

BASKI BOYAMA ATIKSULARININ İNERT KOI
BİLEŞENLERİNE FENTON PROSESİNİN ETKİSİ

Yavuz Ali YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2009

SİVAS

T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SİVAS

BASKI BOYAMA ATIKSULARININ İNERT KOI
BİLEŞENLERİNE FENTON PROSESİNİN ETKİSİ

Yavuz Ali YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Fehiman ÇİNER

SİVAS

2009

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix

1.GİRİŞ.....1

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi.....	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ.....4

2.1 Tekstil Endüstrisinin Türkiye'deki Durumu.....	4
2.2 Tekstil Endüstrisinde Üretim ve Proses İşlemleri.....	5
2.3. Tekstil Endüstrisi Alt kategorilerinin Belirlenmesi.....	6
2.4 Su Kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Karakterizasyonu.....	10
2.4.1 Su kullanımı.....	10
2.4.2 Atıksu kaynakları.....	10
2.4.3 Tekstil endüstrisi atıksularında kirletici parametreler.....	11
2.4.3.1 Tekstil endüstrisi için kirletici parametrelerin seçimi.....	12
2.4.4 Atıksu karakterizasyonu.....	12
2.5 Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtma Teknolojileri.....	15

2.6 İncelenen Tekstil Endüstrisinin Tanıtımı	20
3.BİYOLOJİK ARITMANIN ESASLARI VE ÇÖZÜNÜŞ İNERT KOI KAVRAMI.....	24
3.1. Biyolojik Arıtma Kinetiği	24
3.2 Atıksu Karakterizasyonu.....	26
3.3 KOI Bileşenleri.....	28
3.4. Aktif Çamurda Çözünmüş İnert KOI Oluşumu.....	31
3.5 KOI Bileşenlerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi.....	32
3.5.1 Çözünmüş inert (kalıcı) KOI bileşenlerinin belirlenmesi.....	32
3.6 Çözünmüş İnert KOI İle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	36
4. FENTON PROSESİ (FeSO₄/H₂O₂).....	44
4.1 Fenton Prosesinin Etkileyen Faktörler.....	45
4.1.1 pH etkisi.....	45
4.1.2 Sıcaklığın etkisi.....	46
4.1.3 Organik ve inorganik bileşiklerin etkisi.....	46
4.2 Fenton Prosesinin Tekstil Endüstrisi Atıksularına Uygulanması.....	47
5.MATERYAL VE METOT.....	49
5.1 Deneysel Çalışmaların Yürütülmesi.....	49
5.1.1 Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları.....	49
5.1.2 Biyolojik arıtma çalışmaları.....	50
5.1.3 Analitik Yöntemler.....	52
6.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	53
6.1 Alınan Numunenin Özellikleri.....	53
6.2.Kimyasal Arıtılabilirlik Sonuçları.....	53
6.2.1 Fenton prosesi.....	53
6.2.2 Kimyasal koagülasyon.....	65
6.3 Biyolojik Arıtılabilirlik Sonuçları.....	68
7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	73
8.KAYNAKLAR.....	79

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi BASKI BOYAMA ATIKSULARININ İNERT KOI BİLEŞENLERİNE FENTON PROSESİNİN ETKİSİ

Yavuz Ali YILMAZ

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fehiman ÇİNER

Yıl: 2009

Tekstil endüstrisi, yüksek kirlilik yükü ve atıksu miktarı, çözülmüş madde konsantrasyonu ve değişik yapıda boyar maddeler içeren çeşitli üretim proseslerine sahip sanayi dallarından biridir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların büyük kısmı boyama ve son işlemler ünitelerinden gelmektedir. Tekstil endüstrisi atıksularında çoğunlukla yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasallar barındırır ve bu atıksular yüksek konsantrasyonlarda KOI, TOK ve renk içerirler. Boyar madde içeren atıksuların konvansiyonel arıtımı; biyolojik arıtma, kimyasal koagülasyon ve adsorbsiyon sistemlerini içerir. Ancak boyalı atıksular aktif çamur prosesi gibi konvansiyonel biyolojik proseslerle kolayca ayrıştırılamamaktadır. Özellikle kuvvetli atıksularda giriş akımındaki çözülmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI) bileşenleri sistemin arıtılabilirliğini ciddi olarak etkileyebilmekte veya farklı endüstri kategorileri için geliştirilmiş deşarj limitlerine ulaşılmasını engelleyebilmektedir. Tekstil atıksuyunun kuvvetli atıksu özelliğinde olması ve ayrışabilirliğinin düşük olması nedeniyle belirtilen deşarj standartlarını mevcut arıtma teknolojilerini kullanarak sağlaması mümkün değildir. Bu nedenle, KOI ve renk giderimi için Fenton oksidasyon prosesi gibi tekstil atıksuyunu arıtan bir yöntem gereklidir.

