

Bir Tekstil Atık Suyunun Koagölasyon – Flokölasyon – Membran Filtrasyon Süreçleri ile
Artılabilirliğinin İncelenmesi

Nilüfer Biroğul

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2012

The Investigation of Treatability of a Textile Wastewater by Coagulation – Flocculation –
Membran Filtration Processes

Nilüfer Biroğul

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

Agust 2012

Bir Tekstil Atık Suyunun Koagülasyon-Flokülasyon-Membran Filtrasyon Süreçleri İle
Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

Nilüfer Biroğul

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tijen Ennil KÖSE

Ağustos 2012

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Nilüfer Biroğul'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bir Tekstil Atık Suyunun Koagülasyon – Flokülasyon – Membran Filtrasyon Süreçleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Tijen Ennil KÖSE

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tijen Ennil KÖSE

Üye : Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Semra İLHAN

Üye : Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada koagülasyon-flokülasyon ve membran filtrasyon süreçleri uygulanarak tekstil endüstrisi atık suyunun arıtımı araştırılmıştır. Koagülant dozu, türü, başlangıç pH'ı, flokülant türü ve dozunun renk giderme ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) indirgemesine etkisi incelenmiştir. Deneyle sırasında renk, iletkenlik, alkalinite, KOİ, pH ölçümleri yapılarak hem koagülasyon-flokülasyon hem de membran filtrasyon sürecinin giderim verimine etkileri belirlenmiştir. Membran filtrasyonu sürecinde kullanılmış membranın temizliği de çalışılarak yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Koagülasyonda $Al_2(SO_4)_3$ ve $Fe_2(SO_4)_3$ koagülantlarının 0,18–8 g/L dozlarında KOİ indirme ve renk giderme verimleri araştırılmıştır. Flokülasyon sürecinde bentonit, kireçtaşı, kaolin, pomza ve magnezit gibi doğal flokülantların ve bir polielektrolit flokülant olan sedipürün 0,0025–0,25 g/L dozlarında KOİ indirgeme ve renk giderme verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Membran filtrasyonu sürecinin renk gidermesi üzerine etkisini araştırmak için membran filtrasyon işlemi öncesi ve sonrası renk giderim verileri karşılaştırılmıştır. Deneyle sonucunda, en iyi arıtım koşullarında; başlangıç pH 6' da 0,5 g/L $Al_2(SO_4)_3$ ile %80 renk giderimi, %71,92 KOİ indirgenmesi elde edilmiştir. $Al_2(SO_4)_3$ ile flokülant 0,02 g/L kireçtaşı kullanıldığında %88,96 renk giderimi, %81,41 KOİ indirgenmesi elde edilmiştir. Yine başlangıç pH 6' da 0,36 g/L $Fe_2(SO_4)_3$ ile %92,77 renk giderimi, % 38,26 KOİ indirgenmesi elde edilmiştir. $Fe_2(SO_4)_3$ ile flokülant 0,04 g/L sedipür kullanıldığında %90,24 renk giderimi ve %48,62 KOİ indirgenmesi elde edilmiştir. Deneylede kullanılan membranlar derişik HNO_3 ile temizlenmiş ve taramalı elektron mikroskopunda incelenerek yeniden kullanılabilir olduğu doğrulanmıştır.

Anahtar kelimeler; koagülasyon-flokülasyon, membran filtrasyonu, tekstil atıksuyu, KOİ, renk giderimi.

SUMMARY

The treatment of a textile industry wastewater by using coagulation-flocculation and membrane filtration was investigated. Effect of coagulant dosage, type, initial pH, flocculant dosage and flocculant types on dye removal and chemical oxygen demand (COD) reduction was investigated. Effect of coagulation-flocculation and membrane filtration system's on removal efficiency was defined by measuring the colour, conductivity, alkalinity, COD, pH during the experiments. The cleaning of the membrane which is obtained at the end of the membrane filtration process was studied and reusability was investigated. COD reduction and color removal percentages were researched for coagulants as 0.18-8 g/L doses of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in coagulation. The effect of natural flocculants such as bentonite, limestone, caolin, pumice and magnesite at 0.004-0.25 g/L and sedipure which was used as a polyelectrolyte flocculant on COD reduction and color removal percentages were researched. The obtained color removal data before and after the membrane filtration process were compared to study the effect of the membrane filtration process on colour removal. According to the results, under the optimum treatment conditions; for 0.5 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ with the initial pH of 6, 80 % color removal and 71.92% COD reduction were obtained. When $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and flocculant 0.02 g/L limestone were used, 88.96% color removal and 81.41% COD reduction were obtained. When the initial pH was at 6 again, for 0.36 g/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 92.77% color removal and 38.26% COD reduction were obtained. When flocculant 0,04 g/L sedipur was used with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 90.24% color removal and 48,62% COD reduction were obtained. The membranes used in the experiments were cleaned by concentrated HNO_3 and the reusability of membrane was approved by observing with scanning electron microscope.

Keywords: coagulation-flocculation, membrane filtration, textile wastewater, COD, color removal

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimiyle beni aydınlatan, kendinin mutlu ancak bir o kadar da zorlu sürecinde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Tijen Ennil KÖSE'ye;

Laboratuvar çalışmalarımda varlığı ve her aşamadaki desteğiyle bu süreci sorunsuz geçirmemi sağlayan Öğr. Gör. Murat DOĞRU'ya;

Deney sürecimde her türlü malzemesini, cihazını paylaşan, yardımcı olan değerli hocalarım Doç. Dr. Hakan DEMİRAL ve Yrd. Doç. Dr. Uğur SELENGİL'e;

Deneylerimde gerçek atık su ile çalışmamı sağlayarak çalışmamın literatür değerini artıran Dr. Ethem DAĞLI'ya;

Tezimin teorik kısmını oluşturmama engin İngilizcesi ve sınır tanımayan anlayışı ile yardımcı olan kuzenim İngilizce öğretmeni Ayşe ÇALIŞKAN'a;

Tez çalışmam süresince bana çok şey öğreten büyük aileme ve yüksek lisansımı bitirmem için beni yıllardır teşvik eden, her türlü desteği vererek beni cesaretlendiren ve her daim yanımda olan canım annem Ümmiye ÇALIŞKAN'a;

En içten duygularıyla sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1.GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	3
2.1.Tekstil Endüstrisi Genel Süreçleri	3
2.1.1.Haşıllama.....	4
2.1.2. Yıkama ve haşıl giderme	4
2.1.3. Ağartma	5
2.1.4. Merserize etme	5
2.1.5. Boyama.....	5
2.1.6. Apreleme	6
2.2. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması	6
2.2.1. Pamuklu tekstil endüstrisi.....	6
2.2.2. Yünlü tekstil	7
2.2.3. Sentetik tekstil	8

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler	8
2.3.1. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	11
2.3.1.1. Azo boyarmaddeler	11
2.3.1.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeler	12
2.3.1.3. Polimetin boyarmaddeler	12
2.3.1.4. Kükürt boyarmaddeler	12
2.3.1.5. Karbonil Boyarmaddeler.....	13
2.3.1.6. Arilmetin Boyarmaddeler	13
2.3.1.7. Aza Annulen Boyarmaddeler.....	13
2.3.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	14
2.3.2.1. Asit boyarmaddeler	14
2.3.2.2. Bazik boyarmaddeler	14
2.3.2.3. Direkt boyarmaddeler	15
2.3.2.4. Reaktif boyarmaddeler	15
2.3.2.5. Dispers boyarmaddeler	16
2.3.2.6. Küpe boyarmaddeler	16
2.3.2.7. Mordan boyarmaddeler	17
2.3.2.8. Sülfür boyarmaddeler	17
2.3.2.9. Metal–kompleks boyarmaddeler.....	17
2.3.2.10. Geliştirilmiş boyarmaddeler	18

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.3.2.11. Anilin siyahı.....	18
2.3.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	18
2.3.3.1. Suda çözünen boyarmaddeler	18
2.3.3.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler	18
2.4. Tekstil Endüstrisinin Ülkemizdeki Yeri.....	19
2.5. Tekstil Endüstrisinde Atık Su Kaynakları.....	20
2.5.1. Yıkamadan kaynaklanan atık sular	20
2.5.2. Haşıl sökmeden kaynaklanan atık sular	20
2.5.3. Ağartmadan kaynaklanan atık sular	21
2.5.4. Merserizasyondan kaynaklanan atık sular	21
2.5.5. Boyamadan kaynaklanan atık sular	21
2.5.6. Karbonizasyondan kaynaklı atık sular.....	22
2.5.7. Bitim işleminden kaynaklanan atık sular	23
2.6. Tekstil Endüstrisi Atık Suyunun Genel Özellikleri	23
3. ENDÜSTRİYEL ATIK SU ARITIMI	28
3.1. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Arıtım Yöntemleri.....	30
3.1.1. Fiziksel yöntemler	30
3.1.1.1. Adsorpsiyon	30
3.1.1.2. İyon Değişimi	31

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.1.3. Membran Filtrasyonu.....	32
3.1.2. Kimyasal yöntemler.....	37
3.1.2.1. Oksidasyon.....	37
3.1.2.2. Cucurbituril ile arıtım	38
3.1.2.3. Koagülasyon ve flokülasyon.....	38
3.1.3. Biyolojik Yöntemler	49
3.1.3.1. Aerobik yöntemler	50
3.1.3.2. Anaerobik yöntemler	50
3.1.3.3. Biyosorpsiyon	52
4. LİTERATÜR TARAMASI.....	53
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	62
5.1. Atık Su Alınan Tekstil Firmasının Özellikleri.....	62
5.2. Materyal ve Yöntem.....	63
5.3. Kullanılan Cihazlar	65
6. DENEYSEL BULGULAR	68
6.1. Al ₂ (SO ₄) ₃ ile Yapılan Çalışmalar	68

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2. Fe ₂ (SO ₄) ₃ ile Yapılan Çalışmalar	76
6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	85
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	86
8. EK AÇIKLAMALAR	89
9. KAYNAKLAR DİZİNİ	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Azo boyarmaddesinin kimyasal yapısı.....	11
2.2. Nitro ve Nitrozo boyarmaddelerinin kimyasal yapısı.....	12
3.1. Çeşitli ayırma süreçlerinin kullanıldıkları aralıklar.....	33
3.2. Membranların sınıflandırılması.....	34
3.3. Sudaki bir parçacık ve zeta potansiyeli.....	39
3.4. Alüminyum ve demirin hidroksitlerinin çözünürlüklerinin pH'la değişimi.....	44
5.1. Atık su örnekleri a) Örnek 1 b) Örnek 2.....	63
5.2. Deneylerde kullanılan magnetik karıştırıcılar	66
5.3. Deneylerde kullanılan süzme düzeneği.....	67
5.4. Deneylerde kullanılan membran filtrasyon düzeneği.....	67
6.1. Örnek 1'in pH 9,68'de arıtım işlemleri sonrası görüntüsü.....	72
6.2. Örnek 1 için pH 9,68'de kullanılan membranların işlem sonu görüntüsü.....	72
6.3. Asidik şartlarda renk giderimine $Al_2(SO_4)_3$ dozunun etkisi	73
6.4. Bazık şartlarda renk giderimine $Al_2(SO_4)_3$ dozunun etkisi	73
6.5. Bazı doğal flokülantların renk giderimine etkisi (pH 6 da 0,5 g/L $Al_2(SO_4)_3$)...	74
6.6. Flokülant Sedipür'ün renk giderimine etkisi (pH 6 da 0,5g/L $Al_2(SO_4)_3$).....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.7. Farklı başlangıç pH'sında en iyi renk gideriminin olduğu $Al_2(SO_4)_3$ dozu ile sağlanan % KOİ indirgenmesi.....	75
6.8. pH 6 da 0,5 g/L $Al_2(SO_4)_3$ ve birlikte kullanılan en iyi renk gideriminin olduğu flokülant yardımcısı dozu ile sağlanan % KOİ indirgenmesi.....	75
6.9. Örnek 2'nin pH 7'de arıtım işlemleri sonu görüntüsü.....	80
6.10. Örnek 2 için pH 7'de kullanılan membranların işlem sonu görüntüsü.....	81
6.11. Asidik şartlarda renk giderimine $Fe_2(SO_4)_3$ dozunun etkisi	81
6.12. Bazik şartlarda renk giderimine $Fe_2(SO_4)_3$ dozunun etkisi	82
6.13. Bazı flokülantların renk giderimine etkisi (pH 6 da 0,36 g/L $Fe_2(SO_4)_3$).....	82
6.14. Flokülant Sedipur'un renk giderimine etkisi (pH 6 da 0,36 g/L $Fe_2(SO_4)_3$).....	83
6.15. Farklı başlangıç pH'sında en iyi renk gideriminin olduğu $Fe_2(SO_4)_3$ dozu ile sağlanan % KOİ indirgenmesi.....	82
6.16. pH 6 da 0,36 g/L $Fe_2(SO_4)_3$ ve birlikte kullanılan en iyi renk gideriminin olduğu flokülant yardımcısı dozu ile sağlanan % KOİ indirgenmesi.....	83
6.17. (a) yeni (b) kullanılmış (c) temizlenmiş selüloz nitrat membranın 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	85
B.1. Atık su örnekleri alınan tekstil firması üretim şeması.....	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri.....	10
2.2. Boyama atık sularının karakteristikleri.....	22
2.3. Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü.....	24
2.4. Tekstil atık suyunda bulunan yardımcı kimyasal maddeler.....	25
2.5. Tipik tekstil atık su karakteristikleri.....	27
3.1. Kimyasal arıtmada kullanılan koagülant maddeler.....	41
5.1. Çalışmada kullanılan atıksuların bazı özellikleri	63
5.2. Uygulanan koagülant türü ve dozu	64
5.3. $Al_2(SO_4)_3$ ile birlikte uygulanan flokülant türü ve dozu	64
5.4. $Fe_2(SO_4)_3$ ile birlikte uygulanan flokülant türü ve dozu.....	65
6.1. Koagülasyonda $Al_2(SO_4)_3$ koagülant dozunun renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a) pH 4 b) pH 5 c) pH 6.....	69
6.2. Koagülasyonda $Al_2(SO_4)_3$ koagülant dozunun renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a) pH 7 b) pH 9,68 c) pH 11.....	70
6.3. Flokülantların renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a) magnezit b) kireçtaşı c) kaolin d) sedipür (pH 6 da 0,5 g/L $Al_2(SO_4)_3$)	71

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.4. Koagülasyonda $Fe_2(SO_4)_3$ koagülant dozunun renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a) pH 4 b) pH 5 c) pH 6.....	77
6.5. Koagülasyonda $Fe_2(SO_4)_3$ koagülant dozunun renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a) pH 7 b) pH 8,7 c) pH 11.....	78
6.6. Flokülantların renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a) kireçtaşı b) pomza c) bentonit d) magnezit e) sedipür (pH 6 da 0,36 g/L $Fe_2(SO_4)_3$).....	79
A.1. Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, iplik üretimi ve Terbiye).....	89
A.2. Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri).....	89
A.3. Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri).....	90
A.4. Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri).....	90
A.5. Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri).....	91
A.6. Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri).....	91
A.7. Tekstil Sanayi (Yapay Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri).....	92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

ADMI	Renk Ölçü Birimi
Pt-Co	Renk Ölçü Birimi
rpm	Dakikada devir sayısı (devir/dk)

Kısaltmalar

Açıklama

AKM	Askıda Katı Madde
ark	Arkadaşları
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BTOS	Bursa Tekstil Organize Sanayi
cm	Santimetre
ÇKM	Çözünmüş Katı Madde
EPA	Enviromental Protection Agency
et al	Ve diğerleri
g	Gram
GSMH	Gayri Safi Milli Hasıla
kg	Kilogram
KOBİ	Küçük ve Orta Büyüklükte İşletme
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
M	Molar

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MF	Mikrofiltrasyon
MFÖ	Membran Filtrasyon Öncesi
MFS	Membran Filtrasyon Sonrası
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
ms	Milisaniye
mV	Milivolt
NF	Nanofiltrasyon
RO	Ters Osmoz
SEM	Scanning Electron Microscopy
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TÇK	Toplam Çözünmüş Katı
TOK	Toplam Organik Karbon
UF	Ultrafiltrasyon
vb	Ve benzeri
vd	Ve diğerleri

1.GİRİŞ

Gelişen dünya ve artan nüfusla orantılı olarak endüstrilerin gelişmesi ile birlikte su kaynaklarının kullanımı da her geçen gün artmakta ve buna paralel olarak da doğal kaynakların tüketimi hızlanmaktadır. Endüstriler çevre kirliliğini oluşturan en büyük etmenlerden biridir. Endüstriyel üretim esnasında ve sonrasında çevre kirliliğine neden olan değişik özellikte atıklar oluşmaktadır. Endüstriyel gelişme ve üretime paralel olarak, oluşacak atıkların en aza indirilmesi için yeni teknolojilere ve ileri arıtım tekniklerine başvurulması gerekmektedir. Çevrenin korunmasına yönelik getirilen yasal düzenlemeler ve işletmelerde su ihtiyacının giderek artmasından dolayı teknolojilerin iyileştirilmesi, atık su oluşumunun en aza indirilmesi, değerli maddelerin kazanılması ve suların tekrar kullanımı gündeme gelmektedir.

Endüstriyel faaliyetler arasında tekstil endüstrisi ülkemizde önemli bir yer tutmaktadır. Kullanılan hammadde, işletmedeki üretim tipi, üretimde kullanılan teknoloji ve kimyasal madde farklılığı gerek atık suların miktarı, gerekse atık sularda bulunan kirleticilerin tür ve derişimlerinde değişkenliğe neden olmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının deşarj edilmeden önce arıtma işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir.

Tekstil endüstrinin üretim işlemlerinde çok fazla süreç suyu kullanılmakta ve buna paralel olarak da atık su oluşmaktadır. Oluşan atık su yüksek derişimde yardımcı kimyasal madde, biyolojik olarak ayrışamayan boya ve tuz, özetle yüksek derişimde organik ve inorganik kimyasal maddeler içermektedir. Renk, boyama işlemlerinin yapıldığı tekstil endüstrisi atık sularının en karakteristik parametrelerinden biridir. Tekstil atık sularında çözünmüş veya kolloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı kullanılan boyarmaddelerdir. Boyamada kimyasal ve biyolojik ayrışmaya karşı dirençli boyarmaddeler kullanılır. Boyarmaddelerin yüksek moleküllü bileşikler halinde olmaları ve çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeniyle arıtılabilirliklerinin araştırılması ve arıtma seçeneklerinin ortaya konulması büyük bir öneme sahiptir.

Arıtımda yaygın olarak kullanılan yöntemler koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, ileri oksidasyon ve biyolojik arıtmadır. Koagülasyon/flokülasyon ile renk giderimi kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Düşük çözünürlükteki boyaların rengi koagülasyon ile kolaylıkla giderilirken çözünmüş boyarmaddelerden kaynaklanan renk istenilen verimde giderilememektedir. Bu nedenle, uygulanan boyarmaddelerin özellikleri renk giderme yöntemlerinde önemli değişikliklere ve alternatif yöntemlerin uygulanması gerekliliğine sebep olmaktadır. Membran filtrasyon yöntemi ise son yıllarda kullanılmakta ve özellikle boya içeren atık suların arıtımında tercih edilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde selülozik karakterde kumaşları boyamada kullanılan reaktif boyarmaddelerin koagülasyon/ flokülasyon ve membran filtrasyon süreci ile giderilebilirliğinin incelenmesi ve buna etki eden faktörlerin (optimum koagülant dozu, optimum flokülant yardımcısı dozu, optimum başlangıç pH'ı vb.) belirlenmesidir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

Tekstil endüstrisi kategorisi, doğal ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Fabrikasyon elyafların üretimi ve giyim sanayi bu kategorinin dışındadır. Tekstil endüstrisi doğal ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir (Tünay, 1996).

2.1. Tekstil Endüstrisi Genel Süreçleri

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

Tekstil endüstrisinde işlenen elyaf çeşitleri ise, pamuklu, yünlü ve sentetik elyaflardır. Kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak farklı üretim işlemlerine de rastlanmaktadır; örneğin, yünlü ürünlere uygulanan karbonizasyon işlemi pamuklu ürünlere merserizasyon adını alır ya da pamuk ve sentetik elyaflarda başlangıçta yıkamayı gerektirecek bir kirlilik bulunmamasına karşın, yün elyafların çok kirli olmasından dolayı elyafın iplik haline getirilebilmesi için önceden yıkama işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Yünlü dokuma endüstrisini kirleticilik bakımından diğer tekstil gruplarından ayıran en önemli fark bu yıkama işlemidir (Kırdar, 1995).

Tekstil endüstrisinde, yapağı ve ipliklerin yıkanması, ağartma, boyama ve son ürünlerin yıkanması gibi işlemlerin başından sonuna kadar yüksek hacimlerde su kullanılmaktadır. Ayrıca, tekstil fabrikalarında daha düşük maliyetli olan nehir, göl ve kuyu sularının da ek kaynak olarak kullanımı yaygındır. Başlangıçta kullanılan büyük miktarlardaki suyun az bir kısmı üründe yer almakta ve sonuçta üründe kullanılmayan kısım büyük hacimde atık su olarak çıkmaktadır (Aytaç, 2011).

2.1.1.Haşılama

İnce kumaşların dokunması esnasında çok ince iplik kullanılır. Fakat bu incelikteki iplik, dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisiyle kopar. Bu tür durumlarda, doğal nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanılarak kumaş geçici olarak sağlanlaştırılır. Bu işleme haşılama 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 (Kanlıoğlu, 2000).

Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, modifiye selülozlar ve sentetiklerdir. Sentetik ipliklerde haşıl maddesi olarak nişasta bileşikleri yerine polivinil alkol, karboksi metil selüloz ve poliakrilik asit gibi maddelerin kullanımı biyolojik oksijen ihtiyacını azaltır. Atık sulardaki biyolojik oksijen ihtiyacını artıran en büyük etkenler arasına haşıl maddeleri girmektedir (Kestioğlu, 1992; Kaleli, 2006).

2.1.2. Yıkama ve haşıl giderme

Yıkama süreci elyaf üzerindeki tozun ve kimyasal maddelerin giderildiği bir ön yıkamayı ve enzimatik veya ön işlemler ile bazı yardımcı maddelerin uzaklaştırıldığı haşıl sökme kademelerini içermektedir. Bu işlem tekstil atık sularında 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 süreçlerinden önce haşıl maddelerinin giderilmesi önemlidir. Aksi halde haşıl maddeleri boyanın elyafa nüfus etmesini engeller veya boyanın rengini değiştirir (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA, 2000).

2.1.3. Ağartma

Haşıl sökme ve yıkama ile giderilemeyen renk verici maddeleri gidermek için ağartma süreci uygulanır. Doğal renklendiricileri gidermek için bu aşamada hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit, sodyum klorür ve kükürt dioksit gazı gibi maddeler kullanılır. Bunlardan hidrojen peroksit özellikle pamuklu kumaşların ağartılmasında kullanılır. Peroksit su ve oksijene bozunur ve çözünmemiş katı parçalar ya da gözlenebilen artıklar bırakır. Peroksit ilavesi atık akımında oksijen miktarını arttırır (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA, 2000).

Ağartma süreci 3 adımda gerçekleştirilir; kumaş ağartıcı maddeler, aktifleştirici katkı maddeleri, stabilizör ve diğer gerekli kimyasallarla doyurulur. Kumaşın, yeterli sıcaklıkta, yeterli süre ağartıcıyla teması sağlanır. Kumaş yıkanır ve kurutulur. Tekstil atık sularında toplam BOİ'nin yaklaşık %5'i, toplam KOİ'nin %9'u ağartma sürecinden gelmektedir (Kırdar, 1995; EPA, 1997).

2.1.4. Merseze etme

Mersezasyon işleminin asıl amacı pamuk elyafının parlaklığını düzenlemektir. Mersezasyon sonucu, pamuk lifleri daha pürüzsüz bir görünüm kazanır. Doğal pamuklu elyaftan %20 daha kuvvetli bir hal alır ve boyamada afinitesi artar. Pamuklu dokumaların ağartılması NaOH çözeltisi ile yapılmaktadır. Bu uygulama, daha çok dokumanın boyanabilmesi ve absorblama karakterini düzeltebilmek içindir. Mersezasyondan çıkan atık sular yüksek alkalinite ihtiva eder (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA, 2000).

2.1.5. Boyama

Boyarmaddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir; rengi veren kromoför ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce boya çeşidi mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı

olarak değişiklik göstermektedir. Adsorbsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır. Yardımcı kimyasalların kullanımıyla boyama süreci çıkış sularında boyarmaddeler haricinde çok sayıda farklı bileşikler de bulunur. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıftaki boyarmaddelerin birlikte kullanılabilir olması çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Boyama süreci çıkış sularındaki kimyasal yük, sürecin kimyasının yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir (Kocaer ve Alkan, 2002; Shreve and Brink, 1985).

Boyama işlemi kirlilik yükünün %20-%40 ' ını oluşturmasına karşılık yüksek derecede renklilik ve çok miktarda atık oluşturur (Kırdar, 1995; EPA 2000).

2.1.6. 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 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. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması

2.2.1. 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, çözümler, haşılama ve dokuma işlemlerini kapsar, bu işlemler de kuru işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarlarda su kullanımı

vardır. Başlıca terbiye işlemleri; haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, boyama ve apreleme işlemleridir (Tünay, 1996).

