2002, Anaerobic azo dye reduction, Doctoral Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 142 pages
- Van Der Zee, F.P., Villaverde, S.,** 2005, Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies, *Water Research*, 39, 1425- 1440
- Vandevivere P.C, Bianchi R, Verstraete W.,** 1998, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnology*, 72: 289–302
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R. ve Versraete, W.,** 1998. Treatment and Reuse of Wastewater From The Textile Wet – Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 72: 289-302.

- Vanrolleghem, P.A., Kong, Z., Rombouts, G., Verstraete, W.,** 1994. An online respirographic biosensor for the characterisation of load and toxicity of wastewaters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 59, 321–333.
- Vigo, T.L.,** 1994. *Textile Processing And Properties: Preparation, Dyeing, Finishing And Performance*, Elsevier Science, Amsterdam.
- Yaşar. S.,** 2009, Azo Boyarmadde İçeren Tekstil Atık Sularının Aerobik/Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktörde Membran Filtreyle Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş
- Yesilada, O.** 1995. Decolorization of Crystal Violet by Fungi. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 11: 601-602.
- Young, J.C. Ve Cowan, R.M.,** 2004. *Respirometry For Environmental Science and Engineering*. SJ Enterprises Springdale, Arkansas USA, 210p.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gaye Aydoğdu

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa 21.09.1987

Adres: 152 evler mah. Ertuğrul sok. Vet-Kop apt. B Blok D.8 Yıldırım/Bursa

E-Posta: gayeaydogdu@hotmail.com

Lisans: Uludağ Üniversitesi

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Çevre Mühendisi, Bölüm 1.'liği Ödülü