Bu çalışmanın amacı baskı-boyama endüstrisi atıksularının arıtılabilirliğine ve inert KOI fraksiyonlarına biyolojik arıtma öncesi uygulanması düşünülen ileri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton prosesinin etkisini ve inert KOI fraksiyonlarını belirlemektir. Tekstil atıksuyunun Fenton oksidasyonu koşullarının en önemli bileşenlerinin (pH, FeSO₄, H₂O₂ dozları ve yavaş karıştırma süresi) optimizasyonu da amaçlanmıştır.

Atıksudaki inert KOI bileşenleri Orhon (1999) tarafından önerilen metoda göre belirlenmiştir. Bu metod, ikisi atıksu reaktörü ve üçüncüsü glikoz reaktörü olmak üzere üç tane aerobik kesikli reaktörün paralel olarak çalıştırılmasını içerir.

Fenton deneyi için farklı proseslerden gelen atıksular ½ oranında karıştırılmıştır. Fenton prosesi uygulamasında, 2 dakika 200 rpm hızlı karıştırma, 20 dakika 30 rpm yavaş karıştırma ve yarım saat çökeltim uygulanmıştır. KOI ve renk ölçümleri için çıkış suları 0.45 µm filtre kağıdından süzülmüştür.

Fenton için optimum şartlar; pH 4, 750 mg/l FeSO₄, 400 mg/l H₂O₂ ve 20 dakika yavaş karıştırma süresinde sağlanmıştır. Fenton prosesi uygulanan atıksudaki başlangıçtaki partiküler inert KOI (X_I) ve çözülmüş inert KOI (S_I) bileşenleri 10 mg/l ve 128 mg/l olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Baskı boyama atıksuyu, Fenton prosesi, KOI, Renk, Çözülmüş inert KOI, Partiküler KOI

SUMMARY

M. Sc. Thesis

THE EFFECT OF FENTON PROCESS ON THE INERT COD FRACTIONS OF PRINT-DYEING TEXTILE WASTEWATER

by

Yavuz Ali YILMAZ

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Environmental Engineering Fundamental Science Branch

Supervisor: Assoc.Prof. Dr. Fehiman ÇİNER

Year: 2009

The textile industry is a industrial branches have a various production processes, includes a high pollution loading, amount of wastewater, soluble substances concentration and various-structured dyeing materials. In the textile industry, the main pollution source of wastewater comes from the dyeing and finishing industry. Effluents from the textile industry commonly contain high concentrations of organic and inorganic chemicals and are characterized by very high COD and TOC values as well as strong color. Dye wastewater discharged from the textile industry can be extremely damaging to the environment if improperly disposed. The conventional treatment of dye wastewater includes such systems as biological treatment, chemical coagulation and adsorption. However, dye wastewater can not easily degradable by conventional biological process such as activated sludge system. Soluble COD components, particularly in influent of high-strength wastewater, may seriously affect treatability of the system or may prevent to reach to discharge standards developed for different industrial categories. It is impossible to obtain the discharge standards that are put forward, using existing treatment technologies because textile wastewater has high-strength characteristic and its degradability is low. Therefore, a method of treating textile wastewater like Fenton oxidation process is required to reduce COD and color.

The objective of this study is to determine the effect of Fenton process, one of the advanced oxidation process (AOPs), thought to be applied before biological treatment, upon the treatability of print-dyeing textile wastewater and upon inert COD fractions. It is also aimed to optimize the important components of Fenton oxidation conditions (pH, FeSO₄ and H₂O₂ doses, slow mixing time) of the textile wastewater.

The inert COD content of the wastewater was assessed according to an experimental procedure suggested by Orhon et al.(1999). The procedure involves running three aerated batch reactors, two with the wastewater and the third with glucose were run parallel.

The wastewaters coming from different processes for Fenton experiments have been mixed in the rate of ½. Fenton process was performed 2 min rapid mixing at 200 rpm and then 20 min slow mixing at 30 rpm and subsequently settling for a half hour. The effluent was filtered from 0,45 µm filter paper for COD and color measurements.