Pamuklu tekstil atık suları, bazik özellikte, işlenen boyanın hakim olduğu renkte ve debisi yüksek atıklardır. Pamuklu, yünlü ve sentetik üretim yapılan süreçlerde, kimyasal madde ve bitim işlemlerinin farklı oluşu, atık suların karakterinin de bir tekstil tesisinden diğerine çok değişmesine sebep olmaktadır.

Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için, nişastalı atıklar toplam atık su hacminin %16'sını, BOİ değerinin %5,3' ünü, toplam katıların %36' sını ve alkalinitenin % 6' sını oluşturur.

Pamuklu tekstil endüstrisinde kullanılan en önemli kimyasal madde olan kostik soda ile pişirme işlemi sonucunda kostik soda içeren atıklar oluşur. Kostik sodalı atık, atık su hacminin %19' unu, BOİ'nin %37' sini, toplam katıların %43' ünü ve toplam alkalinitenin %60' ını oluşturur. Kompozit atığın geri kalan kısmını yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları oluşturur. Bunlar toplam atığın hacimce %65' ini, BOİ' nin %10' unu, toplam katı maddenin %2' sini ve toplam alkalinitenin %34' ünü oluşturur (Kaleli, 2006).

2.2.2. Yünlü tekstil

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda gerçekleştirilen yünlü tekstil işlemlerinde ilk ve en önemli fark yünün (yaprak, yapağı) yıkanmasıdır. Çok kirli yağlı atık su oluşturan bu işlem ayrı bir alt kategori oluşturur. İlk aşamada yüne, taraklama gibi işlemler yapılır ve 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, keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemleri kapsar (Tünay, 1996).

Yünlü tekstil atık suları, yıkama-temizleme tesisi atıkları, yünün boyanması ve bitirme işlemlerinden gelen atık sulardır. Yünlü tekstil atık sularının genel özellikleri, yüksek asidite, çeşitli organik maddeler, boyalar, aktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek derişimde yağ içermesi olarak özetlenebilir (Şengül, 1991).

2.2.3. Sentetik tekstil

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 gibi boyalar kullanılır (Tünay, 1996).

Tekstil endüstrisinde boyama, yıkama ve durulama işlemlerinden kaynaklanan atık sular yüksek derişimde çözünmüş madde içermekte, kompleks ve polar yapıdaki reaktif boyalardan dolayı yoğun renge sahiptir. Tekstil endüstrisi atık sularında boyama ve pigment baskı rengi oluşturan süreçlerdir. Boyarmaddeler ve pigmentler tekstil materyallerine estetik ve fonksiyonel amaçlarla renk vermek için kullanılan yoğun renkli maddelerdir. Tipik bir boyama sürecinde boyarmaddenin % 50-100 arasında kumaşa tutunması sağlanır. Geriye kalan boyarmadde, boya banyosu atık suyu olarak ya da diğer tekstil yıkama işlemlerinden gelen atık sularla birleştirilerek deşarj edilir (Kaleli, 2006).

2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler

Boyarmadde; bir malzemeye kendiliğinden veya uygun tepkime maddeleri sayesinde çekimi olan, uygulandığı cisme renklilik kazandıran kimyasal maddedir (Gönen, 2006).

Boyarmaddeler organik yapıda olup, çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir tepkimeye girerek birleşirler ve cismin yüzey yapısını değiştirerek renk oluştururlar (Gökkuş, 2006)

Boyarmaddenin renk verebilmesi için çift bağlara sahip olması gerekmektedir. Bugün kullanılan yapay boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları soğurarak etkileşmeleri nedeniyle bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. İnsan gözünün bunların rengini fark edebilmesi kromofor denilen ve aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların moleküle bağlanması ile mümkündür (Gönen, 2006).

Boyalar endüstrilerde boyama ve baskı işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya çapında yıllık olarak 7×10^5 ton ve yaklaşık 10.000 farklı boya ve pigment üretilmektedir, bunların yaklaşık %10'u endüstriyel atıklar içerisine karışmaktadır (Platin, 2004).

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler, tehlikeli atık olarak kabul edilmektedirler. Boyalar karmaşık organik bileşikler olup, biyolojik olarak indirgenmeye uygun değildirler. Boyarmaddeler genellikle suda çözünebilir yapıda oldukları halde, bazıları süreç sırasında çözünebilirlik kazanır ve sonra çözünemez duruma gelirler (Gökkuş, 2006). Çizelge 2.1.'de tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler sınıflandırılarak özellikleri verilmiştir.

Tekstil boyarmaddeleri pamuklu, keten, yün, ipek gibi doğal kumaşların ve viskon, rayon, poliamid, poliakrilik elyafların renklendirilmesinde kullanılır. Tekstil boyarmaddelerinin seçiminde çekim, kullanım yeri, boyama yöntemi, renk, işlem kolaylığı gibi etmenler önem kazanır. Bir elyaf için uygun boyarmadde seçiminde en önemli etmen hangi boyarmaddenin hangi elyafa çekimi olduğunun bilinmesidir. Hem lifin cinsi hem de kullanılacağı yer boyarmadde seçimine etki eder (Gönen, 2006).

Çizelge 2.1. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri (EPA, 1997)

Boya Sınıfı	Tanımlanması	Tipik uygulamaları
Asit Boyalar	Suda çözünebilen anyonik bileşenlerdir	Yün, naylon
Bazik Boyalar	Suda çözünebilen, zayıf asidik boyarmaddelerdir ve oldukça parlak boyalardır	Akrilik, bazı polyesterler
Direkt Boyalar	Suda çözünebilen, anyonik bileşenler olup. Mordantsız selülozklere doğrudan uygulanabilir	Pamuk, rayon ve diğer selülozikler
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
Vat Boyalar	Suda çözünmezler, en eski boyalardır ve kimyasal yapıları oldukça karışıktır	Pamuk, diğer selülozikler

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

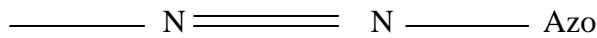
Sınıflandırma kimyasal yapı ve boyama özelliklerinin yanı sıra çözünürlük ve kullanım yerine göre de yapılabilir (Platin, 2004).

2.3.1. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

2.3.1.1. Azo boyarmaddeler

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı çok fazladır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubu vardır. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu ile (-N=N-) karakterize edilir (şekil 2.1.). Gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya çok halkalı, diğeri ise enolleşebilen düz zincire bağlı bir grup olabilir. Bu yüzden molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerini gel olarak Ar-N=N-R şeklinde formüllendirebiliriz. Burada R aril, heteroaril veya enolleşebilen bir akril grubudur (Aytaç, 2011).

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddeti düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuyla karşılaşılmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi yapay olarak elde edilirler. Sentezlerin sulu çözeltisi içinde ve basit olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Aytaç, 2011).



Şekil 2.1. Azo boyarmaddesinin kimyasal yapısı (Gökkuş, 2006).

2.3.1.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeler

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroza grubu ile birlikte elektron verici grup içerirler (şekil 2.2.). Nitro veya nitrozo grubu ile elektron verici

grup birbirlerine göre orta konumda bulunurlar. Nitrozo boyarmaddelerinde, fenol veya naftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanır. Nitrozo bileşikleri diğer boyarmaddelerin sentezinde de kullanılırlar. Yalnız başlarına hiçbiri boyarmadde özelliği taşımaz (Platin, 2004).



Şekil 2.2. Nitro ve Nitrozo boyarmaddelerinin kimyasal yapısı (Gökkuş, 2006).

2.3.1.3. Polimetin boyarmaddeler

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluştururlar. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyarmaddelerini sınıflamak mümkündür. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyarmaddeleri olarak adlandırılır (Platin, 2004).

2.3.1.4. Kükürt boyarmaddeler

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile tepkimesinden meydana gelen, suda çözünmeyen, büyük molekül yapılı ve renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılır. $B_m\text{-S-S-B}_m$ şeklinde gösterilebilirler. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda NaS ile kaynatılırsa, disülfür grupları (...-S-S...), merkaptto gruplarına ($\text{...-S}^-\text{Na}^+$) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluşturur (Tanzer, 2006).

2.3.1.5. Karbonil Boyarmaddeler

Molekül yapısında komşu çift bağlar ve bunlara komşu durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilir. Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilirler (Seydioğlu, 2009).

2.3.1.6. Arilmetin Boyarmaddeler

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklinde gösterilebilir. Bu formülde X, -CH= veya -N= olabilir. X'in -CH= olduğu durumlarda bu bileşiklere diarilkarbonyum, -C(Ar)= şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu grup -N= ise, aza türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların aza benzerlerinde X ile gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin sayısız tepkimeleri bu grubun elektrofilik özelliğine dayanır (Platin, 2004).

2.3.1.7. Aza Annulen Boyarmaddeler

Kapalı bir sistemin aromatik yapıya sahip olmadığı moleküler yörünge teorisinde Huckel kuralına göre $(4n+2)$ π elektronlarının sayısı ile belirlenir. $n= 1,2,3,\dots$ gibi bir tamsayı ise 6,10,14,18,22 elektronlu sistemler aromatik olabilir. Ancak aromatikliğin gerçekleşebilmesi için bu sayıdaki elektronların bulunduğu sistemin elektronlarının bir düzlemde bulunması ve delokalize olması gerekir. Ard arda C=C ve C-C bağlarından oluşan bir tek halka [n] annulen olarak ta adlandırılabilir. Örneğin; bu adlandırmaya göre benzen [6] annulen olarak ta adlandırılabilir. [n], π elektronlarının sayısını belirtir. Bu boyarmadde sınıfı, 18π elektronlu ve komşu durumda çift bağları olan halkalı bir renk verici yapıya sahiptir. Annulen tipi boyarmaddeleri en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yapraklıların boyarmaddeleri ile ftolasiyanin boyarmaddelerini sayabiliriz (Tanzer, 2006).

2.3.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

2.3.2.1. Asit boyarmaddeler

Molekülde bir ya da birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerirler. Renkli bileşen boyarmadde anyonudur ve anyonik sınıfa girerler (Özcan ve Ulusoy 1984; Dikmen, 1998).

Asit boyarmaddeler sentetik ve doğal poliamid elyafın boyanmasında kullanılan önemli bir boyarmadde sınıfıdır. Kimyasal yapı bakımından direkt boyarmaddelere benzeyenlerin birçoğu selülozu da gayet iyi boyar. Poliamid elyaf da kimyasal yapı bakımından proteinlere benzediği için asit boyarmaddelere karşı ilgisi fazladır. Asit boyarmaddeler, yün-yaprak, şerit, iplik ve kumaş olmak üzere üretimin her basamağında kullanılabilir. Boyanacak madde değiştiğinde boyama yöntemleri de değişir (Platin, 2004; Shreve and Brink, 1985).

2.3.2.2. Bazik boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler katyonik grubu renkli kısımda taşırlar ve organik bazların hidroklorürleri şeklinde bulunurlar. Yapıları gereği bazik olduklarından anyonik grup içeren liflere bağlanırlar. Boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur ki, bu ilişki iyoniktir (Tanzer, 2006).

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

2.3.2.3. Direkt boyarmaddeler

Azo sınıfı boyarmaddelerdir, pamuk ve bitkisel elyafı boyamada kullanılır. Bunların bir kısmı, karışık elyafı (pamuk ve yün veya pamuk ve ipek) boyamada da kullanılır (Shreve and Brink, 1985).

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğru doğrudan çekilirler. Elyafın iç kesimlerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide çift iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı sınırlıdır. Boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir (Seydioğlu, 2009; Dikmen, 1998).

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

2.3.2.4. Reaktif boyarmaddeler

Selülozik elyaflara kimyasal olarak bağlanırlar. Bu boyarmaddeler suda çözünebilen bileşiklerdir. Bazik şartlar altında, selülozun hidroksil grupları ile birleşebilecek reaktif gruplara sahiptirler. Boyarmadde ve elyaf arasında kovalent bir bağ oluştururlar. Yaşken, yüksek bir dayanıklılığa sahiptirler (Shreve and Brink, 1985).

Reaktif boyarmaddeler uygun koşullarda lif ile kimyasal etkileşime giren kovalent bağ özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Özellikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Küçük tanecik özelliği hızlı nüfuz etmelerini sağlar. Çok parlak renklere sahip reaktif boyarmaddeler basit yapılarının sonucu olarak

spektrumlarında çok dar ve şiddetli pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, portakal ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar (Tanzer, 2006).

Reaktif boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılırlar. Boyama sürekli, yarı sürekli yapılabilir (Dikmen, 1998).

2.3.2.5. Dispers boyarmaddeler

Amino ve hidroksil grupları ihtiva eden düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Selüloz asetat esaslı elyafı ve bir kısım yeni sentetik elyafı boyamak için özel olarak geliştirilmiş boyarmaddelerdir. Biri çözünmeyen basit azo boyarmaddelerini ve diğeri çözünmeyen aminoantrakinon boyarmaddelerini kapsayan iki genel gruba ayrılabilir. Bu genel grubun her ikisi de çok kez, etanolamin-NHCH₂CH₂OH veya benzer bir radikal taşır. Bu gruplar, onların su içinde kolayca dağılmalarını ve absorplanmalarını sağlar. Dispers boyarmaddelerin ilk örnekleri dağılma sağlayan sülforsinoleik asittir (SRA) (Shreve and Brink 1985).

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 molekülü dispers boyarmaddelerle açık ve orta şiddetteki renklere boyanması mümkündür. Orta renk şiddetinde boyama istenildiğinde, genellikle %2-5 arasında dispers boyarmaddeler kullanılır (Gökkuş, 2006).

2.3.2.6. Küpe boyarmaddeler

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. Daha çok selülozik kısmen de poliamid elyafın boyanmasında kullanılır. İndigo ve indantren mavisi gibi küpe boyaları,

özellikle pamuk boyamacılığında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dirençleri oldukça yüksektir (Özcan ve Ulusoy 1984; Dikmen, 1998; Platin, 2004).

2.3.2.7. Mordan boyarmaddeler

Çoğunlukla yüne uygulanır. Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa sabitleyen madde ve bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve yapay boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik işlevsel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşik oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerine tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır (Seydioğlu, 2009).

2.3.2.8. Sülfür boyarmaddeler

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

2.3.2.9. Metal-kompleks boyarmaddeler

Metal iyonları ile belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddelerinin kompleks oluşturmasıyla meydana gelen boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol sahibidir. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri, genellikle yün ve poliamid boyamasında kullanılırlar (Tanzer, 2006).

2.3.2.10. Geliştirilmiş boyarmaddeler

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

2.3.2.11. Anilin siyahı

Oksitleyici bir boyadır, çözünmez bir pigmenttir ve anilinin oksitlenmesiyle elde edilir. Pamuk ve poliamid elyafının boyanmasında kullanılır. Mükemmel parlaklık şiddetinden ve ekonomik olmasından dolayı tercih edilir (Gökkuş, 2006).

2.3.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

2.3.3.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grup boyarmadde molekülüne sonradan eklenerek de çözünürlük sağlayabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik gruplar içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz oluşturabilen grubun özelliğine göre üçe ayrılır (Platin, 2004).

- Anyonik boyarmaddeler
- Katyonik boyarmaddeler
- İyonik olmayan boyarmaddeler

2.3.3.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

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

- Malzeme yüzeyinde çözünen boyarmaddeler

- Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
- Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
- Polikondenzasyon boyarmaddeler
- Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler
- Pigmentler (Tanzer, 2006).

2.4. Tekstil Endüstrisinin Ülkemizdeki Yeri

Tekstil endüstrisinin geçmişi teknik gelişmeleri ve çok yönlü katkı ve verim imkanları ile Türkiye ekonomisi içinde en ağırlıklı payı oluşturmaktadır. 1982 yılı itibarı ile Türkiye'nin toplam üretim sanayindeki istihdam miktarında bu sanayinin payı %24,1'i bulmakta ve bu oranla en yüksek katkıyı sağlamaktadır. Ülkemiz toplam ihracat gelirlerinin %23-39'u tekstil ürünlerinin ihracatından sağlanmaktadır (Erol, 2007).

Tekstil sektörü Gayri Safi Milli Hasılanın (GSMH) yaklaşık %11'ini ihracatın yaklaşık %37'sini toplam sanayi üretiminin yaklaşık %10'unu, toplam işgücünün doğrudan 2 milyonunu dolaylı olarak da 6 milyonunu bünyesinde barındıracak bir büyüklüğe ve etkinliğe ulaşmıştır. Ayrıca sektörde %25'i ihracatçı olmak üzere toplam 40.000 civarında işletme bulunmakta ve bunların yaklaşık %92'si Küçük ve Orta Büyüklükte (KOBİ) işletme niteliğindedir. Dünya tekstil sektöründe sadece Çin ve Güney Kore'de olan bütünsel altyapı ülkemizde de bulunmaktadır. Dünya daki tekstil ihracatında Türkiye'nin payı %3,55'tir. Sektör pamuktan, iplikten, dokumadan, örmeden, terbiyeden konfeksiyona dağıtım zincirinin son halkasına kadar bütünselleşmiş durumdadır. Bu sektörler arasında etkileşimi arttırdığı gibi tedarik sorunlarını da en aza indirmektedir. Sektörde birbirleriyle bağlantılı çalışarak kapasite planlamasının daha sağlıklı olması sağlanmakta ve teknolojik gelişmeleri birbirlerine daha kolay ve hızlı yansıtılmaları mümkün olabilmektedir (Erol, 2007).

2.5. Tekstil Endüstrisinde Atık Su Kaynakları

Tekstil endüstrisinde suyun kullanıldığı başlıca ıslak süreçler, yıkama, haşıl sökme, ağartma, mercerizasyon, boyama, ramözde kurutma, karbonizasyon, keçeleştirme ve bitim işlemleridir (Aytaç, 2011).

2.5.1. Yıkamadan kaynaklanan atık sular

Ham elyaflar yıkanır ve böylece daha fazla işlemenin ve boyama sırasında boyarmaddenin lifler tarafından flotteden çekilip alınmasının geliştirilmesi için kumaşın ıslanabilme durumu oluşturulur. Yıkama, banyolarda uygulanabilir ve pamuğun yıkanmasında kaynama noktasına yakın, kahverengi ve kostik bir çıkış oluşturmak için çoğunlukla yüksek sıcaklıktaki (genelde 90°C'nin üstünde) çözeltilerde sodyum hidroksit kullanılır. Permetrin güveye karşı yaygın olarak kullanılan maddelerden biridir. Evsel atık su arıtma tesisleri için engelleyici özelliğe sahip bu madde atık su boşaltım noktasında kirletici madde olarak yer alabilir (Aytaç, 2011).

Yıkamada 1 kg pamuk başına 40L (20L temizleme + 20L durulama) su kullanılmaktadır. Kirliliklerin yok edilmesi ilk ağırlığın %5-7 arasında azalmasıyla sonuçlanmalıdır (Shu et al., 2005).

2.5.2. Haşıl sökmeden kaynaklanan atık sular

Haşıl sökme işleminde ipliklere uygulanan haşıl maddesi ile birlikte küf gidericiler, mantar öldürücü ilaçlar gibi önceden koruyucu maksatla kullanılmış kimyasal maddeler ve diğer yabancı maddelerin uzaklaştırılması için işlemler uygulanır. Haşıl maddesi olarak kullanılan polivinil alkol deterjan/su çözeltisi ile giderilebilir. Bu işlemin sonucunda askıda katı madde, yağ ve gres içeren atıklar suya karışır. Oluşan bu atıklar ürün oluşumu sonucunda meydana gelen katı atığın %50'sini oluşturur. Atık sularındaki KOİ'nin önemli bir bölümünü de polivinil alkol oluşturur (Köseoğlu, 2004).

2.5.3. Ağartmadan kaynaklanan atık sular

Bu süreçte kullanılan kimyasal, ipliklerin renginin ve pisliklerin giderilmesi amacıyla kullanılır. Başlıca kullanılan ağartma maddeleri, güçlü yükseltgen maddeler olan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir (Aytaç, 2011).

Ağartma boyunca 1 kg pamuk başına 30L (10L ağartma + 20L durulama) su kullanılmaktadır. Ağartma işleminden oluşan atık su asidik ve nispeten temizdir (Shu et al., 2005).

2.5.4. Merserizasyondan kaynaklanan atık sular

Pamuklu iplik düşük sıcaklıkta (15°C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve daha sonra alkalinitesinin giderilmesi için çalkalanır. Kumaş ise bu süreçte yıkanır ve sülfürik ya da hidroklorik asit kullanımıyla nötralize edilir (Aytaç, 2011).

2.5.5. Boyamadan kaynaklanan atık sular

Boyama genellikle sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen süreçlerde daima bazı boyarmaddeler boyama çözeltisinde kalacak ve bunlar çıkış suyunda yer alacaktır. Bu süreçte bulunan ve ürüne karışmamış boyanın oranı %40 seviyelerinde olacak kadar yüksek olabilir. Kükürt bileşen içeren boyalar, biyolojik arıtma süreçleri için problemlere sebep olabilirler ve çıkış suyunda koku oluştururlar. Yünler için kullanılan boyalar, özellikle krom gibi ağır metaller içerebilir. Çıkışlarda yüksek seviyelerde krom yeni kimyasal süreç aracılığıyla azaltılabilir, yine de birçok yün için kullanılan boyalarda hala problem bulunmaktadır ve bunların çıkış değerleri sorun yaratmaktadır (Aytaç, 2011).

Boyama işlemi için gerekli çeşitli boyalar, tuzlar ve 1 kg pamuk başına 60L (20L boyama + 40L durulama) su boya makinesine yerleştirilmektedir. Açık renkler için 10 g/L NaCl, koyu renkler için 80 g/L NaCl gereklidir (Shu et al., 2005).

Çizelge 2.2.'de farklı boyaların kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı tekstil atık sularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir (Correia et al., 1994).

Parlak renkli olan ve suda çözünebilen reaktif ve asit boyarmaddeler konvensiyonel arıtma sistemlerinden etkilenmeden çıktıkları için çevresel açıdan en sorunlu boyalar olarak kabul edilirler. Bu boyaların arıtma sistemlerindeki aerobik gideriminin yetersiz kaldığı bilinmektedir (Correia et al., 1994).

Çizelge 2.2. Boyama atık sularının karakteristikleri (Correia et al., 1994)

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	BOİ mg/L	TOK mg/L	AKM mg/L	ÇKM mg/L	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
1:2Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11,8
Dispers, yüksek sic.	Polyester	1245	198	360	76	1700	10,2

2.5.6. Karbonizasyondan kaynaklı atık sular

Karbonizasyon işlemi yalnızca %100 yün elyaf ve kumaşlara yünün doğal yapısında bulunan bitkisel safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanır. Karbonizasyon, seyreltik sülfürik asitle ıslatma, ısı işlem ve kurutma işlemlerinin ardından, ayrı bir makinede selülozik maddenin mekanik olarak uzaklaştırılması ve ürünün sodyum karbonatla nötrleştirme, yıkama, kurutma işlemlerinden geçirilmesinden ibarettir. Karbonizasyon işlemi sonucunda ortaya çıkan atık su bitkisel safsızlıklara bağlı olarak

düşük organik madde yüküne sahipken, asit kullanımı sonucu yüksek çözünmüş madde içeriğine sahiptir (Akdeniz, 2006).

2.5.7. Bitim işleminden kaynaklanan atık sular

Boyama işleminin ardından kumaşa su geçirmezlik, aleve dayanıklılık, güve yemezlilik gibi özellikler katılması için bitim işlemleri uygulanır. Hacimce az olmasına rağmen, burada ortaya çıkan atık su bileşim olarak değişkenlik göstermekte ve pentaklorofenoller, etilklorofosfatlar gibi zehirli organik maddeler içermektedir (Akdeniz, 2006).

2.6. Tekstil Endüstrisi Atık Suyunun Genel Özellikleri

Tekstil endüstrisi çok büyük miktarda su tüketmekte ve atık su üretmektedir. Su tüketiminin en çok olduğu üretim aşaması boyama işlemleridir. Üretim sonrasında oluşan çıkış suyunun hacim ve bileşimi düşünüldüğünde, tekstil endüstrisi atık suyunun endüstri sektörleri içinde en çok kirleten atık sular olduğu ortaya çıkmaktadır (Şen ve Demirel, 2002; Shu et al. 2005).

Endüstride kullanılan süreçlerin çeşitliliği, atık suyun hem kirletici bileşenlerinin hem de debisinin değişken olmasına sebep olmaktadır. Bu atık sularda, kimyasal süreçlerden kaynaklanan toksik bileşikler de bulunabilmektedir. Boyama ve yıkama işlemlerinden atık su, yüksek derişimde çözünmemiş katı maddeler (organik ve inorganik) içerir ve kompleks, polar yapıdaki reaktif boyalardan dolayı yoğun renge sahiptir (Tang and Chen, 2002; Sevimli, 2000).

Tekstil atık sularındaki büyük pH dalgalanmaları diğer önemli olumsuzluklardan birisidir. pH değişimi, öncelikle boyama sürecinde farklı tiplerde boyarmadde kullanılmasından kaynaklanır. Atık suyun pH'sı 2'den 12'yi aşan değerlere kadar değişebilir (Yavuz, 1998).

Tekstil atık suları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. Tekstil atık suyundaki en önemli kirleticiler; zor ayrışan organik maddeler, klorlu bileşikler, boya, deterjan, pestisit, gres ve yağ, sülfid bileşikleri, solventler, ağır metaller ve inorganik tuzlardır (Çevik, 2006; Shu et al., 2005).