Optimum Fenton experiment conditions were obtained as pH 4.0, 750 mg^l⁻¹ for FeSO₄, 400 mg^l⁻¹ for H₂O₂ and 20 min slow mixing time. To determine inert COD components, the initial inert particulate (X_I) and the initial inert soluble COD(S_I) of the wastewater, the Fenton process of which was applied, have been obtained as 10 mg^l⁻¹ and 128 mg^l⁻¹, respectively.

Key words: Print-dyeing wastewater, Fenton process, COD, Color, Soluble inert COD, Particuler inert COD

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum bu çalışmada yardımlarını ve katkılarını esirgemeyen danışman hocam Doç.Dr. Fehiman ÇİNER'e ve bana bu güne kadar destek gösteren aileme sabırlarından ve emeklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yavuz Ali YILMAZ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İncelen baskı boyama tekstil işletmesinin üretim akım şeması ve atıksu oluşumu.....	22
Şekil 3.1. Spesifik çoğalma hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	25
Şekil 3.2 Atıksudaki KOI Bileşenlerinin Dağılımı	30
Şekil 3.3 Çıkış Akımındaki KOI Bileşenlerinin Dağılımı	31
Şekil 3.4 İnert KOI profilleri	34
Şekil 3.5 Kağıt Endüstrisi Atıksuları için KOI Profilleri	37
Şekil 3.2 Çıkış suyunda çözünmüş inert KOI'nin belirlenmesi	43
Şekil.5.1 Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan jar testi düzeneği.....	50
Şekil 5.2 Çözünmüş inert KOI'nin belirlenmesi için kullanılan kesikli aerobik reaktör sistemi.....	51
Şekil 6.1 Atıksuda pH'a bağlı renk ve KOI giderim veriminin değişimi.....	56
Şekil6.2 Atıksuda $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi($H_2O_2=200$ mg/l).....	59
Şekil 6.3 Atıksuda $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi ($H_2O_2=300$ mg/l).....	59
Şekil 6.4 Atıksuda $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi ($H_2O_2=400$ mg/l).	60
Şekil 6.5 Atıksuda $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi ($H_2O_2=500$ mg/l).....	60
Şekil 6.6 Sabit H_2O_2 konsantrasyonuna (200, 300, 400, 500) karşılık gelen renk giderim verimleri.....	61
Şekil 6.7 Sabit H_2O_2 konsantrasyonuna (200, 300, 400, 500) karşılık gelen KOI giderim verimleri.....	62
Şekil 6.8 Atıksuda H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi.....	64
Şekil 6.9 Atıksuda YK süresine bağlı renk ve KOI giderim verimi.	65

Şekil 6.10 Atıksuda FeSO ₄ koagülasyonu ile pH'a bağlı renk ve KOI giderim veriminin değişimi.....	66
Şekil 6.11 Atıksuda FeSO ₄ koagülasyonu ile renk ve KOI giderim veriminin FeSO ₄ konsantrasyonu ile değişimi.....	68
Şekil 6.12 Ham atıksu reaktörünün Çözünmüş ve Toplam KOI'lerinin zamana karşı değişimi.....	70
Şekil 6.13 Süzölmüş atıksu reaktörünün çözünmüş ve toplam KOI'lerinin zamana karşı değişimi.	71
Şekil 6.14 Glikoz reaktörünün Çözünmüş KOI'lerinin zamana karşı değişimi.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne Göre Tekstil Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları.....	9
Çizelge 2.2 Altkategorilere Göre Atıksu Oluşturan İşlemlerin Dağılımı.....	11
Çizelge 2.3 Türkiye'ye İlişkin Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Karakterizasyonu.....	14
Çizelge 2.4 EPA Altkategorizasyonu'na İlişkin Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Karakterizasyonu	14
Çizelge 2.5 Tekstil Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Çeşitli Arıtma Yöntemleri ve Arıtma Verimleri	20
Çizelge 2.6. Tekstil endüstrisi atıksuları proses profiline ilişkin literatür verileri	23
Çizelge 3.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuyuna İlişkin Çözünmüş İnert KOI Konsantrasyonları	36
Çizelge 3.2 Kağıt Endüstrisi İçin Kademeli Yöntemle Elde Edilen İlk Minimum ve Nihai KOI Değerleri.....	37
Çizelge 3.3 Alkol Distilasyon Atıksularının Özellikleri	38
Çizelge 3.4 Kalıntı KOI Deneylerinin Sonuçları.....	39
Çizelge 3.5 Kalıcı KOI Deneylerinin Değerlendirilmesi.....	40
Çizelge 3.6 Örneklerin KOI Fraksiyonları.....	41
Çizelge 3.7 Biyolojik Arıtma Çalışmasında Kullanılan Atıksuyun Özellikleri.....	41
Çizelge 3.8 Kimyasal arıtıma tabi tutulmuş atıksuyun özellikleri.....	43
Çizelge 4.1 Fenton prosesinin başlıca avantaj ve dezavantajları.....	46
Çizelge 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksuyun karakterizasyonu.....	54
Çizelge 6.2 Renk ve KOI gideriminin atıksuyun pH değerine bağlı olarak değişimi....	55
Çizelge 6.3 Atıksuda renk ve KOI gideriminin FeSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (H ₂ O ₂ =200 mg/l).....	56
Çizelge 6.4 Atıksuda renk ve KOI gideriminin FeSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (H ₂ O ₂ =300 mg/l).....	57
Çizelge 6.5 Atıksuda renk ve KOI gideriminin FeSO ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (H ₂ O ₂ =400 mg/l).....	57

Çizelge 6.6 Atıksuda renk ve KOI gideriminin FeSO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ($\text{H}_2\text{O}_2=500$ mg/l).....	58
Çizelge 6.7 Atıksuda Renk ve KOI gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=4, $\text{FeSO}_4=750$ mg/l).....	63
Çizelge 6.8 Atıksuda renk ve KOI gideriminin YK süresine bağlı olarak değişimi (pH=4, $\text{FeSO}_4=750$ mg/l, $\text{H}_2\text{O}_2=400$ mg/l).....	65
Çizelge 6.9 FeSO_4 koagülasyonu ile renk ve KOI gideriminin atıksuyun pH değerine bağlı olarak değişimi.....	66
Çizelge 6.10 Atıksuda FeSO_4 koagülasyonu ile renk ve KOI gideriminin FeSO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.....	67
Çizelge 6.11 Ham atıksu reaktörünün çözünmüş ve toplam KOI'lerinin zamana karşı değişimi.....	69
Çizelge 6.12 Süzölmüş atıksu reaktörünün çözünmüş ve toplam KOI'lerinin zamana karşı değişimi.....	70
Çizelge 6.13 Glikoz reaktörünün çözünmüş KOI'lerinin zamana karşı değişimi.....	72
Çizelge 6.14 Yürütölen deneysel çalışmadan elde edilen nihai KOI sonuçları.....	73
Çizelge 6.15 İnert KOI bileşenleri ve stokiyometrik katsayıları.....	73
Çizelge 6.16 Ham atıksu ve süzölmüş atıksu reaktörlerinde üretilen partiköler ve çözönmüş mikrobiyel ürünler ve stokiyometrik katsayılar.....	74

1.GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Sanayi devriminden günümüze kadar gelişen endüstri, kaynakların bilinçsizce kullanımı ve sürdürülebilirlik ilkesinin göz ardı edilmesinden dolayı bu gün başta su kaynakları olmak üzere birçok çevresel ögenin kirlenmesine sebep olmaktadır.

Endüstriyel kirlenmenin boyutlarının ortaya konulması açısından tekstil endüstrisi önemli bir paya sahiptir. Tekstil endüstrisi dünyada gelişmiş ülkelerin ekonomisinde olduğu kadar, gelişmekte olan ülkelerin ekonomisinde de büyük rol oynamaktadır. Kullanılan hammadde, işletmedeki üretim tipi, üretimde kullanılan teknoloji ve kimyasal madde farklılığı gerek atıksuların miktarı, gerek atıksularda bulunan kirleticilerin tür ve konsantrasyonlarında değişkenliğe sebep olmaktadır. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksularının deşarj edilmeden önce arıtma işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir.

Endüstriyel kaynaklı atıksular kirletici yüklerinin fazla olması sebebiyle su kirliliğinde önemli bir yer tutmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtımında kimyasal ve biyolojik prosesler kullanılmaktadır fakat dünyada ve ülkemizde en fazla aktif çamur sistemleri tercih edilmektedir.

Endüstriyel kaynaklı atıksuların özellikleri çok değişken olabilmektedir. Bu değişken yapı, kullanılan hammadde ve kimyasal maddelerin, gerçekleştirilen işlemlerin, her işlem için uygulanan teknolojilerin çeşitliliği, su kullanımlarının çok farklı oluşundan kaynaklanmaktadır.