Boya üretimi süreci atık sularında en temel ilgilenilen parametreler KOİ, tuzluluk ve renktir. Boya bileşikleri genellikle düşük BOİ değeri ve Yüksek KOİ/BOİ oranlarına sahiptir, bu durum bu bileşiklerin yapısal kompleksine bağlıdır (Kim et al., 2005)

Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükleri ve tekstil atık suyunda bulunan kimyasal maddeler Çizelge 2.3. ve Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü (Köseoğlu, 2004)

Atık Kaynağı	KOİ(Ton/Yıl)	%
Haşıl sökme ve yıkama	164	86,6
İndirgeyici Madde	8	4,2
Deterjan ve Islatıcı Maddeler	7	3,7
Son İşlemler	5	2,6
Organik Asitler	3	1,6
Boyalar ve Parlaticılar	2,5	1,3

Çizelge 2.4. Tekstil atık suyunda bulunan yardımcı kimyasal maddeler
(Sevimli, 2000; Correria et al.; 1994)

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum sülfat Sodyum klorür Magnezyum sülfat	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Boyanın elyafa geçirilmesi ▪ Elyafın zeta potansiyelinin nötrale edilmesi ▪ Yavaşlatıcı
Asitler (Mineral)	Hidroklorik asit Sülfürik asit Fosforik asit Borik asit	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH kontrolü ▪ Nötralleştirmek ▪ Reçine atıklarının temizlenmesi ▪ Arta kalan boyaların temizlenmesi
Asitler (Organik)	Formik asit Asetik asit Oksalik asit Sitrik asit Katyonik Non-iyonik	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH kontrolü ▪ Reçine küründe katalizör
Bazikler	Kostik Soda külü Sodyum bikarbonat Amonyak Sodyum metasilikat Boraks Disodyum fosfat Trisodyum fosfat	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH kontrolü ▪ Peroksitle kasarda etkinleştirici ▪ Reaktif boyalarla boyanan elyaflar için aktivatör ▪ Nötralleştirme ▪ Mersevizasyon
Tamponlar	Monosodyum fosfat	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	EDTA (Etildiamin Tetraasetik asit)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kompleks sertlik sağlama ▪ Yavaşlatıcı
Dispers edici/ düzenleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik Katyonik Noniyonik	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Boyaları dağıtma ▪ Boya uygulanmasını düzenleme ▪ Yumuşatma

Çizelge 2.4. Tekstil atık suyunda bulunan yardımcı kimyasal maddeler (devam ediyor)

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Oksidanlar	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit Sodyum klorit Sodyum hipoklorit Perkarbonat Perborat Periyodat Permanganat	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kasar ▪ Arta kalan boyaların çıkarılması
İndirgeyici	Sodyum hidrosülfid Bisülfid Tiyosülfid Tiyöüre dioksit	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Boyaları çözünebilir yapma ▪ Reaksiyona girmemiş boyaların uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Absorpsiyonu artırıcı
Ağır metaller	Bakır Krom Kobalt	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Boyanın elyafa tutunmasını artırmak
Boyarmaddeler	Çeşitli	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elyafa renk vermek

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

Fiziksel parametreler; çözünmemiş bileşikler, sıcaklık, koku, renk ve radyoaktivite, köpük korozyon ve çözünmüş oksijendir.

Kimyasal parametreler; organik ve inorganik bileşikler, asidite ve alkalilik, pH, toplam organik karbon, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), klor iyonu, klor ihtiyacı, sertlik (kalsiyum ve magnezyum), toplam çözünmüş tuzlar, fenol, yağ ve hidrokarbonlar, spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag) dır.

Biyolojik parametreler ise; biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), patojenik bakteriler ve kimyasal zehirlilik olarak ayrılır (Arıcı, 2000).

Tipik tekstil atık su karakteristikleri Çizelge 2.5.'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Tipik tekstil atık su karakteristikleri (Al- Kdası et al., 2005)

Parametreler	Tekstil Atık Sudaki Aralık
pH	7,0 – 10,5
BOİ (mg/L)	150 – 6000
KOİ (mg/L)	350 – 12000
Toplam Çözünmüş Katı Madde (mg/L)	1500 – 3100
Toplam Askıda Katı Madde (mg/L)	15 – 8000
Sülfidler (mg/L)	5 – 20
Klorlar (mg/L)	200 – 500
Krom (mg/L)	2 – 5
Çinko (mg/L)	3 – 6
Bakır (mg/L)	2 – 6
Yağ ve Gres (mg/L)	10 – 50
Sülfatlar (mg/L)	500 – 700
Sodyum (mg/L)	400 – 600
Potasyum (mg/L)	30 – 50
Renk (Pt-Co)	50 – 2500

3. ENDÜSTRİYEL ATIK SU ARITIMI

Gerek kırsal, gerekse endüstrileşmiş toplumlarda yaşayan insan için su yaşamsal önem taşımaktadır. Ayrıca su, endüstrinin kullanılmaktan vazgeçemeyeceği bir hammadde ve yardımcı maddedir. Bu nedenlerle doğal su kaynaklarının korunması bir insanlık görevi olduğu kadar yasalarla da düzenlenmiş bir zorunluluktur. Atık denetimi şehirlerin, endüstri kuruluşlarının kullanılmış su ya da atık su akıntılarını ortak su kaynaklarına kabul edilebilir nitelikte vermelerini sağlamak için gereklidir. Su kalitesi spektrumunun bir ucunda lezzetli ve emniyetli içme suyu hedefi ve standartları, diğer ucunda ise alıcı su kitlelerine boşaltılan atık suların kalite gereksinimleri bulunmaktadır. Atık suların arıtım hedefi değişik amaçlarla kullanılan su kitlelerinin korunmasıdır.

Ülkemizde su kaynaklarının kirlenmesini önlemek amacıyla yapılan ilk düzenleme 22 Mart 1971 tarih ve 13799 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan 1380 sayılı ‘Su Ürünleri Kanunu’ uyarınca her yıl yayımlanmakta olan sirkülerdir. Bu sirkülerde ‘sulara boşaltılacak atıklar için deşarj kriterleri’ başlığı altında, alıcı su ortamında en az 1/10 oranında seyreltme olması durumunda çeşitli kirlenici parametreler için sınır değerler verilmiştir. Ancak bu sirkülerin zayıf yanı çeşitli endüstriyel atık sular için ayrı ayrı değil de tek bir çizelge vermesidir. Sonunda 4 Eylül 1988 tarih ve 19919 sayılı Resmi gazetede ‘Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ yayınlanmıştır. Yönetmelik konu ile ilgili temel tanımları verdikten sonra ilkelere değinmektedir. Beşinci bölüm ‘atık suların boşaltım ilkeleri’ne ayrılmış olup, uygulamada en çok kullanılan bölümdür. Numunelerin alınma ve değerlendirme esasları da bu bölümde yer alır. Öngörülen numuneler, anlık, 2 saatlik ve 24 saatlik çıkış suyu numuneleridir. Esas olan en az üç ayrı işgününde 2 saatlik kompozit numuneler alınıp analiz edilmesi ve bunların aritmetik ortalamalarının sınır değerlerle karşılaştırılmasıdır. Kurulacak arıtım tesislerinin tasarım ve işletilmesi amacıyla alınacak numunelerin 24 saatlik kompozit numuneler olması tavsiye edilmektedir. Endüstriyel atık su deşarj standartları, üretim tiplerine göre gruplandırılarak oluşturulan onaltı sektöre göre verilmiştir. Sektörler de çeşitli endüstri tiplerine ayrılarak her biri için limit değerler verilmiştir.

Türkiye Cumhuriyeti Devleti, ülkenin yer altı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esaslar ortaya koymuştur. Bu yönetmelik su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları veyasaklarını, atık suların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atık su altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsar (SKKY, 2004). Bu usul ve esaslar kapsamında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suların alıcı ortamlara deşarj sınırları Ek Açıklamalar – A’da verilmiştir.

Atık sulardaki kirlilikler fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle uzaklaştırılır. Fiziksel temel işlemler; fiziksel kuvvetlerin uygulanmasının baskın olduğu arıtım yöntemleridir. Bu yöntemlerin çoğu insanın doğayı gözlemlemesinden kaynaklandığı için, atık su arıtımında kullanılan ilk yöntemlerdir. Eleme, karıştırma, çökeltme, yüzdürme ve süzme tipik temel işlemlerdir.

Kimyasal temel süreçler; kirleticilerin uzaklaştırılma ya da dönüştürülmelerinin kimyasal maddelerin katılmasıyla ya da diğer kimyasal tepkimelerle gerçekleştirildiği arıtım yöntemleridir. Çöktürme, koagülasyon, flokülasyon, gaz aktarımı ve dezenfeksiyon atık su arıtımında kullanılan en yaygın yöntemlerdir.

Biyolojik temel süreçler; kirliliklerin uzaklaştırılmasının biyolojik olaylarla gerçekleştirildiği arıtım yöntemleridir. Biyolojik arıtım başlıca, atık sudaki biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin (kolloidal ya da çözünmüş) giderilmesi veya derişiminin azaltılması için kullanılır. Bu bileşikler temel olarak atmosfere kaçabilen gazlara ve çökeltilerek uzaklaştırılabilen biyolojik hücre dokusuna dönüşür. Biyolojik arıtım atık sudaki azotu gidermek için de kullanılır.

3.1. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi, endüstride temel su tüketicileri ve önemli kirletici kaynaklarıdır. Tipik tekstil ünitesi büyüklük ve kalite bakımından çeşitli türde atık su oluşturmaktadır. Başlangıçta kullanılan büyük miktardaki suyun sadece az bir kısmının üründe yer alması ve sonuçta üründe kullanılmayan suyun büyük hacimlerde çıktı olarak oluşması, en uygun arıtma tipinin belirlenmesini zorunluluk haline getirmiştir (Köseoğlu, 2004).

Tekstil boya banyolarından çıkan atık su, tuz, hidroliz boya, taşıyıcılar, krom, sülfür, organik ve inorganik maddeler, ağır metaller ve sıcaklık faktörlerini içerir. Tekstil boyamada çok dayanıklı boyalar kullanıldığından boyama sonunda oluşan atık sular kimyasal ve biyolojik arıtmaya karşı oldukça dayanıklıdır. (Koyuncu vd., 2004; Köseoğlu, 2004; Şengül, 1991).

3.1.1. Fiziksel yöntemler

3.1.1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon süreci, boya / solvent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Adsorpsiyon yavaş bir süreçtir ve %100 renk giderimi nadiren elde edilmiştir. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine (pH, sıcaklık, soğurucu yüzey alanı vb) bağlıdır. Tekrar kullanım

performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanımıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir (Kocaer ve Alkan, 2002; Çevik, 2006).

Adsorban olarak kullanılan diğer malzemeler, bataklık kömürü, ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer ve mısır koçanıdır. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyarmadde giderimindeki kullanımını cazip kılar ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı diğer adsorbanlara göre daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sağlar (Robinson et al., 2001).

Adsorpsiyonda ilk yatırım maliyeti de yüksektir ve adsorbanın dönem dönem yenilenmesi gerekmektedir bu da işlem maliyetini artırmaktadır. Her ne kadar ucuz adsorbanlar için yenilenme gerekmeseyse de, adsorplanan maddenin sıvı fazdan katı faza geçirilmesi arıtma açısından çözüm değildir. Adsorpsiyondan sonra tam arıtma için organik maddenin yükseltgenmesi gerekmektedir (Aytaç, 2011).

3.1.1.2. İyon Değişimi

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

3.1.1.3. Membran Filtrasyonu

1960'lı yıllarda uygulanmaya başlanan membran filtrasyonu, ilk olarak deniz suyunun demineralizasyonu için kullanılmıştır. Son 30 yılda membran teknolojilerinin gelişmesiyle membran süreçleri deniz suyu arıtımı, içme suyu eldesi ve atık su arıtımı gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır (Kaleli, 2006).

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en üstün özelliği, sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük derişimde boyarmadde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğu görülmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

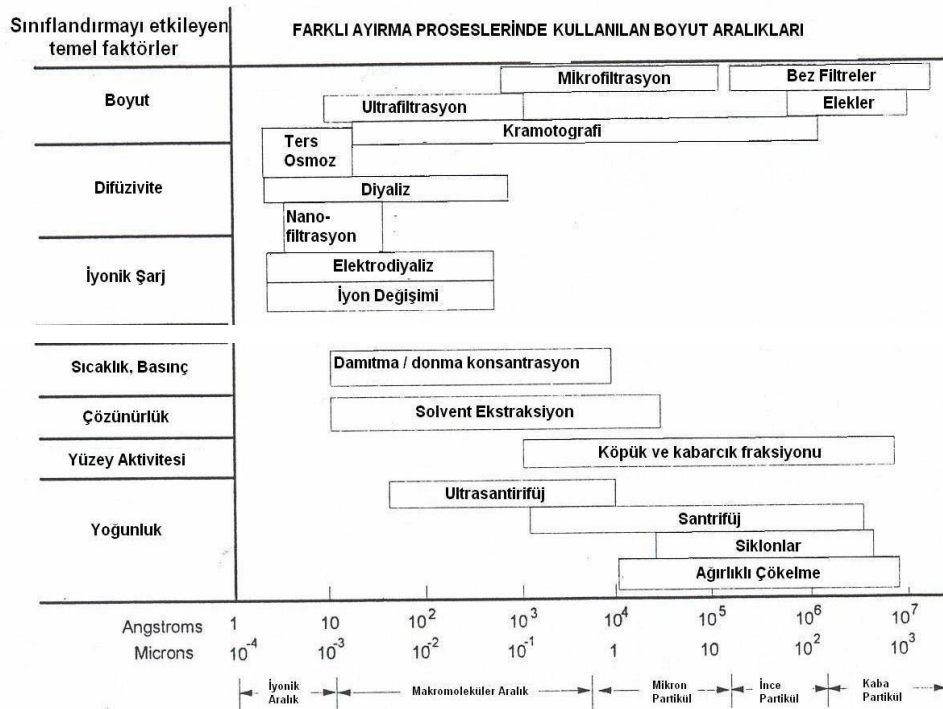
Membran, iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafa maddelerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan geçirgen bir tabakadır. Tüm membranla ayırma teknolojilerinde membrandan geçme yönünde akış sağlamak üzere itici bir kuvvet ve bazı maddelerin geçişini engelleyen ayırma faktörü temel iki prensiptir. Kütle transferi, derişim farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel farkı gibi itici güçler yardımıyla gerçekleşmektedir. Membran süreçlerinde en yaygın kullanılan itici kuvvet basınçtır. Şekil 3.1'de çeşitli ayırma süreçlerinin temel partikül ya da molekül boyutları ile bu süreçleri etkileyen önemli faktörler belirlenmiştir. Bu tür ayırma prensibine dayalı süreçler arasında membranların hangi aralıktaki molekül boyutlarına hitap ettikleri görülmektedir. Membran sistemlerin çalışma prensibi, farklı iyon derişimine sahip olan ve aralarında yarı geçirgen (bazı maddelerin geçişine izin verirken, bazılarını izin vermeyen) membran bulunan iki çözeltinin ozmotik basınç vasıtasıyla iyon derişimlerinin eşitlenmesinden ibarettir (Çevik, 2006; http4).

Membran; por büyüklüğü, porların yüzeyde dağılımı, membran yüzeyinde m^2 başına porların sayısı, membran yükü ve kimyasal yapısı ile tanımlanır. Bu faktörler ve filtrasyonda oluşan örtü tabakası (kek), membran filtrasyon sırasındaki madde

taşımasını ve verim, kapasite, geri kazanım oranını etkileyerek, aynı zamanda membran filtrasyonunun ekonomikliğini de belirler (Kaleli, 2006).

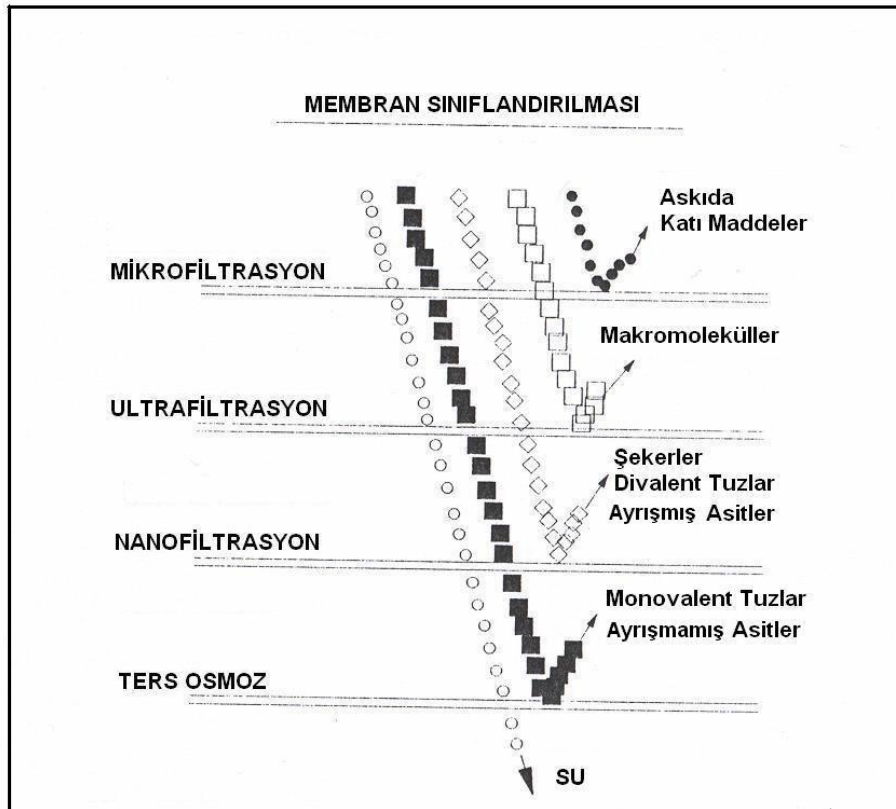
Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılır. Ayırma işlemi iki ana grupta toplanır. Birincisi, çözünmüş maddelerin ayırımı, ikincisi ise tutulmak istenen partiküler maddelerin ayrılmasıdır. Membranlar genel olarak;

- Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partikül filtrasyonu,
 - Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı,
 - Sadece iyonik türlerin ayırımı,
 - Sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı,
 - Konsantre çözelti elde etmek
- gibi amaçlar için kullanılır (Kaleli, 2006).



Şekil 3.1. Çeşitli ayırma süreçlerinin kullanıldıkları aralıklar (Çevik, 2006).

İtici kuvveti basınç olan membran ayırma süreçleri mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters ozmos (RO) ve elektrodializdir (ED). Membran süreçleri arasındaki temel fark kullanılan gözenek boyutundaki farklılıklardır. Bu yöntemlerde ayırma işlemi, moleküllerin boyutlarına ve molekül kütlelerine göre olur. Çeşitli ayırma süreçlerinin kullandıkları aralıklar ve membranların sınıflandırılması Şekil 3.1. – 2.'de gösterilmiştir. Bu membranlar geçirdikleri maksimum molekül ağırlığına göre ayırd edilirler (Çevik, 2006; http 4).



Şekil 3.2. Membranların sınıflandırılması (Çevik, 2006).

Membran süreçlerde kullanılan membranlar ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Kullanılan

membran tipine göre, membran süreçlerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir.

Ayırma mekanizmalarına göre membranlar; gözenekli, gözeneksiz ve iyon değiştirici membranlar olarak sınıflandırılırlar. Gözenekli membranlarda konvektif madde taşınımı (difüzyon), gözeneksiz membranlarda çözünme-difüzyon modeli, iyon değiştirici membranlarda ise elektrokimyasal etkiler söz konusudur.

Morfolojilerine göre membranlar; simetrik, asimetric ve ince filmlı kompozit membranlar olarak üçe ayrılmaktadır. Simetrik membranların (gözenekli ve gözeneksiz) kalınlıkları 10-200 µm arasında değişmektedir. Asimetric membranlar, üniform olmayan bir yapıya sahiptirler ve yine kalınlıkları 10-200 µm arasındadır. İnce filmlı kompozit membranlar ise asimetric membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının %1' i kadardır.

Geometrilerine göre membranlar; levha ve silindirik tarzlı olmak üzere sınıflandırılırlar. Levha membranlar genellikle spiral sarım ve plaka-çerçeve, silindirik membranlar ise genellikle boru ve içi boş elyaf şeklinde üretilmektedirler. Borusal şeklindeki membranların iç çapı 3 mm'den büyük ve içi boş elyaf şeklindeki membranların ise 3 mm'den küçüktür.

Kimyasal yapılarına göre membranlar organik ve anorganik olarak sınıflandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. Yaklaşık 130 adet polimer membran üretimi için kullanılabilir. Ancak membran ömrü ve süreç ihtiyaçları düşünüldüğünde belli sayıda polimer membran üretimi için kullanılmaktadır. Organik membranlar; alümina, selüloz, selüloz esterler, selüloz nitrat, poliamid (PA), alifatik (naylon), polikarbonat, polyester, polipropilen, politetrafloroetilen (PTFE), polivinilklorür (PVC), poliakrilonitril (PAN), polivinil alkol (PVA), polisülfon (PS), polietersülfon (PES), selüloz asetat (CA) ve selüloztriasetat (CTA) (Kaleli, 2006).

Selüloz nitrat membran filtreler genellikle 0,0025- 8 µm gözenek çapına sahiptir ve bu filtreler eser analizlerde kullanılmakta olup, yeniden kullanılabilir özelliğindedir.

5-8 µm gözenek çaplı olanlar parçacık ölçüm yöntemlerinde, aerosol örnekleme, ön filtrasyon, viskoz ortamlardan hücrelerin ve mayaların ayrılmasında kullanılır. 0,6 µm ya da daha küçük gözenek çapına sahip olan selüloz nitrat membran filtreler, mikrobiyoloji çalışmalarında, sulu çözeltilerin filtrasyonunda, biyokimyasal çöktürme yöntemlerinde, virüslerin ayrılmasında ve moleküler biyoloji için ultra saf sıvıların üretilmesinde kullanılır. Bu filtreler %100 saf selüloz nitrattan üretilir. Hidrofilik özellik gösteren selüloz nitrat membran filtreler esnek yapıda olup, çeşitli ebatlarda üretilmektedir. Yuvarlak olan selüloz membran filtreler 0,1-0,5 µm çaplı parçacıkların ve hücrelerin de dahil olduğu bir çok laboratuvar çalışmasında kullanılmaktadır. Filtrasyon işleminden sonra tamamen filtre üzerinde biriken kalıntı, fiziksel geri kazanma ve mikroskopik inceleme için kolaylık sağlar (Çay Sungur, 2006).

Rejenere selüloz membran filtreler saf selülozdan üretildiğinden ve hidrofilik özelliklerinden dolayı mekaniksel açıdan çok dayanıklı oldukları gibi organik çözücülere karşı da oldukça dayanıklıdır. Hem sulu çözeltilerin hem de organik çözücülerin filtrasyonu için oldukça uygundur.

Selüloz asetat membran filtreler; düşük adsorpsiyon kapasitesine, yüksek akış oranlarına sahip olup termal olarak yaklaşık 180 °C'ye kadar dayanıklıdır. Bu filtreler özellikle basınçlı süzme işlemleri için uygundur. Sıcak gazların, alkollü ya da yağimsı sıvıların, serum ve protein çözeltilerinin süzme işlemlerinde kullanılır. Analitik çalışmalarda sıcak gazlardan ve motor yağlarından artan kalıntıların tayininde kullanılır.

Karışık ester membran filtreler; selüloz nitrat ve selüloz asetat karışımından oluştuğundan gözenek çapları genellikle 0,2-3 µm aralığındadır. Özellikle analitik ve mikrobiyolojik çalışmalarda kullanılır. Hidrofilik özellikte olan karışık ester membran filtreler yaklaşık 125 °C'ye kadar dayanıklıdır.

Politetrafloretillen (PTFE) membran filtreler; kolay tutunabilmesi için polyester desteğe sahiptir. Kimyasal olarak kararlı ve hidrofobik özellik gösteren PTFE membran filtreler farmakoloji ve biyoteknolojide kullanılan gazların filtrasyonunda, buhar ve sıcak gazların saflaştırılmasında, korozyif çözücülerin, derişik çözeltilerin, asit ve

bazların süzülmesinde, sularda bulunan organik çözücülerin ayrılmasında kullanılır ve 145 °C'ye kadar dayanıklıdır.

Polikarbonat membran filtrelerin gözenek çapı yaklaşık 0,4 µm'dir, özellikle sularda ve yağlarda bulunan adsorbe edilebilir organik halojenürlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

Poliamid membran filtreler, hidrofilik özelliktedir ve genel olarak organik çözücülere karşı mekanik olarak dayanıklıdır. Sulu çözeltilerin ve organik çözücülerin filtrasyonu için uygun olup genellikle farmakolojide kullanılır.

Anorganik membranlar, organik membranlara göre kimyasal ve termik olarak daha dayanıklıdır. Ana yapı maddelerine göre anorganik membranlar; seramik, cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir. Anorganik membranların en büyük dezavantajları organik malzemelere göre daha kolay kırılabilmesi ve pahalı olmalarıdır. Bu yüzden geniş kullanım alanına sahip değildirler (Çay Sungur, R., 2006).

3.1.2.Kimyasal yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun nedeni, atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerde kolayca tolere edilebilir olmasıdır.

3.1.2.1.Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde uygulama basitliği sebebiyle yaygın kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal oksidasyon sonucu boya moleküllerindeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyarmadde giderilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Kimyasal oksidasyon, genelde bir son arıtma olarak veya istenmeyen bileşiklerin azaltılarak daha sonraki arıtma işlemleri için kirlilik yükünün azaltılması için ön arıtma

olarak uygulanmaktadır ve rengin yanında ilave organik madde giderimini de sağlamaktadır. Kimyasal oksidasyonda ozon, klor veya hidrojen peroksit kullanılır (Gökkuş, 2006; Tünay, 1996)

3.1.2.2. Cucurbituril ile arıtım

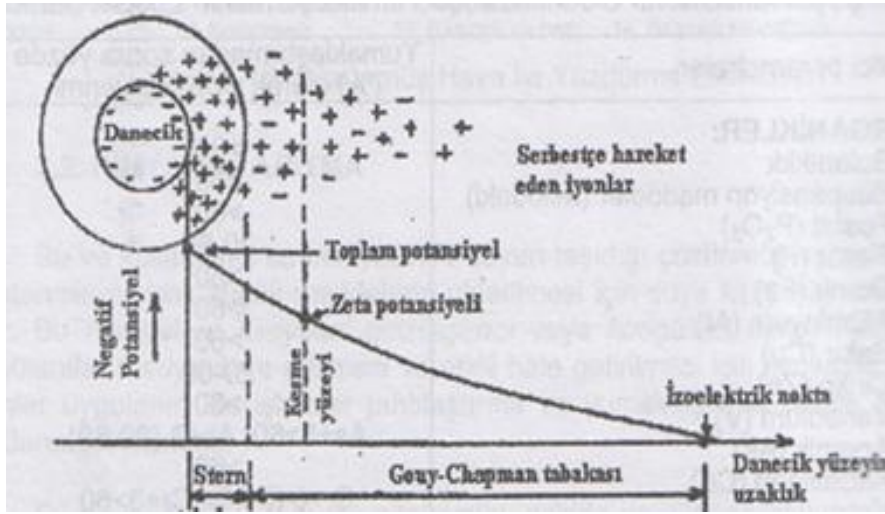
Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boya için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbituril'in aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir (Robinson et al., 2001).

3.1.2.3. Koagülasyon ve flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon; flok oluşturan kimyasal bir reaktifi, çökelemeyen katılarla birleştirmek ve yavaş çökelen askıda katıları hızlı çöktürmek için su ve atık suya bu kimyasal reaktifin ilavesini içeren bir süreçtir. Kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmeleri sağlanır. Sularda katı maddeler; çözünmüş halde bulunan maddeler (çapları 0,001 µm'den küçük), kolloidal maddeler (çapları 0,001 µm - 1µm arasında) ve askıda katı maddeler (çapları 1µm'den büyük) olarak bulunurlar (Şanlı, 2006).

Katı taneciklerin oluşturduğu kolloidlerin ortamdaki sıvı moleküllere karşı ilgili olması liyofilik, olmaması ise liyofobik olarak tanımlanmaktadır. Kullanılan sıvı ortam su ise hidrofilik ve hidrofobik olarak tanımlanır. Hidrofobik kolloidler sıvı ortama bir yakınlık göstermezler ve elektrolit ortamda kararsızdırlar. Bunlar kolayca koagüle olabilirler. Proteinler gibi hidrofilik kolloidler ise suya yakınlık gösterir. Absorbe olan su flokülasyonu geciktirir ve bu yüzden etkili bir koagülasyon için özel işlem gerektirir.

İyi bir çökelme için suya ilave edilen kimyasal maddenin en büyük yükte olması gerekmektedir. İyonik kuvvet yüksekse dağılma tabakası daha fazla sıkıştırılmış ve tanecikler birbirine daha fazla yaklaşmış demektir. Fakat düşük iyonik kuvvette aynı yüklü taneciklerin bir araya gelerek kimyasal arıtmaya temel teşkil eden yumak oluşumu oldukça zordur. Bu süreç Şekil 3.3.'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Sudaki bir parçacık ve zeta potansiyeli (http2).

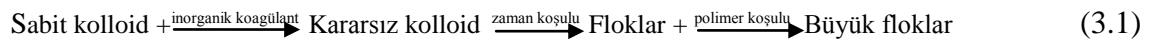
Su içerisindeki taneciklerin (-) yüklü olması durumunda suya ilave edilen (+) yüklü iyonlar sayesinde ve iyonik kuvvet de büyükse dağılma tabakası sıkışır ve böylece elektrik yüklü koloidal madde, etrafındaki elektrik yükü birlikte hareket etmeye başlar. Bu birlikte hareket eden tabakaya Stern tabakası denilmektedir. Bu sabit tabaka dışında yine aynı işaretli iyonların oluşturduğu bir tabaka bulunur (dağınık tabaka). İyonların sayıları tanecik yüzeyinden uzaklaştıkça azalır ve belli bir mesafede (+) yükler ile (-) yükler eşit duruma eşit duruma gelir. Eşit oldukları mesafeye izokinetik nokta, elektrik birimi cinsinden ise izoelektrik nokta denir. Bu noktada potansiyel sıfırdır. Atık su kolloidleri için zeta potansiyelinin büyüklüğü - 12 ile - 40 mV aralığında olup ortalama olarak ise -16 ile -22 mV aralığında değişim göstermektedir. Zeta potansiyeli hem koloidal maddedeki yükün bir ölçüsü hem de bu

yükün çözeltide etkili olduğu uzaklığın bir ölçüsüdür. İyonik kuvvet ne kadar yüksek ise zeta potansiyeli de o ölçüde azalır (http2).

Hidrofilik bir sistemde kolloidlerin itme kuvvetleri sadece zeta potansiyelinden değil aynı zamanda parçacığı çevreleyen su kütesinden de etkilenmektedir. Kolloid partiküllerin zeta potansiyeli ortamın pH'sının izoelektrik noktaya çekilmesiyle düşürülebilir. (Demirbaş, 2006).

Bir sıvı içerisindeki dispers katı tanelerinin bir araya getirilmesi (topaklanma, salkımlaşma veya floklaşma) ortama katılan yüksek molekül ağırlıklı (uzun hidrokarbon zincirli) organik polimerler veya polielektrolitlerin taneler arasında bir köprü oluşturmasıyla veya iyonik, anyonik, katyonik polimerlerin yük nötralizasyonu ile gerçekleştiriliyorsa buna flokülasyon denir (Ersoy, 2003).

Flokülasyon kendi kendine oluşan bir olaydır. Eğer kendi kendine oluşmuyorsa süspansiyona durgunluk verilmelidir. Süspansiyondaki bütün parçalar karşılıklı olarak birbirini çekerler. Bu kuvvetler doğal koagülasyona neden olmaları ile birlikte süspansiyonun dengesi itici kuvvetlerle sağlanır. Koagülasyon-flokülasyon süreci basit olarak aşağıdaki denklemde verilmiştir (Oğul, 2005).



Koagülasyondan sonra, flokların net yükü normal olarak sıfırdır. Pozitif ve negatif yüklüler eşittir. Bazı durumlarda floklar, koagülasyon şartlarına bağlı olarak çok az pozitif ya da çok az negatiftir. Flokülasyon, en iyi metal koagülant ve flokülant polimer kombinasyonuna, optimum derişim oranına ve optimum işlem şartlarına dayanmaktadır. Örneğin, az pozitif yüklü floklar, yüksek molekül ağırlığı ile birlikte anyonik polimerin etkili flokülasyon işlemi için uygundur (Zahrim et al.,2011).

Koagülantlar

Koagülasyonun sağlanması için, tanecik etrafındaki çift tabakanın sıkıştırılması, tanecik yüzeyindeki zeta potansiyelin azaltılması ve taneciklerin metal hidroksitler çökerken onlarla birlikte sürüklenmesinin sağlanması gerekir. Koagülant olarak kullanılan kimyasal madde;

- Suda kolay çözünme,
- Sudaki partikülleri en iyi şekilde çökeltebilecek kararlılıkta olma,
- Çökelen kısmın tekrar suda çözünmeme özelliği olma,
- Kolay ve ucuz temin edilebilme,
- Meydana gelen katı formların çevreye zarar vermeyecek türde olması

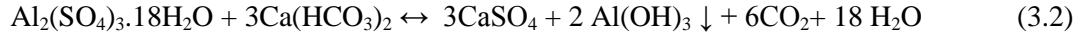
gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu süreçte en çok kullanılan koagülantlar Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kimyasal arıtmada kullanılan koagülant maddeler (http2)

Kimyasal Madde	Formülü	Rengi	Asit / Bazik Özelliği
Alüminyum Sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Beyaz (Katı form)	Asidik
Sodyum Alüminat	$NaAlO_2$	Beyaz	Bazik
Demir Klorür	$FeCl_3 \cdot 6 H_2O$	Kahverengi (katı veya sıvı form)	Asidik
Demir (3) Sülfat	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	Sarımsı kahverengi (katı form)	Asidik
Demir (2) sülfat	$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	Yeşil (katı form)	Asidik
Sönmüş Kireç	$Ca(OH)_2$	Beyaz	Bazik
Sönmemiş Kireç	CaO	Beyaz	Bazik

Alüminyum sülfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, atık arıtmada en çok kullanılan koagülanttır. Birçok araştırmacı, alüminyum tuzları ile koagülasyonda iyi bir renk ve bulanıklık gideriminin sağlandığını göstermişlerdir. Alüminyum sülfatın (alüm) suda koagülasyon yapabilmesi suyun alkalinitesiyle doğru orantılıdır. Alüm, kalsiyum ve

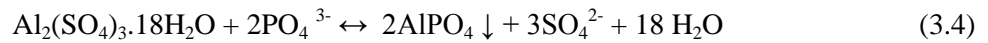
magnezyum bikarbonat alkalinitesi içeren bir suya ilave edildiğinde şu reaksiyon gerçekleşir:



$\text{Al}(\text{OH})_3$, atık su içindeki askıda maddeleri çöktüren jelatinimsi bir floktur. Atık suların arıtımında partikül giderimi, alüminyum tuzlarının yüksek OH/Al oranından olumlu etkilenir. Bu reaksiyon magnezyum bikarbonat için de tamamen aynıdır. Görüldüğü gibi, kullanılan alüm miktarına bağlı olarak yeterli miktarda alkalinitenin suda bulunması gerekir. Eğer suda yeterli miktarda alkalinite yoksa ortama kireç ilave edilmelidir. Alüminyum iyonları fosfor iyonlarıyla da reaksiyona girerek, alüminyum fosfat oluşturur ve çökelir.

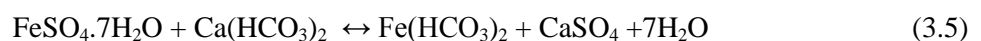


$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında, oluşacak reaksiyon şöyledir:

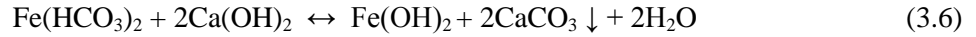


şeklinde olur. Reaksiyona göre 1g $\text{PO}_4\text{-P}$ için 10,8 g alüm gerekmektedir, ancak pratikte gereken miktar bundan yüksektir. Alümün etkili bir şekilde kullanılması için atık suyun pH değerinin 5,5 – 6,5 civarında olması gerekir ([http2](http://2)).

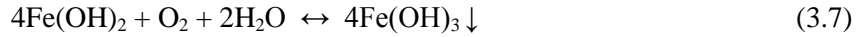
Demir(2)sülfat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, koagülant olarak genellikle tek başına kullanılmaz. Çünkü koagülasyonun gerçekleşmesi için kirecin ilave edilmesi gereklidir. Demir(2)sülfat yalnız kullanıldığında şu reaksiyon gerçekleşir:



$\text{Ca}(\text{OH})_2$ şeklinde kirecin ilavesiyle şu reaksiyon gerçekleşir.

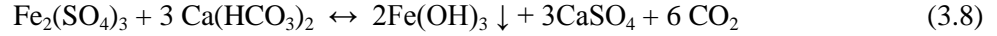


$\text{Fe}(\text{OH})_2$ atık sudaki oksijenle birleşerek demir(3)hidroksit'e oksitlenir. Çözünmeyen $\text{Fe}(\text{OH})_3$, alüm flokuna benzer şekilde iri ve jelatinimsi yapıdadır (http2).



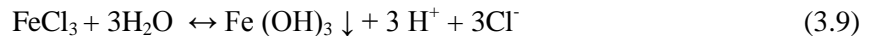
İyi bir floklaşmanın gerçekleşmesi için, 10 mg/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dozu için yaklaşık olarak 4 mg/L alkaliniteye, 4 mg/L kirece ve 0,29 mg/L oksijene ihtiyaç vardır. Bu sebeple demir(2)sülfatın endüstriyel atık suların arıtımında sıkça kullanımına rastlanmaz. Bunun yerine daha çok demir (3) sülfat veya demir (3) klorür kullanılır.

Demir(3)sülfatın, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, doğal bikarbonat alkalinitesi ile demir(3)hidroksite dönüşümü şu şekildedir:

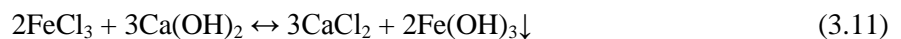


Reaksiyon sonucunda genellikle yoğun ve hızlı çökelen floklar oluşur. Eğer doğal alkalinite, reaksiyon için yeterli değilse kireç ilave edilebilir. Demir(3)sülfat için optimum pH aralığı 4–12 arasındadır. Bu aralıkta demir hidroksit oldukça stabil durumdadır.

Demir(3)klorür için reaksiyonlar şunlardır (http2):



Demir(3)klorür ile kirecin birlikte kullanılması halinde şu reaksiyon gerçekleşir:

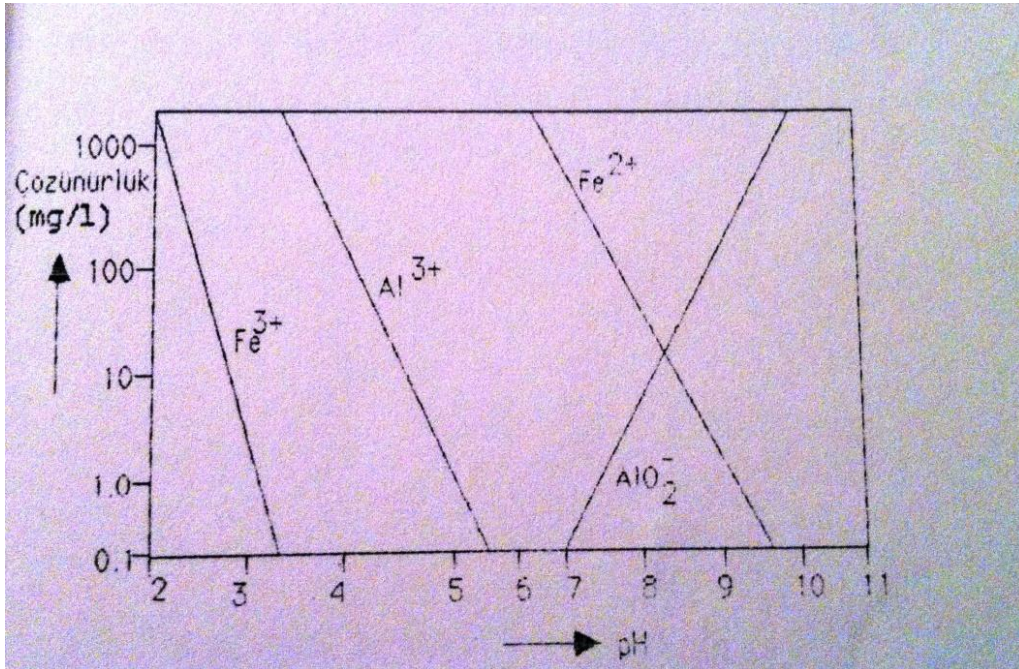


FeCl₃ ile fosfat arasındaki reaksiyon ise:



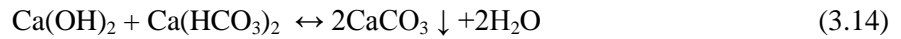
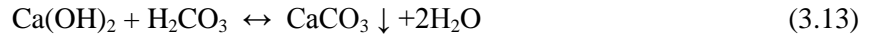
Reaksiyona göre 1 g PO₄-P'ü gidermek için 5,23 g FeCl₃ gerekir (http2).

Fe⁺³ ve Al⁺³ ile kimyasal arıtmada kabul edilen optimum pH 4-6,8 arasındadır. FeCl₃, ham atık suları direkt fiziko-kimyasal olarak arıtmak için kullanılacaksa, pH'nın 5,3 civarında tutulması daha uygun olacaktır. Fe⁺³ ve Al⁺³'den oluşan bileşiklerin çözünürlükleri ortamın pH'ına göre çok değişir. pH < 5 te Al(OH)₃ çözünür, pH > 7'de ise alüminatlar oluşur. Alüminyum hidroksitin bu amfoterik özelliği demir(3)hidroksitte görülmez. Bunlar için denge tepkimeleri ürünlerinin ortamın pH'ına göre çözünürlükleri Şekil 3.4'te gösterilmiştir (Uygan, 1989).



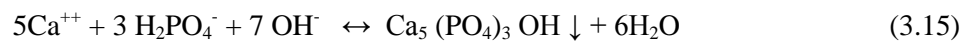
Şekil 3.4. Alüminyum ve demirin hidroksitlerinin çözünürlüklerinin pH'la değişimi.

Kireç atık suya ilave edildiğinde, yüksek pH'da pozitif yüklü $Mg(OH)_2$ ve $CaCO_3$ çökeleklerinin oluşmasına sebep olur. Kireç tek başına koagülant olarak kullanıldığında şu reaksiyonlar gerçekleşir (http2):



Kireç koagülant olarak kullanıldığında çöktürme çıkışında askıda katı madde ve oksijen ihtiyacında düşüş gözlenebilir. Yüksek sertlik ve alkalinite içeren atık sularda pH 9,5–10'da, orta sertlik ve alkalinite içeren atık sularda pH 10-11'de, düşük sertlik ve alkalinite içeren sularda pH 11-11,5'de oldukça iyi bir çıkış suyu elde edilebilir.

Kireç ile atık suların arıtımında oluşan $Mg(OH)_2$ 'nin miktarı ile TOK miktarı arasında güçlü bir ilişki vardır. Mg içeriği az olan atık sulara kireç ilave edildiğinde, yeterli miktarda $Mg(OH)_2$ oluşmaması sebebiyle atık sudaki kolloidler çöktürülemeyecek ve düşük çıkış kalitesi elde edilecektir. Kireç gerçek bir koagülant değildir ancak bikarbonat alkalinitesiyle birleşerek kalsiyum karbonat, ortofosfat ile birleşerek kalsiyum hidroksiapatit oluşturur. Magnezyum hidroksit yüksek pH seviyelerinde çöker. İyi ayırma için ortamda bir miktar jelimsi $Mg(OH)_2$ olması gerekir, ancak bu durumda oluşan çamurun susuzlaştırılması zorlaşır. Kireç çamuru genellikle sıkıştırılabilir, susuzlaştırılabilir ve tekrar kullanım için kalsiyum karbonatı kirece dönüştürmek üzere kalsinleştirilir. Kireç ile fosfatın çöktürülmesi ise şu reaksiyona göre gerçekleşebilir(http2):



Flokülanlar

Flokülasyonu hızlandırmak ve daha büyük floklar oluşturabilmek, alüminyum ve demir tuzlarının derişimlerini azaltmak ve sudaki organik maddelerden gelen rengi gidermek için flokülantlar kullanılmaktadır (http1).

Flokülanlar organik esaslı polimerler veya polielektrolitlerdir. En önemli özellikleri çok yüksek molekül ağırlığına sahip olmalarıdır (Molekül ağırlıkları 20.000.000 g/mol'a kadar çıkabilmektedir). Flokülantları en genel manada sentetik ve doğal flokülantlar olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Doğal flokülantlar bentonit, kireçtaşı, kaolin, magnezit, un, nişasta, reçine, deniz yosunu veya çeşitli bitki ve sebze tohumlarından elde edilen doğal organik maddelerdir. Sentetik flokülantlar poliakrilamid (PAA) ve onun türevleri, polivinil alkol(PVA), polietilen oksit(PEO) dir (Ersoy, 2003, Yeşilkaya vd., 1989).

Magnezit (magnezyum karbonat, $MgCO_3$) beyaz renklidir. Ateşe dayanıklı tuğla yapımında ve kimya sanayisinde ya da ilaç sanayisinde kullanılan magnezya (MgO) elde edilmesinde yararlanır. Atık su arıtımında yapılmış fazla çalışması yoktur.

Bentonit, alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül , tuf ve lavların kimyasal ayrışması ile veya bozulmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden oluşan ve ağırlıklı olarak koloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolayca şekil verilebilir açık bir kayadır. Koloidal özellik gösteren, plastisitesi yüksek olan bir kil çeşididir. Bilimsel olarak yumuşak, plastik, poroz, açık renkli özellikte ana mineral olarak simektik grubu minerallerdendir. Bentonit birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda, seramik, kağıt, ilaç, farmasotik ve kozmetik endüstrilerinde, boya ve mürekkep, sabun, temizleyici ve parlaticı bileşikler, lastik ve kauçuk üretimleri, radyoaktif atıkların arıtımı, tarım ve hayvancılıkta, su arıtımında, su tutma özelliğinden dolayı yangın söndürücülerde ve yapıştırmalarda kullanım alanları bulmaktadır. Suyun sertliğinin giderilmesinde, su geçirmez malzeme üretiminde, sıcak ve asidik arıtmalarda, inorganik ve organik molekül ya da iyonları adsorplama, floklaştırma, boya, emaye, ilaç

ve kimya endüstrisinin çeşitli kollarında, çimento ve sıvalarda, yol, kanal ve baraj yapımında çeşitli tür ve kalitelere bentonitler kullanılır. (Gökkuş, 2006).

Kaolin, alüminyum silikat grubuna ait bir kil minerali olup, ismi ilk keşfedildiği yer olan Çin'deki Kao-Lin adlı yerden gelmektedir. Bu nedenle literatürde "China Clay" olarak da adlandırılır. Kaolin sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özelliklere göre başta seramik ve kağıt olmak üzere boya, plastik, kauçuk, çimento, cam, camyünü, refrakter ve kozmetik, sanayinde farklı amaçlarla kullanılmaktadır.

Kireçtaşı, kimyasal bileşiminde %90 kalsiyum karbonat (CaCO_3) bulunan tortul kayalardır ve kalker adı da verilmektedir. Doğada bol miktarda bulunan kireçtaşı, karbonatlı tortul kayaç ve fosiller için kullanılan genel bir deyim olup, yapısında prensip olarak kalsiyum karbonat veya kalsiyum karbonat/magnezyum karbonat bileşikleri ($\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$) kombine halde bulunur. İnşaat sektöründe kullanımı yaygındır.

Pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar neticesinde oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli camsı volkanik bir kayadır. Bir başka deyişle, pomza çok poroz olan volkanik taş camıdır da denilebilir. Pomza özellikle atık sulardan fosfat gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Evsel atık sularda ve su filtrasyon işlemlerinde pomza filtrelerin kullanımı da yaygındır.

Kil, yumaklara bir çekirdek teşkil etmesi açısından önemlidir. Ayrıca bazı killer suya kötü koku ve tad veren maddeleri adsorbe ederler ve aynı zamanda yumakların ağırlığını artırarak çökelmelerini hızlandırırlar.

Aktif silika en çok kullanılan flokülantlardandır. Özellikle alümla birlikte kullanıldığında tutucu özelliğe sahip kısa zincirli polimerler meydana getirirler ve iyi çökebilen floklar oluşmasını sağlarlar (Demirbaş, 2006).

Zeolit, yapısındaki kanallar ve değişebilir katyonlar sayesinde iyon değiştirici, adsorban, flokülant ve az oranda katalizör olarak uygulama alanına sahiptir.

Bazlar ve asitlerin, suyun pH'sının flokülasyon verimi üzerindeki etkisi oldukça fazladır. Bu nedenle suyun pH'sının ayarlanmasında bazlar ve asitler flokülant olarak kullanılmaktadır. Baz olarak sönmüş kireç $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sönmemiş kireç CaO , sodyum hidroksit NaOH veya soda kullanılır. Asit olarak en çok sülfürik asit H_2SO_4 kullanılmakla beraber alümla beraber uygulandığında renk giderme işlemlerinde pH ayarlaması yapılırken yaygın olarak kullanılmaktadır (Demirbaş, 2006).

Polielektrolitler, koagülant olarak kullanılan metal tuzlarının etkisini artırmak amacıyla atık su arıtımında kullanılır. Polielektrolitler suda çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir ve çözünmeleri sonucu yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek değerlikli iyonlar veren gruplar içerirler. Karboksilik gibi suda çözüldüğünde negatif yüklü polimer iyonları veren polimerlere anyonik polimerler denir. Amino grupları içeren ve çözüldüğünde pozitif yüklü iyonlar verenlere ise katyonik polimerler denir. Bazı polimerler ise hem (-) hem de (+) yüklü iyonlar verebilmektedir. Bu tip polimerlere ise noniyonik polimerler denilmektedir. Polielektrolit, koagülantlarla birlikte kullanıldığında çabuk çökelen, büyük ve yoğun pıhtılar oluşturur. Sıkışmadan dolayı oluşacak çamur miktarı da daha duru ve hacimce daha azdır. Polielektrolit kullanılması ile birlikte koagülant miktarı da düşmektedir.