Atıksuların arıtma tesisine girişteki karakteristiklerinin tanımlanması biyolojik atıksu arıtma tesislerinin tasarımı ve işletilmesi açısından büyük önem taşır. Atıksuların karakterizasyonu, uygulanacak arıtım yönteminin

belirlenmesinde ve prosesin tasarımında büyük bir öneme sahiptir. Atıksuların karakterizasyonunda; Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon (TOK) gibi parametreler kullanılır. KOİ parametresi uygulanabilirliğinin fazla olması ve sonuçları kısa sürede vermesinden dolayı en fazla tercih edilen parametre olmasına rağmen, biyolojik olarak kolay ayrışan ve kalıcı (inert) çözülmüş organik madde arasındaki farkı belirleyememektedir(Orhon ve Ubay Çokgör, 1997).

Birçok endüstri için deşarj standartları ile belirlenen değerlere günümüzün arıtma teknolojileri ile ulaşmak oldukça güçtür, bir de girişteki kalıcı kısım gözönüne alındığında bu çoğu zaman imkânsız hale gelebilir. Atıksuların partiküler ve çözülmüş inert fraksiyonlarının belirlenmesi, deşarj standartları ve işletme koşullarının tayin edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Çözülmüş kalıcı (inert) KOİ, aktif çamur sistemi içinde hiçbir biyokimyasal reaksiyona girmeden, atıksu deşarjı ile atıldığından, deşarj standartlarına ulaşılması açısından belirlenmelidir. Partiküler inert KOİ, ise sistemden sadece fazla çamurun atılmasıyla çıktığı için, sistemde çamur yaşına bağlı olarak birikir. Partiküler inert KOİ sistemden atılan çamur miktarını etkilediğinden, işletme parametreleri çok iyi seçilmeli ve sistemde tutulan çamur miktarı ile sistemin verimi doğru olarak hesaplanmalıdır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Tekstil atıksularının kuvvetli atıksu özelliğinde olması ve ayrışabilirliğinin düşük olması nedeniyle, belirtilen deşarj standartlarının mevcut arıtma teknolojileri kullanılarak sağlanması mümkün değildir. Biyolojik arıtma öncesi uygulanması düşünülen ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesinin uygulanılabilirliği kolay ve diğer yöntemlere göre daha ucuz bir yöntemdir.

Bu tez kapsamında ülkemiz tekstil endüstrisinde yaygın olarak yer bulan baskı boyama tekstil endüstrisi atıksularında fenton prosesinin inert KOI üzerine etkileri araştırılmıştır. Söz konusu tesisin atıksu karakteristiğinin büyük değişimler gösterdiği, renk ve KOI bakımından oldukça kuvvetli bir atıksuya sahip olduğu bilinmektedir. Deşarj standartlarının sağlanmasında biyolojik arıtma öncesi ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesinin uygulanabilirliği ve sonucunda inert KOI bileşenlerinin belirlenmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay elyafları kullanarak tekstil ürünleri imal eden tesisleri kapsayan endüstri dalı olarak nitelendirilmektedir. Doğal elyafların temizlenmesi ve iplik haline getirilmesi, tekstil endüstrisi kapsamında bulunmaktadır; buna karşın çırçırılama, kimyasal elyafların üretimi ve giyim sanayi tekstil endüstrisi kategorisinin dışında kalmaktadır. Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay ipliklerin hazırlanması; dokuma, örme veya başka yöntemler aracılığıyla dokunmuş kumaş örgü kumaş, halı gibi tekstil ürünlerin elde edilmesi; iplik, elyaf, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanmasını içermektedir (Göknil ve diğ., 1984 ; Tünay, 1996).

2.1 Tekstil Endüstrisinin Türkiye'deki Durumu

Tekstil endüstrisi, Türkiye'nin ekonomik kalkınmasında başı çeken ve hammaddeleri yurt içinde üretilen sektörlerden biridir. Birçok endüstride iki veya üç firmanın tüm piyasaya hakim olmasına karşın, tekstil endüstrisinde çeşitli ölçeklerde on bini aşkın firma yer almaktadır. Endüstrilerde çalışan işçilerin % 20'si, tekstil endüstrisinde faaliyet göstermektedir. Yıllık istatistiklere göre 1992'den günümüze kadar uzanan zaman diliminde, Türkiye'nin toplam ihracat gelirinin % 36-39'u tekstil ürünlerinin ihracatından sağlanmaktadır, Türkiye, Çin'den sonra Avrupa Birliği'ne tekstil ürünleri ihraç eden ikinci ülke konumundadır, 1993 yılı verileri, dünyada tekstil ürünleri ihraç eden ülkeler arasında ise Türkiye'nin sekizinci sırada olduğunu göstermektedir. Öte yandan tekstil sektörü, Türkiye'deki toplam endüstriyel üretimin % 13'ünü kapsamaktadır (Thema Larousse Tematik Ansiklopedi, 1994; İTKİB, 1995).