Sedipür, katı parçaların büyük, sabit pıhtılar olarak birleşmelerine neden olur. Bu da sedimentasyon oranını artırır ve bu da çamurun suyunun giderilmesini mümkün kılar. Bunun pek çok avantajı vardır; daha yüksek yükleme oranları mümkündür, çamur ve kalınlaşmış çamur kekleri daha fazla katı içerirler ve süzüntü ve arıtmalı akar temiz ve katıdan arındır. Sedipür türleri suda ya da organik ve inorganik maddelerin sulu solüsyonlarında kullanılabilir fakat organik çözücülerdeki askıda katıları koagüle etmek için tek başına kullanılamaz. Sedipür türlerinin her birinin kendine özgü üründen ürüne değişen özel uygulama alanı vardır. Yüksek molekül ağırlıklı sedipür türleri genelde, pıhtıların oldukça duru oldukları sedimentasyon ve koagülasyon ile su giderimi işlemlerinde kullanılırlar. Orta molekül ağırlıklı sedipür türleri filtrasyon için daha uygundur. Sedipür türleri kullanılmadan önce suyla seyreltilmelidir. Fiziksel olarak 3 tür sedipür vardır. Sedipür A; düşükten çok yüksek molekül ağırlığına sahip olabilen poliakrilamidin yerine kullanılan anyonik tür, sedipür N; orta ya da yüksek molekül

ağırlıklı poliakrilamid yerine kullanılan noniyonik tür ve sedipür C; çok düşükten çok yükseğe değişebilen molekül ağırlığına sahip poli-DADMAC, poliakrilamid, polietilenemin, poliamin yerine kullanılan katyonik türdür (http3).

3.1.3. Biyolojik Yöntemler

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

Literatürde biyolojik arıtma esnasında renk giderimi konusunda yapılmış çalışmalar mevcuttur. Biyolojik arıtmadaki sınırlı renk giderimi temel olarak yumaklaştırma ve aktif çamurdaki katı maddelere adsorbsiyon ile gerçekleşir (Gökkuş, 2006).

Genel olarak tekstil atık sularının arıtımında aktif çamur kullanılmakta olup, yakın bir zamana kadar tatmin edici boyutta çalışan bir biyolojik arıtma tesisi kurulamamış ve genel olarak aktif çamur sistemi uygulandığı için de arıtmadan çıkan sular her zaman renkli olmaktadır. Bu konuyla, ilgili pek çok araştırma olmasına rağmen özellikle tekstil atık sularının sürekli değişen bileşiminden dolayı bakteriyi canlı tutmak zorlaşmaktadır. Var olan sistemler pratik olmaktan çok uzak olup uygulamalarında sorunlarla karşılaşmaktadır (Gökkuş, 2006).

Biyolojik yöntemler hem maliyet hem de çevre açısından daha uygun arıtma teknikleri olarak karşımıza çıkmakta ancak boyaların kolay parçalanabilir olmamalarından dolayı arıtmadaki etkinlikleri düşük olmaktadır. Bu sebeple biyolojik arıtma uygun mikroorganizma türlerinin bulunması ve bunları kullanan yeni arıtım süreçlerinin araştırılması son yıllarda büyük önem kazanmıştır (Acuner, 2001).

3.1.3.1. Aerobik yöntemler

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

Azo 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. Boyarmaddelerin aerobik biyobozunmasını zorlaştıran diğer bir faktör ise molekül ağırlıklarının büyük olması nedeniyle biyolojik hücre zarlarından geçişlerin zor olmasıdır (Gökkuş, 2006).

Ancak bazı boyarmaddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur. Odunsu bitkilerde bulunan yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küflerin lignin, peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyarmaddeleri parçalayabildiği bilinmektedir. Ancak beyaz küflerin ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH 4,5–5) aktif olması ve atık sularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kocaer ve Alkan, 2002).

3.1.3.2. Anaerobik yöntemler

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler; karbonhidratlar, yağlar ve proteinler gibi organikleri düşük molekül ağırlıklı ana ürünlere

dönüştürebilirler. Bu fermantasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbondioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Boyarmaddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyarmaddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik süreçlerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtımın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağını indirgemektedir. Böylece anaerobik bağlanma sonucunda azo boyarmaddelerdeki renkten sorumlu azo bağını kırmakta ve renk giderimi sağlamaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır (Robinson et al., 2001).

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

3.1.3.3. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal biyokütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi “biyosorpsiyon” olarak ifade edilebilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyarmadde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmaların cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyarmadde içeren atık su çok zehirli olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Robinson et al., 2001).

4. LİTERATÜR TARAMASI

Guida ve ark.(2006) bir belediye atık suyunun arıtımında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı maddelerin giderim etkinliği üzerinde koagülasyon işlemi çalışmıştır. Bir seri jar test deneyi 1 dakika 100 rpm, 20 dakika 30 rpm ve çökelme için 30 dakikada yapılarak 4 ile 10 arasındaki pH değerinde ve oda sıcaklığında 150 mg/L ve 450 mg/L alüminyum dozları uygulanmıştır. Flokülasyon için anyonik polielektrolit kullanılmıştır. İstatistiksel analizler, atık suyun geldiği yer, pH ve uygulanan alüminyum doz sebebiyle KOİ ve askıda katı maddelerin giderimleri arasında farklı ilişki değerleri gösterilmiştir. Koagülasyon işleminin alüminyum derişimi ve pH değerine önemli derecede bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Khayet ve ark. (2011) istatistiksel deney tasarımı ve yanıt yüzey metodu, koagülasyon-flokülasyon işlemleri aracılığı ile yüksek derişimli çözeltilerden C.I.asit B210 boyanın giderimini optimize etmek için çalışmıştır. Alüminyum sülfat koagülant olarak kullanılmıştır. Giriş değişkenleri olarak sıcaklık, alüminyum sülfat derişimi ve çözeltilenin başlangıç pH'ı göz önüne alınmıştır. Elde edilen optimal noktada sıcaklık 40°C, 0,82 g/L $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonu ve pH 5,61 olmuştur. Optimal koşullar altında boya gideriminin maksimum değeri deneysel olarak doğrulanmıştır. Membran kirliliğini minimize etmek için koagülasyon-flokülasyon işleminin önemli bir ön arıtım olduğu sonucuna varılmıştır.

Papic ve ark. (2004) alüminyum klorid kullanarak C.I. Reaktif Kırmızı 45 ve C.I. Reaktif Yeşil 8'in koagülasyonunu incelemiştir. Koagülasyonda 2 saatlik sedimentasyon süresinden sonra yaklaşık %99 renk giderimi elde edebileceğini bulmuştur. 4 saat sedimentasyon süresinden sonra demir klorürün CI Reaktif Kırmızı 45'in ve Reaktif Yeşil 8'in yaklaşık %99 renk giderimi olduğu gözlenmiştir. Alüminyum koagülant için gerekli olan daha az sedimentasyon süresi çözeltilenin asidik doğası sebebiyledir ve Al^{3+} 'ün çözünürlüğü Fe^{3+} 'dan daha büyüktür.

Golob ve ark. (2005) reaktif ve asit boyaların karışımını içeren boyama atık sularının renk giderimini çalışmıştır. Alüminyum sülfat-katyonik polimer, neredeyse tamamıyla renk giderimi sağladığı için, en etkili koagülant olarak kaydedilmiştir. Toplam organik karbon (TOK), KOİ, BOİ ve anyonik sürfaktanlar gibi diğer parametreler azaltılmıştır. Sürfaktanlar gibi yardımcı kimyasallardaki azalma membran kirliliği azaltmak için önemli bulunmuştur.

Zahrim ve ark. (2010) C.I.asit siyah 210 boyanın koagülasyon/flokülasyon süreci kullanılarak yüksek derişimli çözeltilerden giderimini çalışmıştır. Birincil koagülant olarak alüminyum sülfat çalışılmış ve beş ticari polimer flokülant yardımcısı olarak kullanılmıştır. Beş ticari polimer renk gideriminde farklı şekilde davranmışlardır. Sonuçta, alüminyum sülfatın birincil koagülant olarak önemli olduğu ve çökeltme zamanının boya giderimi üzerinde önemli etkisi olduğu belirtilmiştir.

Heredia ve Martin (2008) düşük anyonik yük, daha küçük zincir ve boya moleküllerinde doğrusal olmayan bir yapının koagülasyonun etkinliğini azalttığını söylemiştir. Boyaların farklı yapıları, koagülantın optimum dozajının bir yapıdan diğerine farklılık göstermesine sebep olduğunu belirtmiştir.

Georgiou ve ark.(2003) demir(3)sülfat ve/veya kireç kullanılarak koagülasyon/flokülasyon aracılığıyla atık suyu renginin giderilmesini amaçlayan tekstil atık suyu arıtım işlemini çalışmıştır. Sadece kireç ile yapılan arıtım, tekstil atık suyundan %70-90 renk giderimi ve %50-60 KOİ indirgenmesinde etkili olduğunu, dahası kireç pH'sı 9.0 ± 0.5 aralığında sabit tutmak için kullanılarak; demir(3) sülfat ile yapılan arıtımının oldukça etkili olduğu (%80-90 renk giderimi %50 KOİ indirgenmesi) bulunmuştur. Artan dozlarda demir(3)sülfat kullanılırken kirecin uygulanması da çalışılmış ancak renk giderimi ve KOİ üzerinde önemli bir artış olmamıştır. Bununla birlikte çökeltile katıların yığın şeklinde olması sebebiyle oldukça maliyetli olduğu kanısına varılmıştır.

Gaydardzhiev ve ark. (2006) alüminyum sülfatın, C.I. Mavi Asit 113'ün gideriminde alüminyum klorür ya da demir klorürden daha iyi olduğunu bulmuştur.

Genel olarak, alüminyum temelli koagülantlar aracılığıyla boya önartımının iki temel mekanizması olduğu düşünülür: (a) presipitasyon mekanizması 6,5'ten daha az pH değerinde ve (b) adsorpsiyon mekanizması ya da koagülasyon daha yüksek pH'de baskındır. Asidik durumda koagülasyonun pek çok avantajı olduğu, flokların daha iyi yapısı olduğunu ve daha sabit olduklarını göstermiştir. Dahası, bazik başlangıç solüsyonunda, en yüksek renk giderimi yapmak için alum dozajı göreceli olarak asidik solüsyondan daha fazla olması gerektiği bulunmuştur.

Osterman ve ark. (2004) koagülasyon etkinliğinin boya molekülünün kromofor çeşidinden de etkilendiğini belirtmiştir. Polimer kullanarak reaktif boyaları ve asit boyaların koagülasyonunu incelemiş ve renk gideriminin şu sırayla arttığını gözlemlemiştir: azo > xanthene (asit boya için) ve ftalosiyanın > antrakinon (reaktif boya için). Alüminyum sülfat ya da polimer kullanarak, azo, xanthenes, antrakinon, triarilmetan ve metal karışımlar gibi farklı kromoforlar ile birlikte 12 asit boyası üzerinde çalışarak C.I Kırmızı Asit 52 (xanthenes) ve Mavi Asit 7 (triarilmetan) gibi amfoterik yüzey-tipi asit boyalarının koagülasyonunun zor olduğu sonucuna varmıştır. Demir klorid kullanılarak reaktif boyaların koagülasyonu sonrasında kalıntı azo boyasının (reaktif sarı) kalıntı antrakinondan daha az olduğu bulunmuştur.

Mohan ve ark. (1999) yeni çeşit boyaların ortaya çıkmasının araştırmacıları daha etkili ve daha ucuz koagülant bulmak konusunda motive ettiğini düşünmüştür. 4 saatlik sedimentasyon ve 50 mg/L 'lik başlangıç derişimunda C.I. Kırmızı Asit 88'in giderimi için çeşitli inorganik koagülantlar üzerinde çalışmıştır. Başlangıçta pH 8'de alüminyum sülfatın, derişimi fazla olmasına rağmen, demir klorid, manganez sülfat, manganez klorid ve baryum klorid ile karşılaştırıldığında en fazla renk gideren en etkili koagülant olduğu sonucuna varılmıştır.

Verma ve ark. (2012) kimyasal araçlar ile tekstil atık suyunun renk giderimi için pek çok seçenek araştırmıştır. Polialüminyum klorid (PACl), polialüminyum demir klorür (PAFCl), polidemir sülfat (PFS) ve polidemir klorür (PFCl) gibi bazı yeni pre-hidrolyze koagülantların daha etkili olduğu sonucuna varılmış ve renk giderimi için önerilmiştir. Yine de tekstil atık suyu için doğal koagülantların kullanımına vurgu

yapılmış ve çevreyle dost olması sebebiyle uygulanabilir bir alternatif olarak cesaretlendirilmiştir.

Wang ve ark. (2011) katyonik organik flokülant epikloridin-dimetilamin (EPI-DMA)'yı asit ve direkt boyaların giderimi için kullanmıştır. Çalışma, model boya için ve EPI- DMA'nın flokülasyon performansını araştırmayı ve sırasıyla jar test ve fotometrik dispersiyon analizi ile belirlenen flok agregasyon özelliklerine uyumu amaçlamıştır. Katyonik flokülant ve anyonik boya arasındaki etkileşimler spektra analiz ile araştırılmıştır. Sonuçlar EPI- DMA'nın etkili bir şekilde test edilen asit ve direkt boyanın rengini giderdiğini göstermiştir.

Choo ve ark. (2007) tekstil atık suyunun yeniden kullanımı için koagülasyon ve ultrafiltrasyon (UF) kombinasyonunu; demir tuzları, alüminyum tuzları, poliamin ve polialüminyum klorid (PACl) gibi koagüle kimyasalların farklı türlerini kullanarak araştırmıştır. Koagülantların türüne ve dozajına bakılmaksızın UF sistemi ile katı kolloidal tanecik giderimi başarılmış ancak membran kirliliği farklı bir yolla azaltılmıştır. Polimerik koagülant membran kirliliğini ağırlaştırmış oysaki inorganik koagülantlar her zaman kirliliği azaltmaya yardım etmişlerdir. Eğer UF tekstil atık suyu yeniden kullanımı için düşünülürse, polimerik koagülantların kullanılmasının en aza indirgenmesi gerekmektedir. Demir tuzları kontrollü kirlilik içinde alüminyumdan daha iyi olmasına rağmen, polimerize alüminyumun test edilen diğer koagülantlar arasında en iyisi olduğu bulunmuştur. Dikkate değer bir şekilde, koagülasyon kimyasının ve koagüle taneciklerin özelliklerinin membran kirliliği üzerinde büyük bir etkisi olduğu görülmüştür.

Zahrim ve ark. (2011) koagülasyon/flokülasyon işlemini suyun yeniden kullanılması ve kirliliğin en aza indirilmesi için nanofiltrasyon ön arıtımı olarak kullanmıştır. Bu teknikte koagülant çeşidinin (metal veya polimer) ve dozajının seçimi ve koagülasyonu geliştiren faktörler detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Flokülant yardımcıları olarak katyonik, anyonik ve doğal polimerlerin başarılı bir şekilde boya giderimi olduğu kaydedilmiştir. Metal koagülant, polimerin uygun türünün eklenmesi, optimum dozaj, karıştırma koşulları ve büyük oranda pH değerinde boya giderimini

arttırmış ve çamur üretimini azaltmıştır. Polimer kullanılarak boya giderimindeki en büyük zorluk, sedimentasyon süresi kadar polimer dozajının nasıl azaltılacağıdır. Az polimer tüketimiyle optimum boya giderimini başarma tekniklerinden biri metal koagülantlarla polimeri bağlamaktır. Katyonik polimerler ile alüminyum temelli koagülantlar uzun zamandır boya gideriminde kullanılmaktadır. Flokülant yardımcıları olarak polimerlerin eklenmesinin kullanılan metal koagülantın dozajını azaltmak için kullanıldığı ve sonuç olarak çamur üretimini azalttığı kaydedilmiştir.

Park ve Yoon (2009) koagülasyon – mikrofiltrasyon (MF) işlemini koagülant olarak farklı demir türleri ve doğal mineralleri kullanarak hümik asit (HA) giderimi için çalışmıştır. pH 3 ile pH 9 arasında, HA giderimi için 0,01 mM ile 1mM arasında farklı demir tuzlar eklendiğinde, HA giderim etkileri incelenmiştir. Demir (2) tuzları eklendiğinde HA giderimi optimum pH 4,5-6,3 arasında, sırasıyla demir (3) tuzlar eklendiğindeyse pH 3-4 ve 6-7 arasında olmuştur. HA ile koagüle edilmiş demir tuzlar üzerindeki doğal mineral partiküllerinin (örneğin; cam, bentonit ve zeolit) etkisi de aynı zamanda incelenmiştir. Sonuçlar, doğal mineralin sadece pH 5'in altında asidik şartlarda HA absorbe edebilmesine rağmen, demir tuzlara eklendiğinde, HA gideriminin dramatik olarak arttığını göstermiştir.

Kim ve ark. (2005) atık suyun yeniden kullanımı için membran filtrasyondaki koagülasyonun rolünü çalışmıştır. Bu amaçla, koagülasyon/ultrafiltrasyon (UF) membran sistemi kullanılarak çevredeki atık su arıtım fabrikasından elde edilen ikincil akarı arıtmak için kullanılmıştır. Çalışma koagülasyonun iki fenomeni: tanecik özelliklerinde değişim ve atık yükleme azaltımı ile membran filtrasyonu etkileyebileceği hipoteziyle devam etmiştir. Eğer kirlilik giderimi düşük bir alüminyum dozajında gözlenmiş olsa, koagülasyon tanecik özelliklerini değiştirerek membran performansını etkilemiştir çünkü atık azaltımı düşük dozda mümkün olmamıştır. Sonuçlar her iki fenomenin de önemli olduğunu göstermiştir. Koagülasyon, düşük alüminyum dozda tanecik özelliklerini değiştirerek membran performansını artırmıştır. Yüksek dozda hem tanecik özelliklerinde hem de atık yükleme azaltımı aracılığıyla gelişim sağlanmıştır. Pek çok özellik arasında tanecik boyutunun membran kirliliği için en önemli olduğu bulunmuştur.

Ünlü ve ark. (2009) kot tekstil sanayinin sebep olduğu indigo boyama durulama atık suyunun yeniden kullanılma olasılığını araştırmıştır. Koagülasyon ve filtrasyon işlemleri ön arıtım seçenekleri olarak seçilmiş ve boyama atık suyu örneklerine uygulanmıştır. Hem fizikokimyasal ön arıtım seçenekleri hem de nanofiltrasyon tekniği, tekstil sanayi için yeniden kullanım kriterini tatmin edecek atık su üretmek için uygun hale getirilmiştir. Sonuçlar, koagülant ihtiyacının fazla dozda olması sebebiyle etkili ve yeterli ön arıtım olmadığını göstermiştir. 0,45 µm gözenek boyutlu membran aracılığıyla mikrofiltrasyon (MF), boya da %64 giderim ve KOİ'de %29 indirgenme ile 2493 Pt-Co boya değerine ve 892 mg/L KOİ geçirgenlik değerine sebep olmuştur. Dahası, MF'den sonra uygulanan ultrafiltrasyona (UF) ek olarak, 960 Pt-Co boya değeri ve 856 mg/L KOİ'ye yol açan %62 boya giderimi ve %4 KOİ indirgenmesini ortaya çıkarmıştır. Bu yüzden, MF ve UF'nin ve sadece MF'nin ön arıtım alternatifi olarak sıralı uygulanmasının nanofiltrasyon (NF) uygulanmasında öncelikli olduğu bulunmuştur. NF uzmanları, 15 Pt-Co boya ve 20 mg/L KOİ'ye yol açan %99 boya giderimi ve %97 KOİ indirgenmesi sağlayan ön arıtmalı atık suyu kullanarak çalışmalarını yürütmüş ve sonuç olarak MF ve NF'in sıralı uygulamasının çalışılan tekstil sanayinin boyama atık suyunun yeniden kullanımı için optimum ön arıtım şeması olduğu ve yeniden kullanım kriterinin sağlanmış olduğunu düşünmüştür.

Curko ve ark.(2011) $FeCl_3$ ile yapılan koagülasyonda arsenik (As) giderimini araştırmıştır. Koagülantın adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş ve devam eden arsenik giderimi, membran kirlilik oranı üzerine özellikle vurgu yapılarak gerçekleştirilmiştir. Suyu daldırılmış membranla reaktörde devam eden deney süresince, musluk suyu 100 µg/L As ile depolanmış ve 5,16 mg/L Fe ile arıtılmıştır. Deney süresince, arıtılmış sudaki As derişimi her zaman 10 µg/L'nin altında olmuştur. Reaktördeki askıda katı 8,85 g/L'ye ulaştığında, kek rezistansının toplam rezistansa katkısı düşük olup ve deney sonucunda %15'e ulaşırken, membran kirliliği daha çok membran yüzeyindeki çökeltinin oranı sebebiyle ve toplam dirence %50 katkı sağlayan membran gözeneklerindeki çökelti sebebiyle oluşmuştur. Membranın başlangıçtaki geçirgenliği oksalik asit ile kimyasal temizleme yapılarak yenilenmiştir. İncelenen işlem içme suyundan As gideriminde iyi bir etkililik ve stabilite göstermiştir.

Dölgem ve Hasçakır (2008), kil minerallerinin atık su arıtımında kullanılabilirliğini araştırmıştır. Evsel ve endüstriyel atık su örnekleri ile yürütülen deneysel çalışmalarda rafine dolgu tipi kaolinit (hidrate alüminyum silikat) kullanılarak kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında kaolinit koagülant ve flokülant olarak ayrı ayrı deneyerek optimum dozları belirlenmiş ve yaygın olarak kullanılan alümin, kireç, demir(3)klorür gibi kimyasallar ile arıtma verimi esas alınarak karşılaştırılmıştır. Organik madde giderimi KOİ parametresine göre belirlenmiştir. Sonuçlar, kaolinitin flokülant yardımcısı olarak kullanılması halinde genelde daha yüksek arıtma verimi elde edilebileceğini ortaya koymuştur. Evsel atık su ile yapılan denemelerde koagülant olarak alümin, flokülant yardımcısı olarak kaolinit kullanılması durumunda %82 organik madde, %70 askıda katı madde ve %23 yağ-gres giderimi gerçekleşmiştir. Atık suyun bulanıklığı tamamen giderilmiş, önemli pH değişimi olmamıştır. Endüstriyel atık su ile yapılan denemelerde koagülant olarak demir(3)klorür, flokülant yardımcısı olarak kaolinit kullanılması halinde en yüksek verime ulaşılmıştır. Bu koşullarda %99 organik madde, %83 askıda katı madde ve %85 yağ-gres giderimi gerçekleşmiştir. Endüstriyel atık su denemelerinde kaolinit koagülant olarak da etkili bulunmuş, %96 KOİ indirgenmesi sağlanmıştır.

Papic ve ark. (2004) Al koagülasyonu/aktif karbon adsorpsiyon metodunu kullanarak atık sudan reaktif boyaların, C.I. Reaktif Kırmızı 45 ve C.I. Reaktif Yeşil 8 giderimini araştırmıştır. Adsorpsiyonun takip ettiği temel arıtım işlemi olarak koagülasyon, kimyasal oksijen ihtiyacında (KOİ) toplam organik karbondaki (TOK) ve emilebilir organik halojenürde %90 kadar önemli bir giderimle atık sudaki her iki boyada da toplam giderim başarılmıştır. Boya gideriminin yüksek yüzdesinin yanı sıra, kombine arıtım işlemi, koagülant tasarrufu, çamur oluşumunun minimum seviyesi ve aynı zamanda kimyasallar ve ekipman için yüksek maliyet gerektirmediğinden süreç olarak önerilmiştir.

Raghu ve Basha (2007) bir tekstil atık suyunda iyon değişimini takiben kimyasal ya da elektrokimyasal koagülasyon arıtım işleminin kullanımını incelemiştir. Boya akarı, polimerik koagülant (katyonik boya- onarıcı madde) ya da elektrokimyasal

koagülasyon (demir ve alüminyum elektrot) işlemi kullanılarak, farklı yoğunluklarda ve pH etkisi gibi farklı şartlar altında arıtılmıştır. KOİ indirgenmesi, renk giderimi ve güç tüketiminin etkisi her bir işlem için çalışılmıştır. İyon değişimi, renk, KOİ, Fe derişimi, iletkenlik, alkalinite giderimi ve toplam çözünmüş katıların (TÇK) giderimini artırmak için kullanılırken kimyasal ya da elektrokimyasal arıtım, öncelikle atık suyundan renk giderimi ve KOİ indirgenmesini amaçlamıştır. Kimyasal koagülasyon sonuçlarından, 300 mg/L için maksimum KOİ indirgenmesi yaklaşık olarak %81,3 elde edilmiş, halbuki elektrokimyasal koagülasyon işleminde maksimum KOİ indirgenmesi %92,31 olmuştur. Bu çalışma boyunca sürdürülen tüm deney sonuçları iyon değişim metotlarının takip ettiği kimyasal ya da elektrokimyasal arıtımların, arıtımlı atık su akarının kalitesini, tekstil atık suyunun yeniden kullanım standardına çıkarmakta etkili ve başarılı olduğunu göstermiştir.