2.2 Tekstil Endüstrisinde Üretim ve Proses İşlemleri

Tekstil endüstrisinde yapılan işlemler çoğu zaman birbirinin aynısı olup bazen işlenen elyafa göre bazı farklılıklar göstermektedir (Güneş,1999). Hammaddenin özelliğinden dolayı farklı kimyasal maddelerin kullanılması, endüstride uygulanan proses ve işlemleri en çok kullanılan hammadde türlerine göre ayrı ayrı ele alıp incelemeyi zorunlu kılmaktadır(Göknil ve diğ.1984).

Tekstil endüstrisini üretim kollarına göre aşağıdaki gibi altı kategoriye ayırmak mümkündür(Güneş, 1999):

1. Pamuklu sanayi (hammadde)
2. Yünlü sanayi (hammadde)
3. İpek, suni ve sentetik dokuma sanayi (hammadde)
4. Örme sanayi (proses)
5. Halı, kilim vb. eşya üretimi (ürün)
6. Diğer tekstil eşyası üretimi (ürün)

Kuru prosesleri takiben uygulanan, büyük ölçüde boyamayı ve / veya apreyi içeren işlemler yaş prosesleri oluşturmaktadır, kuru prosesler ise, su kullanımını gerektirmediğinden dolayı kirlenme açısından önem taşımamaktadır (Sözen, 1991).

Pamuklu tekstili; ürünlerin terbiyesi, pamuk elyafı, iplik yapımı ve dokuma hazırlığı olmak üzere üç aşamada incelenmektedir. İplik yapımı açma, temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi kuru işlemleri kapsar. Dokuma hazırlık işlemleri bobin ve çile hazırlanması, çözgüler, tahar, haşılama ve dokuma işlemlerini kapsar, bu işlemlerde kuru işlemlerdir. Terbiye işlemleri haşıl sökme, yıkama, pişirme, mercerizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir(Göknil ve diğ.,1984).

2.3. Tekstil Endüstrisi Altkategorilerinin Belirlenmesi

Altkategorizasyonun amacı, aynı kategori içinde olduğu halde ürünlerin farklı proses veya yöntemlerle üreten tesislerin atıksularında oluşacak değişiklikleri ortaya koyarak, atıksuların karakterizasyonunun, tesis içi kontrolün, uygun arıtma teknolojilerinin ve atıksu desarj kalite kriterlerinin geliştirilmesidir(Göknil ve diğ., 1984; Tünay, 1996).

Aşağıda bu altkategoriler kısaca özetlenmiştir.

a. Yapağı Yıkama: Bu altkategori, ham yün elyaf ve diğer hayvan kıllarının temizlendiği tesisleri kapsamaktadır. Yün elyaf ve hayvan kılları, önemli ölçüde bir ön temizlemeyi gerektirmektedir; bu nedenle yapağı yıkama altkategorisi, tekstil endüstrisinin diğer altkategorilerinden ayrı bir özellik taşımaktadır.

b. Yün Son İşlemleri: Bu altkategori, hayvansal kıl veya yün elyafı – hayvansal kıl karışımı kumaşlara ağartma, yıkama, boyama, ateşe dayanıklı hale getirme, güveyemezlik ve benzeri işlemlerden birinin uygulanmasını kapsamaktadır.

Karbonizleme işleminin yer aldığı yün elyaf veya iplik, diğer hayvansal kıllar ve yün elyafı-hayvansal kıl karışımı için yapılan son işlemler de yün son işlemleri altkategorisi kapsamına alınmaktadır.

c. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri: Bu altkategori, dokunmuş kumaşlara haşıl sökme, yıkama, ağartma, merserizasyon, boyama, basma, apre ve benzeri işlemlerden birinin uygulanmasını kapsamaktadır. Çoğunluğu dokunmuş kumaş son işlemleri olmakla birlikte kumaş dokuma ve iplik son işlemleri de gerçekleştirilen entegre tesisler, dokunmuş kumaş son işlemleri altkategorisi kapsamına alınmaktadır.

d. Örgü Kumaş Son İşlemleri: Bu altkategori, çoğunluğu örgü olan pamuklu ve / veya sentetik kumaşlara yıkama, ağartma, boyama, basma, apre ve benzeri işlemlerden birinin uygulanmasını kapsar. Çoğunluğu örgü kumaş

terbiyesi olmakla birlikte kumaş dokuma ve İplik son işlemleri de gerçekleştirilen entegre tesisler, örgü kumaş son işlemleri altkategorisi kapsamına alınmaktadır.

e. Açık Elyaf ve İplik Son İşlemleri: Bu altkategori, pamuklu ve / veya sentetik iplik ve elyafa yıkama, ağartma, merserizasyon, boyama, apre ve benzeri işlemlerden birinin uygulanmasını kapsamaktadır. Karbonizleme işleminin yer almadığı yün elyaf veya iplik son işlemleri, açık elyaf ve iplik son işlemleri altkategorisi kapsamına alınmaktadır.

f. Halı Son İşlemleri: Bu altkategori tekstil esaslı halılara yıkama, ağartma, boyama, basma, apre ve benzeri işlemlerden birinin uygulanmasını kapsamaktadır. Çoğunluğu halı son işlemleri olmakla birlikte halı tafting, halı tabanı yapımı veya iplik boyama işlemleri de gerçekleştirilen entegre tesisler, halı son işlemleri altkategorisi kapsamına alınmaktadır.

g. Dokusuz Yüzeyle Kumaş Üretimi: Bu altkategori yün, pamuk veya sentetik malzemenin yalnız veya karışım halinde mekanik, termal ve / veya yapıştırıcılarla birleştirilmesi sonucunda dokusuz yüzeyle ürünlerin elde edilmesini kapsamaktadır.

h. Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi: Bu altkategori, dinkleme ve keçeleştirme işlemleri sonucunda dokusuz yüzeyle ürünlerin elde edilmesini kapsamaktadır. Yün, rayon ve yün - rayon - polyester karışımı keçeleştirme işleminde kullanılan başlıca elyaflar arasında yer almaktadır.

i. Az Su Kullanılan İşlemler: Bu altkategori iplik yapımı, lektürize iplik yapımı, dokuma, halı tafting, halı tabanı yapımı gibi çok çeşitli kuru işlemleri kapsamaktadır. Az su kullanılan işlemler altkategorisinde esas atık kaynağını işlemler sırasında yararlanılan donanımın yıkanması ve temizlenmesi meydana getirmektedir,

j. Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi: Bu altkategori, pişirme (koza kaynatma) ile ipek çekimi işlemlerini ve ipek ipliği üretimini kapsamaktadır (Göknil ve diğ.,1984).

Bu altkategorizasyon yeterli karakter ayrımını sağlayamamakla ve altkategoriler için belirlenmiş arıtma şemaları birbirleriyle benzerlik göstermektedir. Bir altkategoriye ilişkin arıtma sistemi spesifikasyonlarının aynı veya yakın olması gerekmektedir; fakat yukarıdaki altkategorizasyon tanımlamasında çok geniş aralıklar verilmektedir (Germirli ve diğ., 1989). Günümüzde kullanılan bu altkategorizasyon, uygulama açısından kısıtlı kullanıma sahiptir, bu nedenle olayda etkili faktörler daha yakından, uygulanan üretim proseslerine bağlı olarak incelenmeli ve böylelikle yeni bir altkategorizasyon yapısı ortaya konmalıdır (Germirli ve diğ., 1990).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004)'e göre tekstil endüstrisi, aşağıda sıralanan yedi altkategoriye ayrılmaktadır:

1. Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye
2. Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
3. Pamuklu Tekstil ve Benzerleri
4. Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri
5. Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
6. Terbiyesi ve Benzerleri
7. Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atık sularının alıcı ortama deşarj standartları (2 saatlik kompozit). Çizelge 2.1 'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne Göre Tekstil Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları(SKKY,2004).