El-Gohary ve Tawfik (2009) yaptıkları çalışmada seri bio reaktör (SBR) işlemini izleyen koagülasyon/flokülasyonla yapılan atık suyun renk giderimi ve KOİ indirgenmesini amaçlayan dispers ve reaktif boyalı atık su arıtım işlemlerinin sonuçlarını özetlemiştir. Kireç [$MgCl_2/CaO$] yardımıyla magnezyum kloridin renk giderim etkisi, alüminyum [$Al_2(SO_4)_3$] ve kireçle [CaO] karşılaştırılmıştır. Deney sonucu tek başına kireç ile (600 mg/L) ile pH 11,7 değerindeki arıtımın oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Renk giderimi %100'e ulaşmış ve KOİ % 50'ye kadar indirgenmiştir. pH 11 değerinde kireç yardımıyla magnezyum klorid ile yapılan arıtım rengi tamamıyla gidermiş ve KOİ değerini %40'a kadar indirgemiştir. Bununla birlikte, kireç ya da kireç ile magnezyum klorid kombinasyonu yüksek miktarda çamur üretmiştir (kireç için $1,84 \text{ kg/m}^3$; kireç ile $MgCl_2$ için $1,71 \text{ kg/m}^3$). pH ayarlaması yapılmadan 200 mg/L alüminyum kullanımı %78,9 oranında renk gidermiştir. Alüminyumun etkisini artırmak için, sytek katyonik polimer, koagülant yardımcısı olarak kullanılmıştır. Bu renk giderimini önemli bir şekilde %78,9'dan %94'e kadar çıkarmış ve KOİ indirgenmesi yaklaşık olarak %44 olmuştur.

Kumar ve ark. (2008) pamuk tekstilinden alınan boya atık suyunun KOİ indirgenmesi ve renk giderimini, koagülasyon eşliğinde ve koagülasyon yapılmaksızın katalitik termal arıtım (termoliz) kullanarak araştırmıştır. Homojen bakır sülfat

katalizör ile birlikte yapılan termolizle kullanılan diğer (FeCl_3 , FeSO_4 , CuO , ZnO ve PAC) katalizörler ile karşılaştırıldığında en etkili olduğu sonucuna varılmıştır. KOİ indirgenmesi ve boya atık suyu renginin maksimum gideriminin sırasıyla %66,85 ve %71,4 olduğu pH 8 değerinde 5 kg/m^3 katalizör miktarı incelenmiştir. Ticari alüminyumun 5 kg/m^3 koagülant dozunda ve pH 4 değerinde %58,57 KOİ indirgenmesi ve %74 renk giderimiyle sonuçlanan koagülasyon testleri boyunca test edilen çeşitli koagülantlar arasında (alüminyum potasyum sülfat, PAC, FeCl_3 ve FeSO_4) en etkili olduğu bulunmuştur. Aynı şartlar altında termolizle yapılan arıtmadan sonra elde edilen temiz sıvı (supernatant) 2 kg/m^3 koagülant dozunda ve pH 4 değerinde %89,91 KOİ indirgenmesi ve %94,4 renk giderimi ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte koagülasyonun takip ettiği termoliz uygulaması, daha az koagülant dozunda (2 kg/m^3) yaklaşık olarak %90 KOİ indirgenmesi ve %95 renk giderimi ile en etkili metot olduğu düşünülmüştür.

5.DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Atık Su Alınan Tekstil Firmasının Özellikleri

Atık su örnekleri alınan tesis, ismini gizli tutmakla birlikte Bursa Organize Sanayi Bölgesi adresinde bulunmaktadır. İşletme kumaş boyama, apre ve emprime (baskı) işlemi konularında faaliyet göstermekte olup, mensucat boyama kapasitesi 480000 kg/yıl, mensucat emprime kapasitesi 1.186.560 kg/yıl şeklindedir.

Tesiste kuruluşundan bu yana jet boya makinalarında haşıl sökme-ağartma ve düz boya işlemleri ile baskı makinalarında kumaş emprime işlemleri ve üretilen kumaşı kurutmak ve özellik kazandırmak amacıyla ramözlerde apre işlemleri gerçekleştirilmektedir. Tesiste, müşteri isteği doğrultusunda polyester ve pamuklu kumaşlar üzerinde çalışıldığında ağartma, ön yıkama ve haşıl sökme işlemleri de gerçekleştirilmektedir. Tesisin üretim şeması Ek Açıklamalar Şekil B.1’de verilmiştir.

Üretimde dispers boya ve reaktif boya kullanılmaktadır. Reaktif boya çeşidi olarak; reaktoset yellow p3r, reaktoset orange p2r, reaktoset n.blue p3r kullanılmaktadır. Dispers boya çeşidi olarak da; parenil red bls, parenil black p, setalan red 2 bls, setalan n.blue sgl kullanılmaktadır. Reaktif boyama işlemi, sadece selülozik karakterdeki kumaşların boyanmasında kullanılır. Boyama işlemi için kumaş reaktif boya, tuz ve soda ilavesinden belli bir süre sonra 60 °C’ ye ulaşıncaya 45-50 dakika kadar makinelerde boyalı su içinde bekletilir, daha sonra sular değiştirilip durulanır. Dispers boyama işlemi polyester kumaşlar için kullanılır. 25-30 °C’ de suda asit ve dispergator bulunurken, boya da verildikten sonra, makinelerin sıcaklığı 130 °C’ ye çıkarılır ve bu sıcaklıkta 45-60 dakika sabit sıcaklıkta boyanır. Bu süreden sonra makineler 80 °C’ ye düşürülür. Kumaşlar durulanır.

Tesiste evsel ve endüstriyel nitelikli atık su oluşmaktadır. Tesise ait arıtma tesisi bulunmamakta olup BTOS Bursa Organize Sanayi Bölgesi ortak atık su arıtma tesisine kanalizasyon izin belge kapsamında iletilmektedir. Tesise ait atık su miktarı 10100

m³/gün' dür. Tesisten alınan atık su örnekleri üretim çıkışından alınan endüstriyel atık su niteliğindedir.

5.2. Materyal ve Yöntem

Deneylerde bu tekstil fabrikasından farklı tarihlerde iki farklı reaktif boyalı üretim sonucu oluşan gerçek atık su kullanılmıştır. Atık sular +4°C'de saklanmıştır. Atık suların bazı özellikleri Çizelge 5.1. 'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan atıksuların bazı özellikleri

Özellik	Örnek 1 (07.12.2011)	Örnek 2 (19.01.2012)
pH	9,68	8,70
İletkenlik (ms/cm)	1,117	2,910
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	600	520
Askıda Katı Madde(mg/L)	2,99	1,94
Renk (Pt-Co)	1450	830
KOI (mg/L)	1409,7	974,8



a) Örnek 1

b) Örnek 2

Şekil 5.1. Atık su örnekleri a) Örnek 1 b) Örnek 2

Koagülant olarak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ seçilmiştir. Örnek 1'e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Merck) ve Örnek 2'ye $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Merck) uygulanmıştır. Uygulanan koagülant dozları Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Uygulanan koagülant türü ve dozu

Koagülant türü	Uygulanan doz (g/L)					
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,5	1	1,248	2	4
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,18	0,24	0,36	0,5	1	1,248

Daha iyi renk giderimi ve KOİ indirgenmesi elde edebilmek için yavaş karıştırma sırasında eklenen magnezit, bentonit, pomza, kireçtaşı, kaolin ve BASF firmasından alınan sedipür flokülant olarak kullanılmıştır. Sedipür çözelti şeklinde uygulanmıştır. Uygulanan flokülant dozları Çizelge 5.3. ve 5.4 'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile birlikte uygulanan flokülant türü ve dozu

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile birlikte uygulanan flokülant türü	Uygulanan flokülant dozu					
	Magnezit (g/L)	0,004	0,020	0,04	0,08	0,2
Kireçtaşı (g/L)	0,004	0,020	0,04	0,08	0,2	0,25
Kaolin (g/L)	0,004	0,020	0,04	0,08	0,2	0,25
Sedipür (mL/L)	2,5	5	10	15	20	
(g/L)	0,0025	0,005	0,01	0,015	0,02	

Çizelge 5.4. Fe₂(SO₄)₃ ile birlikte uygulanan flokülant türü ve dozu

Fe ₂ (SO ₄) ₃ ile birlikte uygulanan flokülant türü	Uygulanan flokülant dozu					
	Kireçtaşı (g/L)	0,004	0,02	0,04	0,08	0,2
Pomza (g/L)	0,004	0,02	0,04	0,08	0,2	0,25
Bentonit (g/L)	0,004	0,02	0,04	0,08	0,2	0,25
Magnezit (g/L)	0,004	0,02	0,04	0,08	0,2	0,25
Sedipür (mL/L)	2,5	5	10	15	20	40
(g/L)	0,0025	0,005	0,01	0,015	0,02	0,04

Başlangıç pH değişiminin koagülasyona etkisi de çalışılmış ve başlangıç pH'sının değiştirildiği çalışmalarda 1 M H₂SO₄ ve 1 M NaOH kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır.

Koagülasyon sürecinde 4 adet 'Heidolph MR 3001 K' magnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Magnetik karıştırıcıda 2 dk 120 rpm'de hızlı karıştırma, 30 dk 30 rpm'de yavaş karıştırma yapılmış ardından numuneler 60 dk çökmeye bırakılmıştır. Koagülant hızlı karıştırma sırasında ve flokülantlar ise yavaş karıştırma sırasında ilave edilmiştir. Numune membranda tıkanıklığa sebep olmaması için öncelikle 5B süzme kağıdından süzildükten sonra membran filtreden geçirilmiştir. Süzüntünün rengi ölçülmüştür. En iyi renk giderimi sağlayan koagülant dozundaki süzüntünün iletkenlik, alkalinite, KOİ değerleri ölçülmüştür.

5.3. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde 4 adet 'Heidolph MR 3001 K' magnetik karıştırıcı hızlı ve yavaş karıştırma sürecinde kullanılmıştır.

pH ölçümleri 'Thermo Orion 3 Stor portatif pH meter' ile yapılmıştır.

Numuneler koagülasyon-flokülasyon sonrasında membran filtrasyon işlemi uygulanmadan önce 5B süzme kağıdından geçirilmiştir.

Membran filtrasyon düzeneği 'Isolab' marka olup 'Sartorius' marka 0.45 µm 47 mm çapında selüloz nitrat membran kullanılmıştır.

Membran filtrasyon düzeneğine 'KNF' marka 'N840.1.2.FT18' model vakum pompası bağlanmıştır.

Renk tayini 'Hach DR2000 UV Spectrometer (Pt-Co)' ile 455 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

İletkenlik değeri 'CMD 630 Digital Conductivity meter' ile ölçölmüştür.

Alkalinite için, fenol ftalein ve metil oranj indikatörleri ve 0,1 N H₂SO₄ kullanılmıştır (Standart Methods).

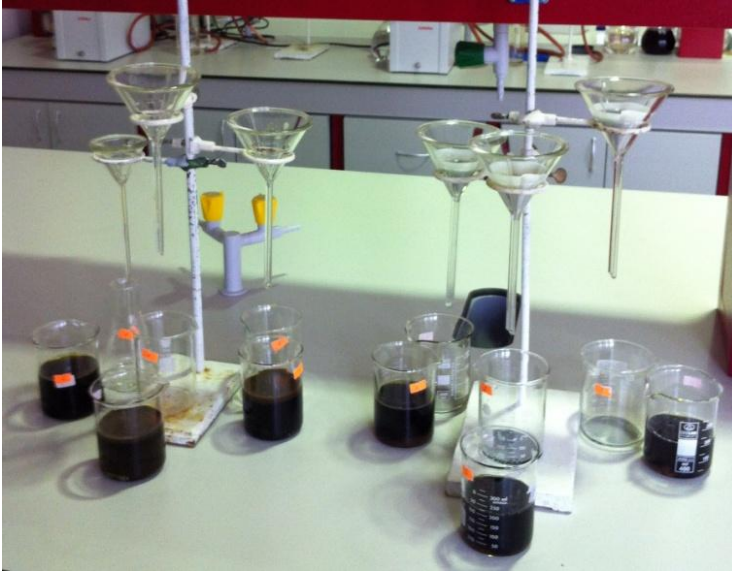
Askıda Katı Madde (AKM) tayini Standart Methods' a göre yapılmıştır.

KOİ analizleri 'Thermo Aquamate Spektrofotometer' ile yapılmış ve bu spektrofotometre için 25-1500 mg/L ölçüm aralığında, dalga boyu 605 nm olan KOİ hücre test kiti kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan düzenekler şekil 5.2. – 4. aralığında gösterilmiştir.



şekil 5.2. Deneylerde kullanılan magnetik karıştırıcılar.



Şekil 5.3. Deneylerde kullanılan süzme düzeneği.



Şekil 5.4. Deneylerde kullanılan membran filtrasyon düzeneği.

6. DENEYSEL BULGULAR

Yapılan çalışmada gerçek tekstil atık suyunun arıtımında koagülasyon/flokülasyon ve membran filtrasyon süreçleri birlikte kullanılmıştır. Başlangıç pH'sı, koagülant türü, koagülant dozu, flokülant türü ve dozunun arıtım verimine etkileri incelenmiştir. İletkenlik ve alkalinite değişimleri de gözlenmiştir. Deneylerde KOİ indirgenmesi, renk giderimi, indirgenme ve giderim yüzdeleri analiz edilerek değerlendirilmiştir.

6.1. Al₂(SO₄)₃ ile Yapılan Çalışmalar

Atık su örneklerinden Örnek 1' e koagülant olarak Al₂(SO₄)₃ uygulanmıştır. Asidik ve bazik çeşitli başlangıç pH değerleri ve farklı koagülant dozları aynı anda çalışılarak en yüksek renk giderimini sağlayan başlangıç pH değeri ve koagülant dozu bulunmuştur. Bu pH değeri ve koagülant dozunda flokülant türü ve dozu da çalışılarak farklı flokülantların ve dozlarının giderim verimine etkileri incelenmiştir. Flokülant olarak magnezit, kireçtaşı, kaolin ve sedipür uygulanmıştır. Deney süresinde her başlangıç pH değerinde uygulanan en yüksek koagülant dozunun olduğu numunenin membran filtrasyon öncesi ve sonrası renk ölçümü yapılarak membran filtrasyon işleminin renk giderimine olan etkisi de incelenmiştir (Örneğin Çizelge 6.1.a'da Membran Filtrasyon öncesi renk giderimi %23,44 iken Membran Filtrasyon sonrası renk giderimi %32,41'e yükselmiştir). Flokülant eklenmesinden sonra da en iyi renk giderim dozundaki numunenin yine membran filtrasyon işlemi öncesi ve sonrası renk ölçümü yapılarak membran filtrenin renk gideriminde olan etkinliği incelenmiştir (Örneğin Çizelge 6.3.a'da magnezit ile Membran Filtrasyon öncesi renk giderimi %71,03 iken Membran Filtrasyon sonrası renk giderimi %80'e yükselmiştir). Deney sonuçları Çizelge 6.1 - 4 aralığında verilmiş ve Şekil 6.1 - 8 aralığında gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Koagülasyonda $Al_2(SO_4)_3$ koagülant dozunun renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a) pH 4 b) pH 5 c) pH 6

(a)

pH	$Al_2(SO_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
4	0,5	880	39,31	390,2	3,92	40
4	1	950	34,48			
4	1,248	920	36,55			
4	2	920	36,55			
4	4	970	33,10			
4	8	980	32,41			
4	8	MFÖ:1110	23,44			

MFÖ: Membran filtrasyon öncesi

(b)

pH	$Al_2(SO_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)			
5	0,5	890	38,62						
5	1	880	39,31						
5	1,248	720	50,34				420	4,01	40
5	2	970	33,10						
5	4	980	32,41						
5	8	880	39,31						
5	8	MFÖ:1140	21,37						

MFÖ: Membran filtrasyon öncesi

(c)

pH	$Al_2(SO_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	0,5	290	80,00	395,8	3,42	80
6	1	370	74,48			
6	1,248	430	70,34			
6	2	570	60,68			
6	4	740	48,96			
6	8	870	40,00			
6	8	MFÖ:930	35,86			

MFÖ: Membran filtrasyon öncesi

Çizelge 6.2. Koagülasyonda $Al_2(SO_4)_3$ koagülant dozunun renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a)pH 7 b)pH 9,68 c)pH 11

(a)

pH	$Al_2(SO_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
7	0,5	930	35,86	413	3,57	40
7	1	790	45,51			
7	1,248	630	56,55			
7	2	510	64,82			
7	4	690	52,41			
7	8	800	44,82			
		MFÖ:920	36,55			

MFÖ: Membran filtrasyon öncesi

(b)

pH	$Al_2(SO_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
9,68	0,5	1060	26,89	540	2,38	60
9,68	1	830	42,75			
9,68	1,248	770	46,89			
9,68	2	545	62,41			
9,68	4	720	50,34			
9,68	8	780	46,20			
		MFÖ:940	35,17			

MFÖ: Membran filtrasyon öncesi

(c)

pH	$Al_2(SO_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
11	0,5	1130	22,06	549,3	4,14	60
11	1	1170	19,31			
11	1,248	1130	22,06			
11	2	1210	16,55			
11	4	770	46,89			
11	8	810	44,13			
		MFÖ:1110	23,44			

MFÖ: Membran filtrasyon öncesi

Çizelge 6.3. Flokülantların renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi
a) magnezit b) kireçtaşı c) kaolin (pH 6 da 0,5 g/L $Al_2(SO_4)_3$)

(a)

İlk pH	Son pH	Magnezit dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	7,14	0,004	310	78,62			
6	7,17	0,02	290 MFÖ:420	80,00 71,03	273	3,04	60
6	6,77	0,04	350	75,86			
6	7,31	0,08	350	75,86			
6	7,34	0,2	350	75,86			
6	7,10	0,25	380	73,79			

MFÖ: Membran filtrasyon öncesi

(b)

İlk pH	Son pH	Kireçtaşı dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	6,41	0,004	170	88,27			
6	6,43	0,02	160 MFÖ:460	88,96 68,27	262	3,04	60
6	6,43	0,04	170	88,27			
6	6,41	0,08	240	83,45			
6	6,62	0,2	250	82,75			
6	6,91	0,25	310	78,62			

MFÖ: Membran filtrasyon öncesi

(c)

İlk pH	Son pH	Kaolin dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	6,92	0,004	350	75,86			
6	6,60	0,02	350	75,86			
6	7,24	0,04	360	75,17			
6	7,24	0,08	310 MFÖ:410	78,62 71,72	284,2	2,81	60
6	6,92	0,2	320	77,93			
6	7,51	0,25	330	77,24			

MFÖ: Membran filtrasyon öncesi

Çizelge 6.3. Flokülantların renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi (devam ediyor)
d) sedipür (pH 6 da 0,5 g/L $Al_2(SO_4)_3$)

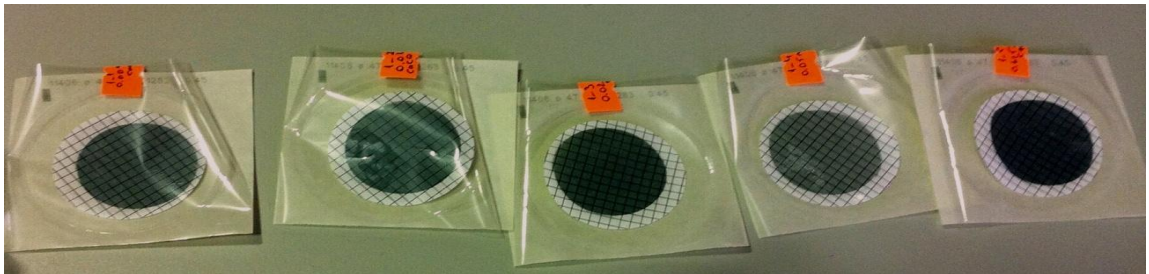
(d)

İlk pH	Son pH	Sedipür dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	7,42	0,0025	510	64,82			
6	7,43	0,005	510	64,82			
6	7,68	0,01	580	60,00			
6	7,88	0,015	460 MFÖ:540	68,27 62,75	305,1	3,28	60
6	7,70	0,02	500	65,51			

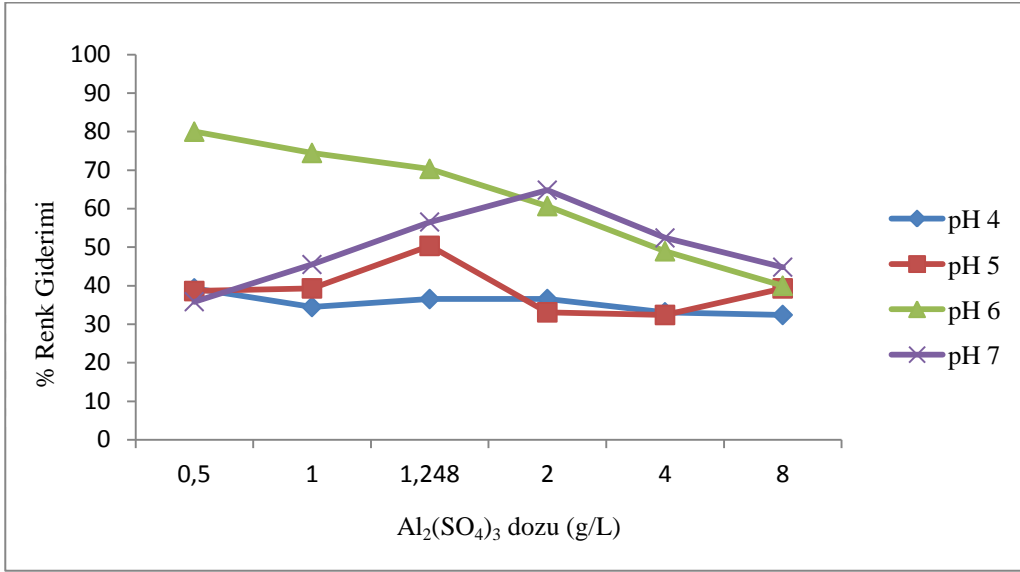
MFÖ: Membran filtrasyon öncesi



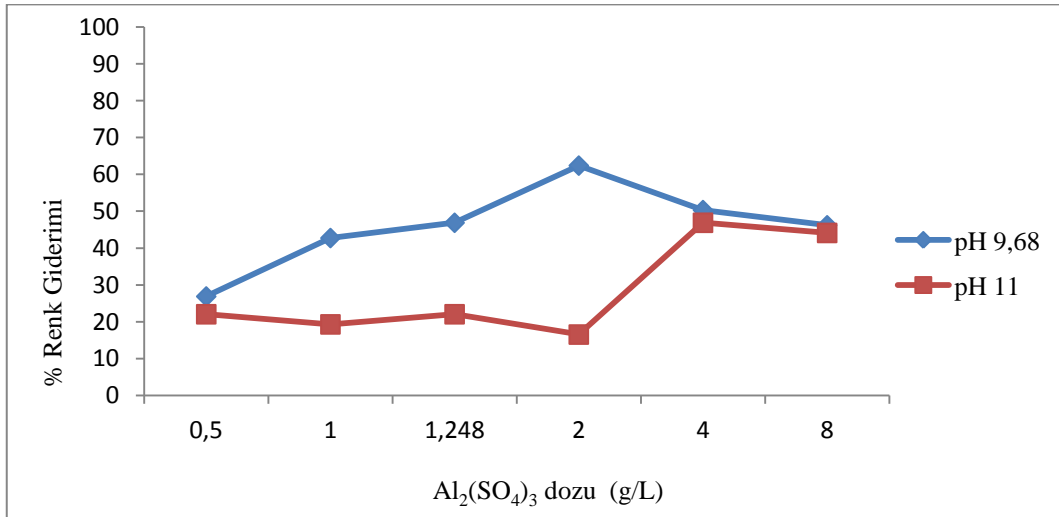
Şekil 6.1. Örnek 1'in pH 9,68'de arıtım işlemleri sonrası görüntüsü.



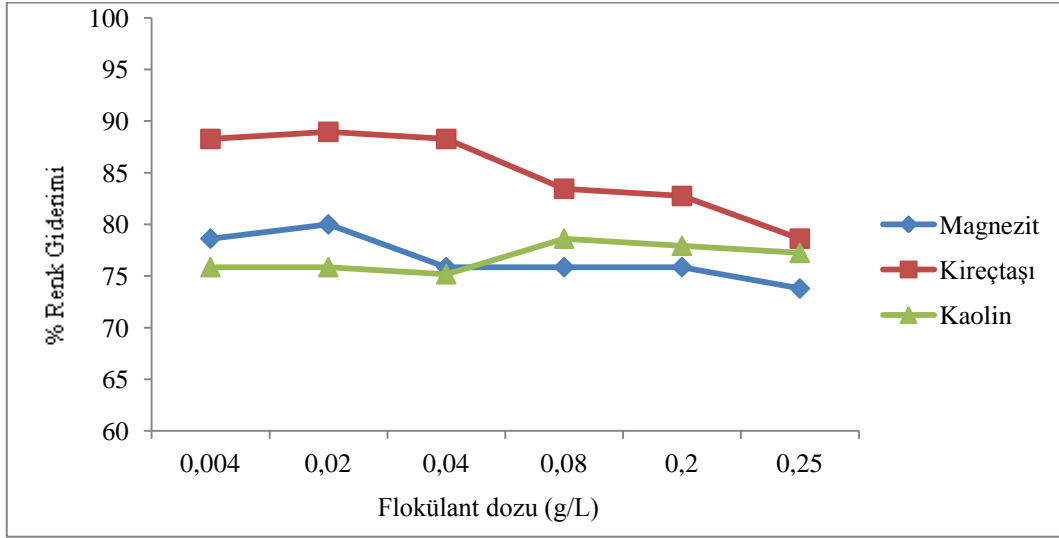
Şekil 6.2. Örnek 1 için pH 9,68'de kullanılan membranların işlem sonu görüntüsü.



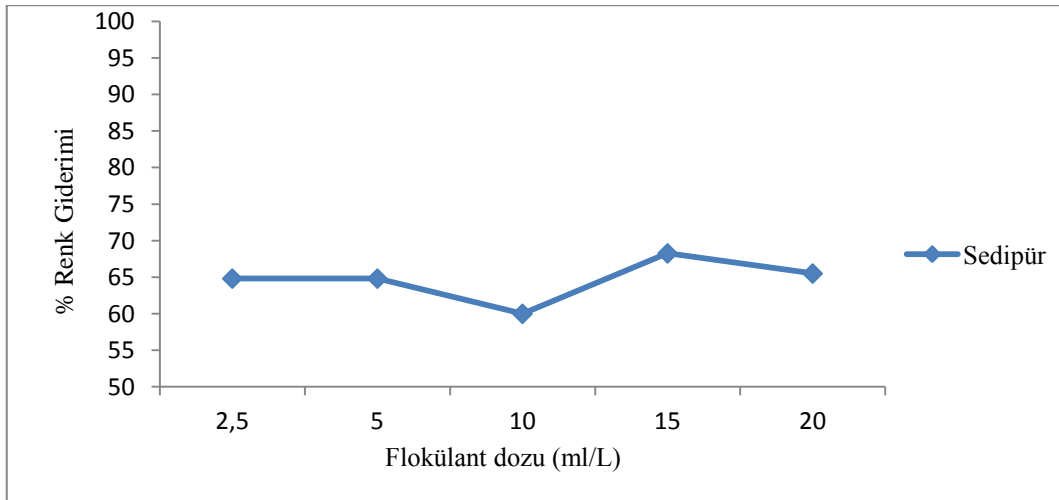
Şekil 6.3. Asidik şartlarda renk giderimine $Al_2(SO_4)_3$ dozunun etkisi.



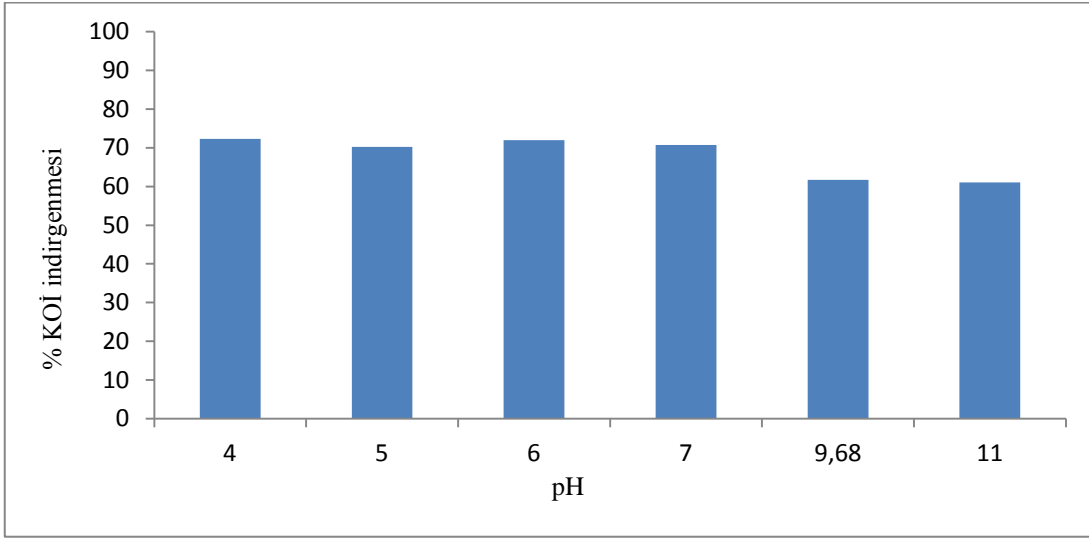
Şekil 6.4. Bazik şartlarda renk giderimine $Al_2(SO_4)_3$ dozunun etkisi.



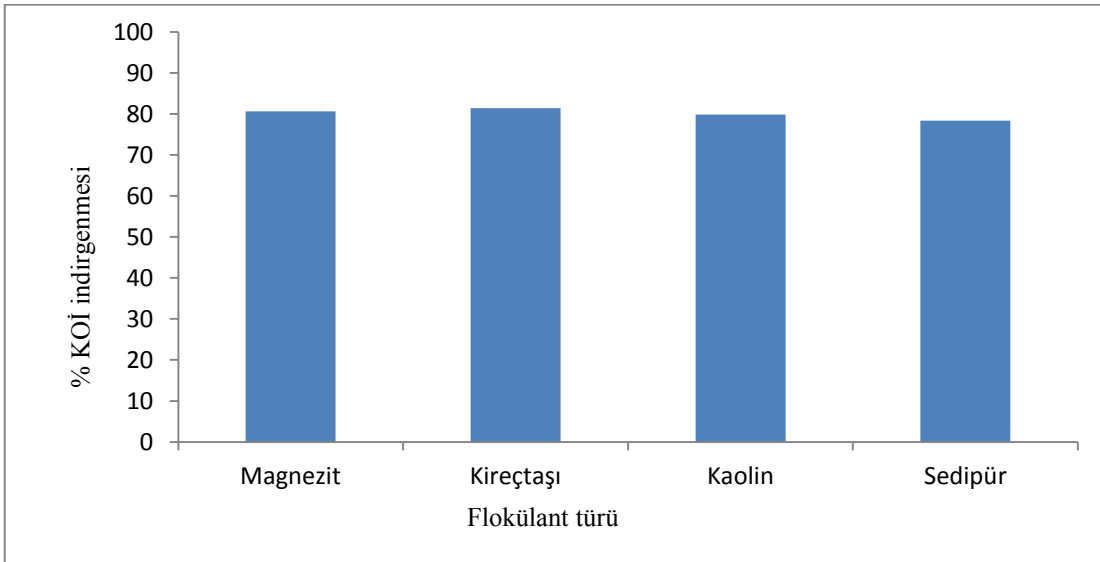
Şekil 6.5. Bazı doğal flokülantların renk giderimine etkisi (pH 6 da 0,5 g/L $Al_2(SO_4)_3$).



Şekil 6.6. Flokülant Sedipür'ün renk giderimine etkisi (pH 6 da 0,5g/L $Al_2(SO_4)_3$).



Şekil 6.7. Farklı başlangıç pH'sında en iyi renk gideriminin olduğu $Al_2(SO_4)_3$ dozu ile sağlanan % KOİ indirgenmesi.



Şekil 6.8. pH 6 da 0,5 g/L $Al_2(SO_4)_3$ ve birlikte kullanılan en iyi renk gideriminin olduğu flokülant dozu ile sağlanan % KOİ indirgenmesi.

6.2. Fe₂(SO₄)₃ ile Yapılan Çalışmalar

Atık su örneklerinden Örnek 2' ye koagülant olarak Fe₂(SO₄)₃ uygulanmıştır. Asidik ve bazik çeşitli başlangıç pH değerleri ve farklı koagülant dozları aynı anda çalışılarak en yüksek giderim verimini sağlayan pH değeri ve koagülant dozu bulunmuştur. Bu pH değeri ve koagülant dozunda flokülant yardımcı çeşidi ve dozu da çalışılarak farklı flokülantların ve dozlarının giderim verimine etkileri analiz edilmiştir. Flokülant olarak kireçtaşı, pomza, bentonit, magnezit ve sedipür çalışılmıştır. Deney süresinde her başlangıç pH değerinde uygulanan en yüksek koagülant dozunun olduğu numunenin membran filtrasyon öncesi ve sonrası renk ölçümü yapılarak membran filtrasyon işleminin renk giderimine olan etkisi de incelenmiştir (Örneğin Çizelge 6.5.b'de Mebran Filtrasyon öncesi renk giderimi %33,73 iken Membran Filtrasyon sonrası renk giderimi %50,60'e yükselmiştir). Flokülant eklenmesinden sonra da en iyi renk giderim sağlayan dozdaki numunenin yine membran filtrasyon işlemi öncesi ve sonrası renk ölçümü yapılarak membran filtrenin renk gideriminde olan etkinliği incelenmiştir (Örneğin Çizelge 6.1.e'de Mebran Filtrasyon öncesi renk giderimi %88,31 iken Membran Filtrasyon sonrası renk giderimi %90,24'e yükselmiştir). Deney sonuçları Çizelge 6.5 – 8 aralığında verilmiş ve Şekil 6.9 – 16 aralığında gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. Koagülasyonda $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ koagülant dozunun renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a) pH 4 b) pH 5 c) pH 6

(a)

pH	Son pH	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
4	3,25	0,18	140	83,13	512,1	3,68	60
4	3,13	0,24	164	80,24			
4	2,98	0,36	320	61,44			
4	2,87	0,50	690	16,86			
4	2,76	1	1110	-33,73			
4	2,63	1,248	860	3,61			
			MFÖ:1000	-20,48			

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

(b)

pH	Son pH	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	%Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
5	3,85	0,18	110	86,74	540	3,29	120
5	3,39	0,24	100	87,95			
5	3,06	0,36	130	84,33			
5	2,98	0,50	170	79,51			
5	2,79	1	330	60,24			
5	2,76	1,248	410	50,60			
			MFÖ:550	33,73			

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

(c)

pH	Son pH	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	%Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	5,24	0,18	120	85,54	601,8	3,05	60
6	4,87	0,24	100	87,95			
6	4,23	0,36	60	92,77			
6	3,37	0,50	110	86,74			
6	2,86	1	360	56,62			
6	2,80	1,248	500	39,75			
			MFÖ:720	13,25			

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

Çizelge 6.5. Koagülasyonda $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ koagülant dozunun renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi a) pH 7 b) pH 8,7 c) pH 11

(a)

pH	Son pH	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
7	8,1	0,18	240	71,08			
7	7,76	0,24	200	75,90			
7	7,38	0,36	230	72,28			
7	5,11	0,50	90	89,15	606	3,12	200
7	3,12	1	170	79,51			
7	2,75	1,248	370 MFÖ:520	55,42 37,34			

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

(b)

pH	Son pH	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
8,7	8,09	0,18	310	62,65			
8,7	8,01	0,24	290	65,06			
8,7	7,35	0,36	250	69,87			
8,7	7,05	0,50	120	85,54	506,5	2,81	160
8,7	3,38	1	130	84,33			
8,7	2,85	1,248	200 MFÖ:290	75,90 65,06			

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

(c)

pH	Son pH	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
11	10,25	0,18	420	49,39			
11	10,04	0,24	370	55,42			
11	9,61	0,36	370	55,42			
11	8,84	0,50	310	62,65			
11	6,96	1	130	84,33			
11	5,68	1,248	90 MFÖ:100	89,15 87,95	623,2	3,73	200

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

Çizelge 6.6. Flokülantların renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi
a) kireçtaşı b) pomza c) bentonit (pH 6 da 0,36 g/L Fe₂(SO₄)₃)

(a)

İlk pH	Son pH	Kalker dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	3,96	0,004	91	89,03			
6	4,09	0,02	88	89,39			
6	4,11	0,04	88	89,39			
6	4,32	0,08	86	89,63			
6	4,70	0,2	85 MFÖ:100	89,75 87,95			
6	4,62	0,25	86	89,63			

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

(b)

İlk pH	Son pH	Pomza dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	4,08	0,004	92	88,91			
6	4,26	0,02	96	88,43			
6	3,93	0,04	90	89,15			
6	3,83	0,08	89	89,27			
6	3,94	0,2	89	89,27			
6	3,96	0,25	87 MFÖ:103	89,51 87,59	487,4	3,15	80

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

(c)

İlk pH	Son pH	Bentonit dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	3,94	0,004	90	89,15			
6	3,88	0,02	89	89,24			
6	3,73	0,04	87 MFÖ:104	89,51 87,46			
6	8,35	0,08	100	87,95			
6	3,82	0,2	99	88,07			
6	3,91	0,25	101	87,83			

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

Çizelge 6.6. Flokülantların renk giderimi ve KOİ indirgenmesi üzerine etkisi (devam ediyor)
d) magnezit e) sedipür (pH 6 da 0,36 g/L $Fe_2(SO_4)_3$)

(d)

İlk pH	Son pH	Magnezit dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	5,52	0,004	87	89,51			
6	3,93	0,02	86	89,63			
6	3,90	0,04	88	89,39			
6	7,09	0,08	85	89,75			
6	4,31	0,2	84 MFÖ:101	89,87 87,83	471,1	3,1	100
6	4,16	0,25	86	89,63			

MFÖ:Membran filtrasyon öncesi

(e)

İlk pH	Son pH	Sedipür dozu (g/L)	Renk (Pt-Co)	% Renk giderimi	KOİ (mg/L)	İletkenlik (ms/cm)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /L)
6	4,40	0,0025	112	86,50			
6	4,08	0,005	90	89,15			
6	4,08	0,01	121	85,42			
6	4,07	0,015	88	89,39			
6	4,16	0,02	90	89,15			
6	4,12	0,04	81 MFÖ:97	90,24 88,31	500,9	3,02	80

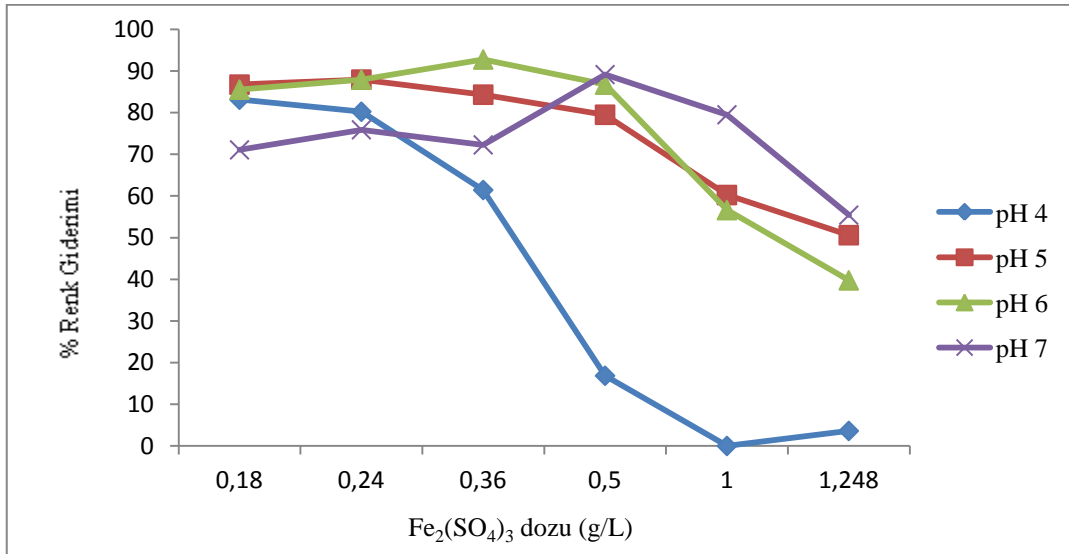
MFÖ:Membran filtrasyon öncesi



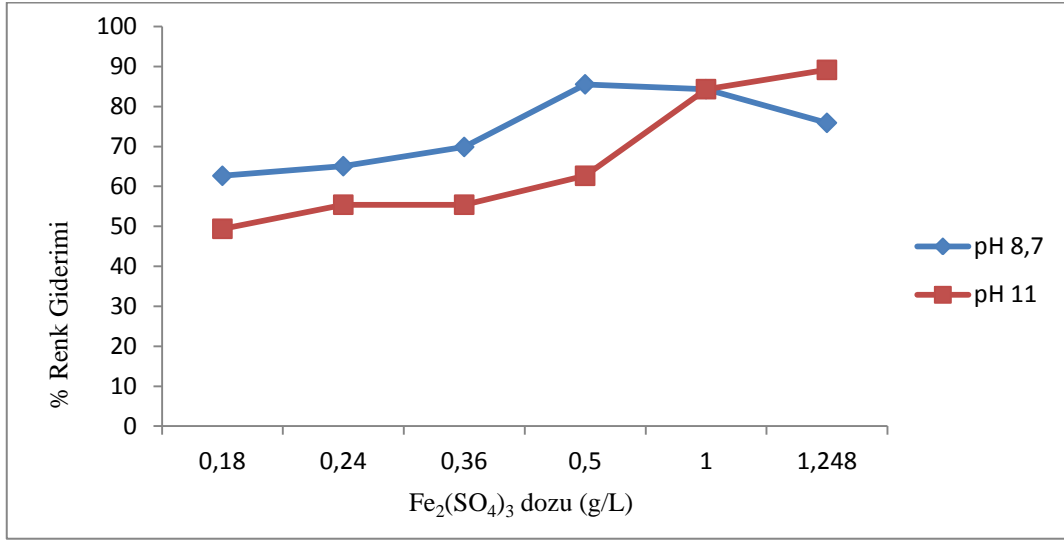
Şekil 6.9. Örnek 2'nin pH 7'de arıtım işlemleri sonu görüntüsü.



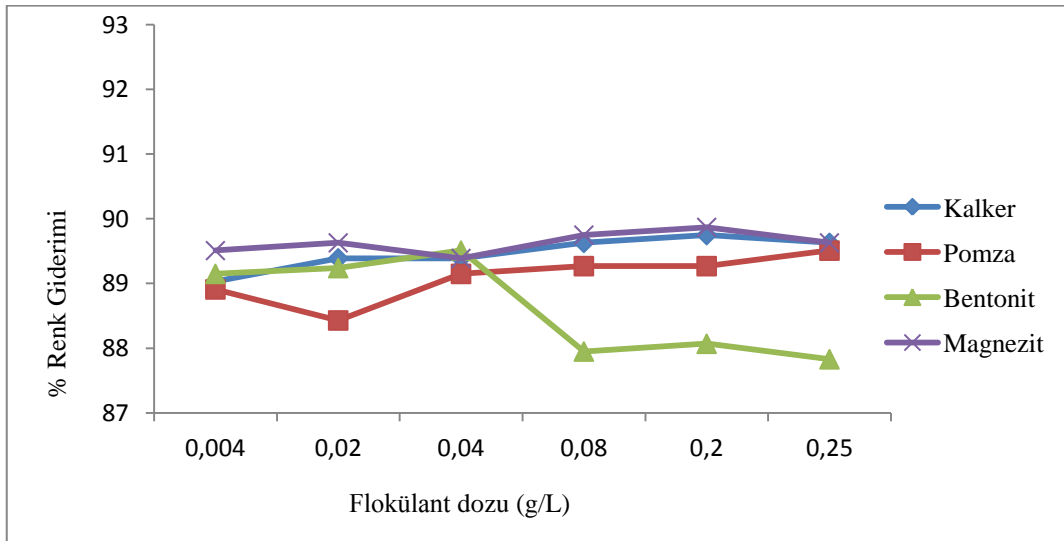
Şekil 6.10. Örnek 2 için pH 7 de kullanılan membranların işlem sonu görüntüsü.



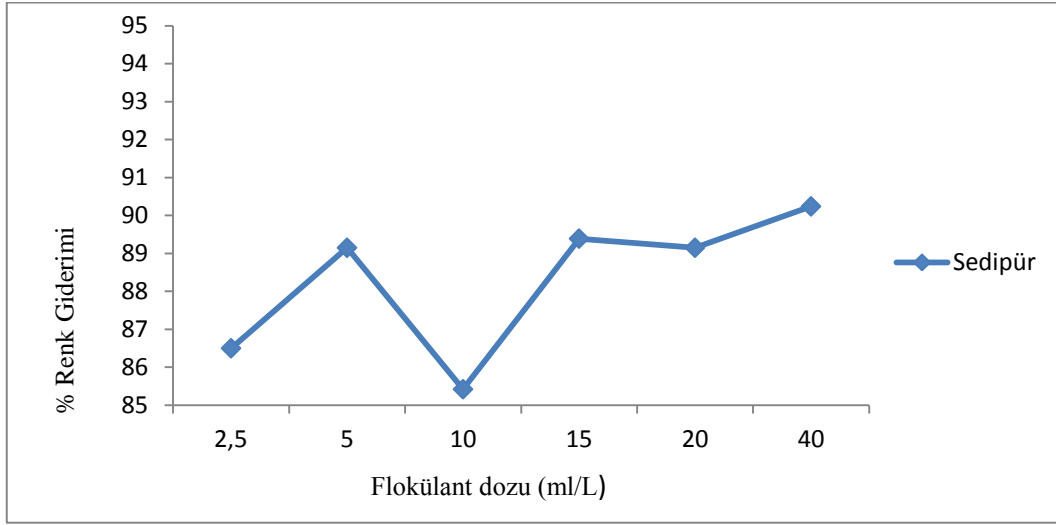
Şekil 6.11. Asidik şartlarda renk giderimine Fe₂(SO₄)₃ dozunun etkisi.



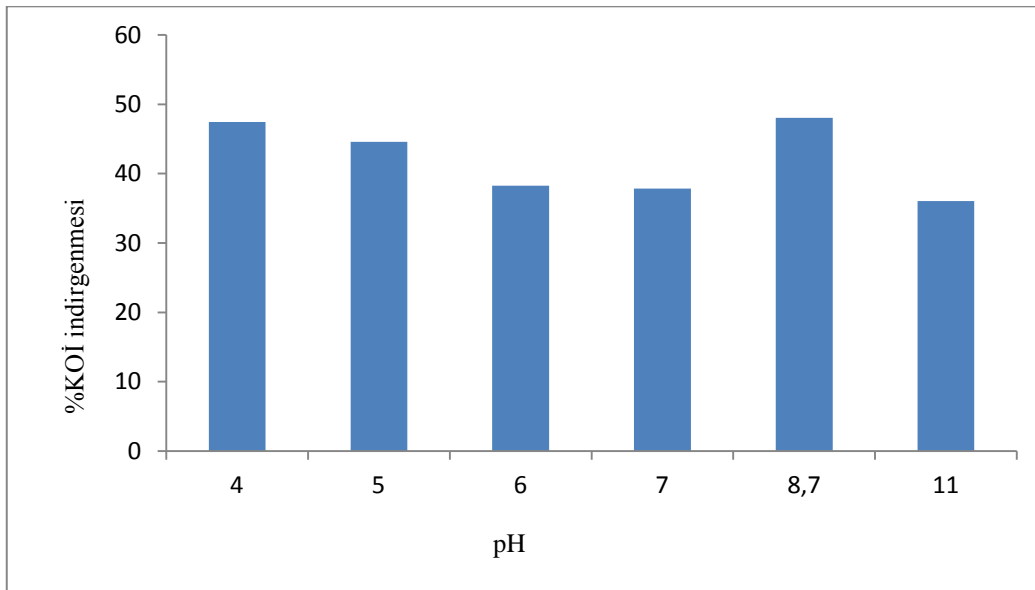
Şekil 6.12. Bazı şartlarda renk giderimine Fe₂(SO₄)₃ dozunun etkisi.



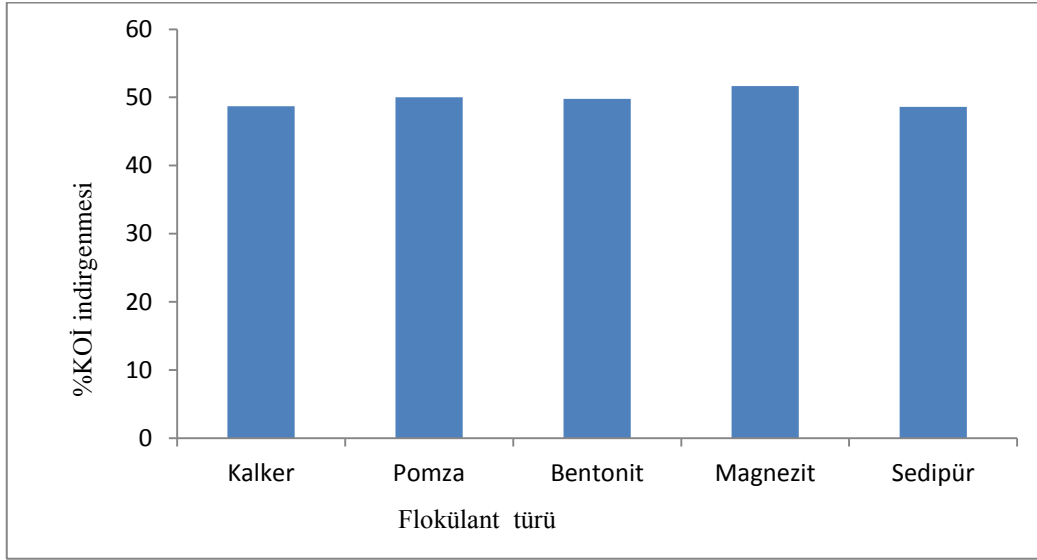
Şekil 6.13. Bazı flokülantların renk giderimine etkisi (pH 6 da 0,36 g/L Fe₂(SO₄)₃)



Şekil 6.14. Flokülant Sedipür'ün renk giderimine etkisi (pH 6 da 0,36 g/L $Fe_2(SO_4)_3$).



Şekil 6.15. Farklı başlangıç pH'sında en iyi renk gideriminin olduğu $Fe_2(SO_4)_3$ dozu ile sağlanan % KOİ indirgenmesi.



Şekil 6.16. pH 6 da 0,36 g/L $Fe_2(SO_4)_3$ ve birlikte kullanılan en iyi renk gideriminin olduğu flokülant dozu ile sağlanan % KOİ indirgenmesi.

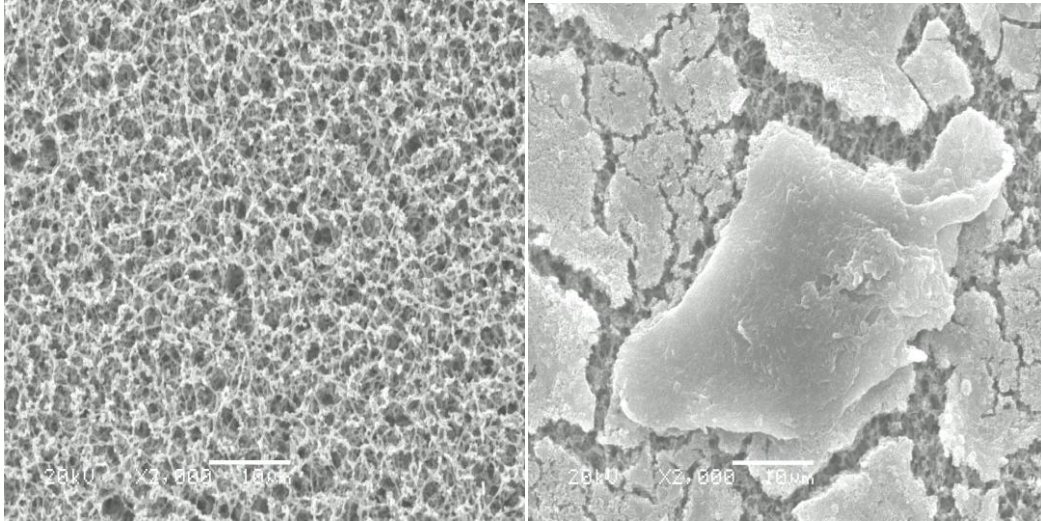
6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

Membranların yeniden kullanımı önemli bir parametredir. Deneylerde kullanılan selüloz nitrat membranların temizlenebilmesi için birkaç metod denenmiştir. Bunlar;

- Aseton, derişik H_2SO_4 ile direkt temizleme
- NaOH ile pH 9'a ayarlanmış bazik çözeltide 8 saat ardından HNO_3 ile pH 3'e ayarlanmış asidik çözeltide 8 saat son olarak da saf suda 8 saat bekletme.
- Membran filtre 50 ml'lik behere alınıp üzerine 0,5 ml derişik HNO_3 ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde filtrenin çözünmesi ve asidin ortamdan uzaklaştırılması için beher içeriğini 100 °C' ye ısıtma.

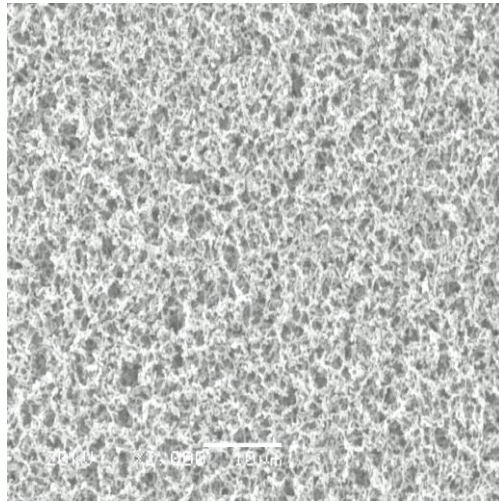
Bu yöntemler arasında en etkili yöntem asit ilavesiyle ısıtarak membranın temizlenmesi olmuştur. Bu yöntemde önemli olan behere önce HNO_3 'ün konulması ardından membranın koyulmasıdır. Aksi takdirde membranın erime tehlikesi oluşabilir.

Temizlenen, kullanılan ve hiç kullanılmamış membranın taramalı elektron mikroskopunda 2000 kat büyütülmüş görüntüleri alınmış ve membranın temizlendiği gözlenmiştir. Taramalı elektron mikroskopu görüntüleri Şekil 6.17’de verilmiştir.



(a)

(b)



(c)

Şekil 6.17. (a) yeni (b) kullanılmış (c) temizlenmiş selüloz nitrat membranının 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Literatür taramasında da gösterildiği gibi $Al_2(SO_4)_3$ ve $Fe_2(SO_4)_3$ ile yapılmış bir çok koagülasyon çalışması mevcuttur. Ancak koagülasyon-flokülasyon ve membran filtrasyon süreçlerinin birlikte kullanıldığı ve doğal flokülantların yer aldığı tekstil atık suyundan renk giderimi üzerine bir çalışmaya rastlanmamıştır. Literatürde bu değerde olacağı düşünülerek bu tez kapsamında, koagülasyon-flokülasyon ve membran filtrasyon süreçleri kullanılarak tekstil atık suyundan boyarmadde giderimi ve KOİ indirgenmesi amaçlanmış, bu amaç doğrultusunda başlangıç pH'sı, koagülant dozu, türü, flokülant dozu ve türü gibi parametreler değiştirilerek sistem verimi incelenmiştir. Deneyler sırasında renk, iletkenlik, alkalinite, KOİ, pH ölçümleri yapılarak hem koagülasyon-flokülasyon hem de membran filtrasyon sürecinin giderim verimine olan etkileri belirlenmiştir. Membran filtrasyon işleminin renk giderimine olan etkisini araştırmak için membran filtrasyon öncesi ve sonrası renk ölçümü yapılarak renk giderimi verileri karşılaştırılmıştır. Membran filtrasyon işlemi sonucunda kullanılan membranın temizliği de çalışılmış ve yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmada farklı zamanlarda alınan farklı reaktif boya içerikli iki gerçek tekstil atık suyu kullanılmıştır. İlk örnek ile yapılan çalışmada asidik ve bazik toplam 6 farklı pH noktası çalışılırken aynı anda koagülant dozu olarak da 6 farklı $Al_2(SO_4)_3$ dozu kullanılarak bu çalışma için en iyi pH değerinde en iyi koagülant dozu bulunmuştur. pH 6 değerinde 0,5 g/L $Al_2(SO_4)_3$ dozu ile en iyi renk giderimi % 80, KOİ indirgenmesi %71,92 olmuştur. Bu sonuç Şekil 3.4.'te yer alan alüminyum ve demirin hidroksitlerinin çözünürlüklerinin pH'la değişimi eğrileriyle uyumludur. Alüminyum için optimum pH 6 bulunmuş bu pH değerinde alüminyumun çözünürlüğü en düşük değerde ve literatürleri doğrular niteliktedir. Bu optimal koşullarda flokülant türü ve dozu çalışılmış ve giderim verimini en iyi arttıran doğal flokülant kireçtaşı olmuştur. Oda sıcaklığında yavaş karıştırma esnasında eklenen 0,02 g/L kireçtaşı ile renk giderimi %88,96'ya KOİ indirgenmesi %81,41'e yükselmiştir. Membran filtrasyon işleminin de renk giderimi üzerine olan etkisi membran filtreden geçirilmeden önce ve geçirildikten sonra renk ölçümleri yapılarak incelenmiştir. 0,02 g/L kireçtaşı ile

MFÖ renk giderimi %68,27 iken MFS renk giderimi %88,96'ya yükselmiştir. Bu sonuç membran filtrasyon işleminin renk giderim verimini arttırmada etkin olduğunu göstermiştir. Membran filtrasyon sonucu renk gideriminin artıyor olması atık sudaki renk veren partikül boyutu büyük moleküllerin oranının yüksek olduğunu göstermektedir.

İkinci örnek ile yapılan çalışmada yine asidik ve bazik toplam 6 farklı pH noktası çalışılırken aynı anda koagülant dozu olarak da 6 farklı $Fe_2(SO_4)_3$ dozu kullanılarak bu çalışma için en iyi pH değerinde en iyi koagülant dozu bulunmuştur. $Fe_2(SO_4)_3$ için de $Al_2(SO_4)_3$ 'de olduğu gibi pH 6 da en iyi renk giderimi elde edilmiştir. pH 6 değerinde 0,36 g/L $Fe_2(SO_4)_3$ ile renk giderimi %92,77 ve KOİ indirgenmesi % 38,26 olmuştur. Bu sonuç Şekil 3.4.'te yer alan alüminyum ve demirin hidroksitlerinin çözünürlüklerinin pH'la değişimi eğrileriyle uyumludur. Demir için optimum pH 6 bulunmuş pH 3,5 – 7 aralığında demirin çözünürlüğü en düşük değerdedir. Bu en uygun koşullarda flokülant türü ve dozu çalışılmış ve giderim verimini en iyi arttıran sentetik bir flokülant olan sedipür olmuştur. Oda sıcaklığında yavaş karıştırma sırasında eklenen 0,04 g/L sedipür ile renk giderimi %90,24 ya düşmüş ancak KOİ indirgenmesi %48,62 yükselmiştir. Membran filtrasyon işleminin de renk giderimi üzerine olan etkisi membran filtreden geçirilmeden önce ve geçirildikten sonra renk ölçümleri yapılarak incelenmiştir. 0,04 g/L sedipür ile MFÖ renk giderimi %88,31 iken MFS renk giderimi %90,24'e çıkmıştır. KOİ indirgenme verimlerinin farklı olması atık sudaki organik maddelerin yüksek oranda küçük molekül ağırlığına sahip olduğunu düşündürmektedir.

Deneylerin sonunda kullanılan membranlar derişik HNO_3 ile temizlenmiş ve taramalı elektron mikroskopunda incelenerek yeniden kullanılabilir olduğu doğrulanmıştır. Membranların temin edilmesindeki zorluk ve maliyetli olması sebebiyle membranların yeniden kullanılabilirliği önemlidir. Farklı bir membran türü kullanılarak membran filtrasyon işleminin veriminin araştırılmasına devam edilebilir.

Çalışmada kullanılan atık suların deşarj sınırları Ek Açıklamalar-A'daki Çizelge A.2.'ye tabidir. Yapılan deneylerde deşarj sınırları için istenen KOİ çıkış değerlerine

$Al_2(SO_4)_3$ 'ün tek başına kullanımı ile ulaşılamamış ancak flokülant ile birlikte kullanımında ulaşılmıştır. Bununla birlikte $Fe_2(SO_4)_3$ ile renk giderimi alüma göre daha iyi olmasına rağmen tek başına veya flokülant ile birlikte kullanımında dahi istenen KOİ çıkış değerlerine ulaşılamamıştır. $Fe_2(SO_4)_3$ in yüksek dozlarda kullanımı kendi rengi sebebiyle atık su arıtımında renk giderimi değerlerini düşürmektedir.

Koagülasyon-flokülasyon süreci sonunda oluşan kimyasal çamur-kek genellikle sıvı veya yarı katı formda, koyu renklidir. Çamurdaki demir veya alümin hidratları çamuru jelatinimsi yapar. Arıtım sonucu oluşan çamur bertarafı önemli bir problemdir. Çamurun içeriğinde azot, fosfor, potasyum içeriği varsa gübre özelliği kazanır ve toprağın su tutma kapasitesini artırır ancak içeriği yeterli değilse çamur kurutulabilir, susuzlaştırılabilir veya depolanabilir. Sıcakta kurumuş aktif çamurlar ve havada çürütülmüş çamurlar ziraatte ve çiçekçilikte kullanılabilir.

Bu çalışmanın endüstride uygulamasında koagülasyon- flokülasyon sürecinin ilk yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen üretimde kullanılan boya sınıfına göre kullanılacak koagülant türü ve dozunun değiştirilebileceği düşünülürse avantajlıdır. Membran filtrasyon yönteminin koagülasyon-flokülasyon sistemine ilave edilmesiyle kullanılacak kimyasal madde miktarının da azaltılabileceği düşünülürse bu kombine sistem etkili bir arıtım sistemi haline gelebilir.

8. EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklamalar – A

Çizelge A.1. Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, iplik üretimi ve Terbiye) (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	350	240
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	-
Sülfit	mg/L	1	-
Yağ ve Gres	mg/L	10	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9

Çizelge A.2. Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	400	300
Askıda Katı Madde	mg/L	140	100
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	-
Sülfit	mg/L	1	-
Fenol	mg/L	1	0,5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9

Çizelge A.3. Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri) (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	250	200
Askıda Katı Madde	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	-
Sülfid	mg/L	1	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH		6 - 9	6 - 9

Çizelge A.4. Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri) (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	400	300
Askıda Katı Madde	mg/L	400	300
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	-
Sülfid	mg/L	1	-
Yağ ve Gres	mg/L	200	100
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9

Çizelge A.5. Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	300	200
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	-
Sülfid	mg/L	1	-
Yağ ve Gres	mg/L	10	-
Fenol	mg/L	1	0,5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9

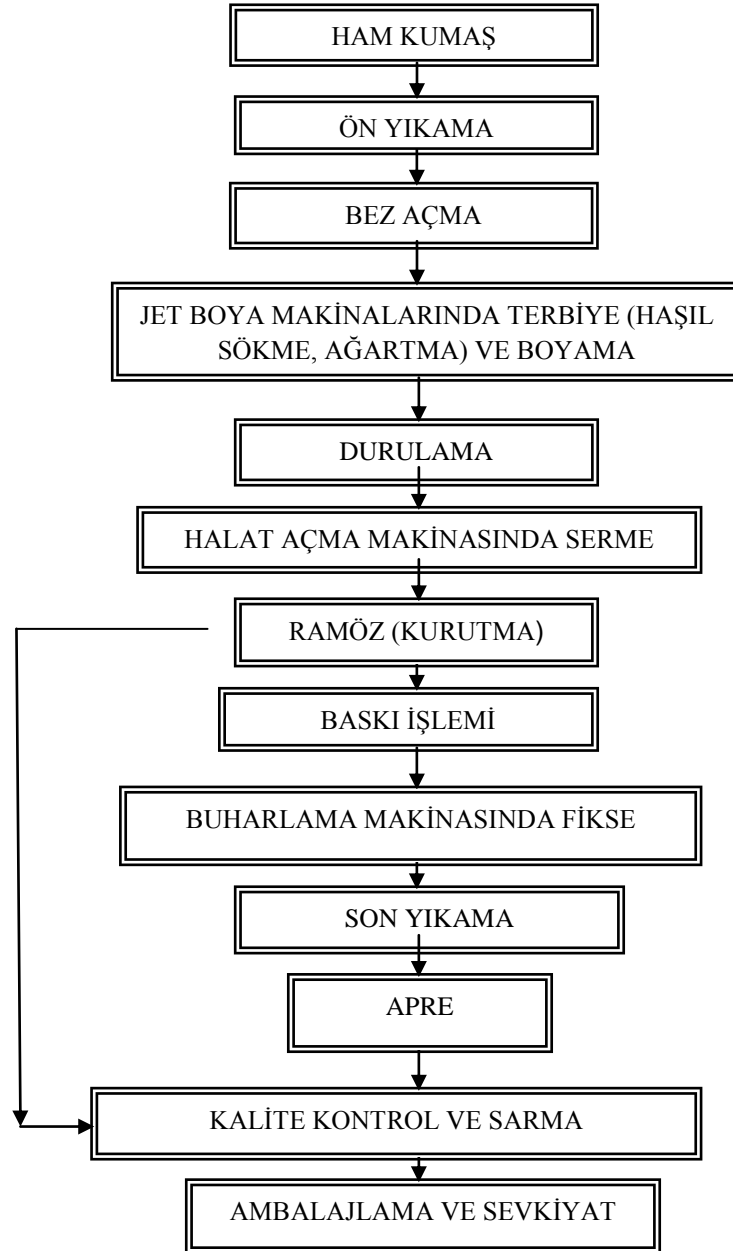
Çizelge A.6. Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	300	200
Askıda Katı Madde	mg/L	160	120
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	mg/L	5	-
Serbest Klor	mg/L	0,3	-
Toplam Krom	mg/L	0,1	-
Sülfür (S ²⁻)	mg/L	1	-
Sülfid	mg/L	1	0,5
Yağ ve Gres	mg/L	2	1
Fenol	mg/L	10	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6 - 9	6 - 9

Çizelge A.7. Tekstil Sanayi (Yapay Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri) (SKKY, 2004)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	400	300
Sülfür (S ²⁻)	mg/L	0,1	-
Fenol	mg/L	1	0,5
Çinko (Zn)	mg/L	12	10
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	3	2
pH	-	6 - 9	6 - 9

Ek Açıklamalar –B



Şekil B.1. Atık su örneklerinin kullanıldığı tekstil firmasının üretim şeması.

9. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acuner, E., 2001, Tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyarmaddelerin algler yardımıyla arıtımı, Yüksek lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 102s.
- Akdeniz, F., 2006, Tekstil endüstrisi atık sularında bulunan sentetik organik bileşiklerin aktif çamur sistemlerine toksin etkileri, Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76s.
- Al-Kdası,A., Idris, A., Saed, K. and Guan, C.T., 2004, Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes-A review, Global Nest: the Int. J., Vol 6, No3, 222-230.
- Arıcı Y., 2000, Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin fenton süreci ile giderilmesi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,78s.
- Aytaç, E., 2011, Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak, tekstil atık sularının arıtımı, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, 148s.
- Choo, K., Choi, S., Hwang, E., 2007, Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system, Desalination 202, Issues 1-3, 262-270.
- Correia, V.M., Stephenson, T. and Judd, S.J., 1994, Characterisation of textile wastewaters - a review, Environmental Technology, 15, 917- 929.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Curko, J., Mijatovic, I., Matosic, M., Jakopovic, H.K., Bosnjak, M.U., 2011, As(V) removal from drinking water by coagulation and filtration through immersed membrane, *Desalination* 279, Issue 1-3, 404 - 408.
- Çay Sungur, R., 2006, Bazı eser ağır metal iyonlarının membran filtreler üzerinde zenginleştirilmesi, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 56s.
- Çevik, N., 2006, Tekstil boyarmaddelerinin membran filtre uygulaması ile giderimi, Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 131s.
- Demirbaş, Ö., 2006, Mobilya üretimi yapan bir fabrikanın atık su arıtma tesisinin arıtım veriminin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76s.
- Dikmen, F., 1998, Tekstil atık sularında ozonla renk giderimi üzerine bir çalışma, Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 75s.
- Dölgen, D., Hasçakır, B., 2008, Kil minerallerinin atık su arıtımında kullanılabilirliği: kaolinit ile organik madde giderimi, *Ekoloji* 17, 66, 47-54.
- El-Gohary, F., Tawfik, A., 2009, Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed sequential batch reactor (SBR) process, *Desalination* 249, 1159-1164.
- EPA, 1997, Profile of the textile industry, U.S Government Printing Office Superintendent of Documents, Washington.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- EPA, 2000, Emergency Planning And Community Right- To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry.
- Erol, E., 2007, Pamuklu tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı, Yüksel lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 87s.
- Ersoy, B., 2003, Mermer işleme tesisi atık su arıtımında kullanılan flokülantların tanıtımı, Türkiye IV. Mermer sempozyumu bildiriler kitabı, 449-462.
- Gaydardzhiev, S., Karthikeyan, J., Ay, P., 2006, Color removal from model solutions by coagulation – surface charge and floc characterisation aspects, Environmental Technology 27, 193- 199.
- Georgiou, D., Aivazidis, A., Hatiras, J., Gimouhopoulos, K., 2003, Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate, Water Research, Volume 37, 2248-2250.
- Gökkuş, Ö., 2006, Dispers boyarmadde içeren tekstil atık sularında renk giderimi, Yüksek lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74s.
- Gönen, F., 2006, Atık sulardaki tekstil boyarmaddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının serbest ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyogideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 126s.
- Guida, M., Mattei, M., Rocca, C.D., Melluso, G., Meriç, S., 2007, Optimization of alum - coagulation/flacculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater, Desalination, 211, 113-127.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Heredia, J.B., Martin, J.S., 2008, Azo dye removal by moringa oleifera seed extract coagulation, Coloration Tecnology 124, 310-317.

http1: <http://web.inonu.edu.tr/~tasahin/flokulasyon.html> (01.12.2011).

http2: www.cem.yildiz.edu.tr/3-menu_icerikleri/3-egitim_ogretim_ogretim_kademeleri/lisans/ders_notlari/0413021-KTI/kti_pihtilastirma-yumaklastirma.ppt (04.03.2012).

http3: www.lubricantindex.co.uk/Basf/Sedipur_types_ESAC107_e.pdf (06.06.2012).

http4: web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/arityon.html (04.12.2011).

Kaleli, B., 2006, Atıksuların ileri arıtımında membran proseslerinin kullanımının araştırılması, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 83s.

Kanlıoğlu, B.Ü., Volume 2000, Pamuklu tekstil endüstrisi atık sularında iyon çifti ekstraksiyonu metodu ile renk giderimi, Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 83 s.

Kestioglu, K., 1992, Tekstil çıkış sularından adsorblama tekniği ile renk giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi 3.Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 74-85.

Khayet, M., Zahrim, A.Y., Hilal, N., 2011, Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology, Chemical Engineering Journal, Volume 167, 77-83.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kırdar, E., 1995, Tekstil atık sularında renk giderimi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 116s.
- Kim, S., Moon, S., Yoon, Yim, S., Cho, J., 2005, Role of coagulation in membrane filtration of wastewater for reuse, *Desalination* 173, 301-307.
- Kim,T.H., Park, C., and Kim, S., 2005, Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration, *Journal of Cleaner Production*, 13, 779-786.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, U., 2002, Uludağ Üniversitesi Mühendislik–Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 47- 55.
- Koyuncu, İ., Topacık , D.,ve Wiesner, M. R., 2004, Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts. *Water Research*, 38, 432-440.
- Köseoğlu, M., 2004, Tekstil atık sularındaki renk sorununun ileri aktif çamurlu ardışık kesikli bioreaktör ile giderilmesi, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 79s.
- Kumar, P., Prasad, B., Mishra, I.M., Chand, S., 2008, Decolorization and COD reduction of dyeing wastewater from a cotton textile mill using thermolysis and coagulation, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 153, 635-645.
- Mohan, S.V., Sailaja, P., Srimurali, M., Karthikeyan, J., 1999, Color removal of monoazo acid dye from aqueous solution by adsorption and chemical coagulation, *Environmental Engineering and Policy* 1, 149-154.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Oğul, K., 2005, Mermer ince artıklarının koagülasyonu ve flokülasyonu, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 92s.
- Osterman, D.P., Grancaric, A.M., Sutlovic, A., 2004, Influence of chemical structure of dyes on decolouration effects, AIC 2004 Color and Paints, 179-182.
- Ölmez, T., 1999, Tekstil endüstrisinde reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 103s.
- Özcan Y. ve Ulusoy, E.,1978, Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, Fatih Yayınevi,598 s.
- Papic, S., Koprivanac, N., Bozic, A.L., Metes, A., 2004, Removal of some reactive dyes from syntetic wastewater by combined Al(III) coagulation/ carbon adsorption process, Dyes and Pigments 62, Issue 3, 291 – 298.
- Park, S., Yoon, T., 2009, Effects of iron species and inert minerals on coagulation and direct filtration for humic acid removal, Desalination 239, Issue 1- 3, 146- 158.
- Platin, S.,2004, Beyaz çürükçül funguslar ile tekstil boyarmaddelerinin renginin giderimi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 88s.
- Raghu, S., Basha, C.A., 2007, Chemical or electrochemical techniques, followed by ion Exchange, for recycle of textile dye wastewater, Journal of Hazardous Meterials, Volume 149, Issue 2, 324- 330.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- 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.
- Sevimli, M.F., 2000, Tekstil endüstrisi atık sularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 102s.
- Seydioğlu, G., 2009, Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 58s.
- Shreve, R.N., Brink, J.A., 1985, Kimyasal Süreç Endüstrileri 2, (Çev. İ. Çataltaş), İnkılap Kitapevi, 564s.
- Shu, L., Waite, T.D., Bliss, P.J., Fane, A., and Jegatheesan, V., 2005, Nanofiltration for the possible reuse of water and recovery of sodium chloride salt from textile effluent, *Desalination*, 172, 235-243.
- Standart Methods For The Examination of Water and Wastewater, 1985, 16th edition, APHA.AWWA.WPCF.
- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 2004, Tablo 10, Tekstil sanayi atık sularının alıcı ortamlara boşaltım sınırları, Türkiye.
- Şanlı, N., 2006, Deri sanayi atık sularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı, Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 98s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Şen,S. ve Demirer, G.N., 2003, Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor, *Water Research* , 37, 1868-1878.
- Şengül, F., 1991, Endüstriyel atık suların özellikleri ve arıtılması, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları*, Sayı 5, 38-42.
- Tang,C. and Chen,V., 2002. Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, *Desalination* 143, 11-20.
- Tanzer, T., 2006, Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktanlar ile C.I.Reaktif Orange 16 etkileşimi, Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 102s.
- Tünay, O., 1996, Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Süreçler, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Basımevi, 375 s.
- Uygan, N., 1989, Bozüyük yöresindeki fabrikaların atıksularının özelliklerinin belirlenmesi ve arıtım olanaklarının araştırılması, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 90s.
- Ünlü, M., Yükseler, H., Yetiş, U., 2009, Indigo dyeing wastewater reclamation by membrane-based filtration and coagulation processes, *Desalination* 240, 178-185.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., 2012, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewater, *Journal of Environmental Management*, Volume 93, Issue 1, 154 - 168.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Wang, Y.F., Gao, B., Yue, Q., Wang, Y., Yang, Z., 2011, Removal of acid and direct dye by epichlorohydrin-dimethylamine; flocculation performance and floc aggregation properties, *Bioresource Tecnology*, Available online.

Yavuz, Y., 1998, Tekstil atık sularında boyarmaddelerin elektroadsorbsiyonla giderimi. Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 113s.

Yeşilkaya, L., Poslu, K., Özdağ, H., 1989, Kırka boraks işletmesi tıncal konsantratörü artıklarındaki kilin flokülasyon ile ayrıştırılması ve kullanılabilirliğinin araştırılması, *Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fak Dergisi*, C. V, S.2, 45-58.

Zahrim, A.Y., Tizaoui, C., Hilal, N., 2010, Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 182, 624-630.

Zahrim, A.Y., Tizaoui, C., Hilal, N., 2011, Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: a review, *Desalination* 266, 1-16.