Parametre	Birim	Açık Elyaf. İplik Üretimi ve Terbiye	Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri	Pamuklu Tekstil ve Benzerleri	Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri	Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri	Halı Terbiyesi ve Benzerleri	Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri
KOİ	mg/l	350	400	250	400	300	300	400
AKM	mg/l	-	140	160	400	-	160	-
Amonyum Azotu	mg/l	5	5	5	5	5	5	-
Serbest Klor	mg/l	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-
Toplam Krom	mg/l	2	2	2	2	2	2	-
Sülfür	mg/l	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Sülfid	mg/l	1	1	1	1	1	1	-
Çinko	mg/l	-	-	-	-	-	-	12
Fenol	mg/l	-	1	-	-	1	1	1
Yağ ve Gres	mg/l	10	-	10	200	10	10	-
Balık Biyodeneyi	-	4	4	4	4	4	4	3
pH	-	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9

(2 saatlik kompozit)

2.4 Su Kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Karakterizasyonu

2.4.1 Su kullanımı

Tekstil endüstrisindeki su kullanımı, yıkama ve durulama işlemlerinde çok miktarda suya gereksinim duyulması nedeniyle diğer işlemlere göre fazladır. Kullanılan su miktarı, işlenen elyaflara veya altkategorilere göre incelenebilmektedir. Bu inceleme yapıldığında, aynı elyafın işlendiği veya aynı altkategorinin yer aldığı farklı işletmelerde kullanılan su miktarının aynı olmadığı dikkati çekmektedir. Proseslerde uygulanan yöntemlerin, kullanılan ekipmanların ve kimyasal maddelerin farklılığına bağlı olarak su kullanımı bazen geniş aralıklarda değişmektedir (Göknil ve diğ., 1984; Tünay,1996).

Tekstil endüstrisinde her bir prodesteki su kullanımı, flote oranına bağlı olarak belirlenmektedir. Flote oranı, kullanılan birim su hacmi başına işlenen tekstil kütlesi olarak tanımlanmakta ve ton kumaş/m³ su birimiyle ifade edilmektedir.

2.4.2 Atıksu kaynakları

Tekstil endüstrisi - kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atıksu özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınarak - EPA (Environmental Protection Agency) tarafından aşağıdaki altkategorilere ayrılmaktadır (EPA, 1978) :

1. Yapağı Yıkama
2. Yünlü Kumaş Son İşlemleri
3. Az Su Kullanılan İşlemler
4. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri
5. Örgü Kumaş Son İşlemleri
6. Halı Üretimi Son İşlemleri
7. Stok ve Elyaf Son İşlemleri

Tekstil endüstrisindeki atıksu oluşturan işlemler, Çizelge 2.2'de gösterildiği gibi altkategorilere göre düzenlenebilmektedir.

Çizelge 2.2 Altkategorilere Göre Atıksu Oluşturan İşlemlerin Dağılımı(EPA, 1978).

<i>ALTKATEGORİLER</i>	<i>A TIKSU OLUŞTURAN İŞLEMLER</i>
Yapağı Yıkama	Yıkama, durulama
Yün Son İşlemleri	Boyama, ağartma, yıkama, durulama, karbonizleme ve yıkama, dinkleme ve yıkama
Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	Haşıl sökme, pişirme-yıkama, merserizasyon-yıkama, ağartma-yıkama, boyama-yıkama, basma, apre-ikmal
Örgü Kumaş Son İşlemleri	Yıkama, pişirme-ağartma, boyama, basma, apre-ikmal
Açık Elyaf ve İplik Son işlemleri	Boyama, ağartma, merserizasyon, yıkama
Halı Son İşlemleri	Boyama veya baskı, kurutma, lateks kaplama
Dokusuz Yüzeyle Kumaş Üretimi	Yapıştırma
Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi	Durulama
Az Su Kullanılan İşlemler	Haşılama
Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi	Pişirme, ipek çekimi, ağartma, boyama, yıkama, avivaj

2.4.3 Tekstil endüstrisi atıksularında kirletici parametreler

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların kontrol altına alınması ve deşarj kalite limitlerine temel oluşturacak kirletici parametrelerin belirlenebilmesi amacıyla tekstil endüstrisi atıksularında bulunabilecek tüm kirletici parametreler tek tek ele alınmalı ve belirli seçim esaslarına göre değerlendirilmelidir. Tekstil endüstrisi atıksularının kontrolüne temel oluşturacak kirletici parametrelerin seçiminde, aşağıda belirtilen faktörler göz önünde tutulmalıdır (Göknil ve diğ., 1984) :

- Kirletici parametrelerin kaynağı, kontrol açısından belli olmalıdır.
- Seçilen kirletici parametre, o atıksu için karakteristik olmalıdır.
- Kirletici parametrelerin çevreye etkileri ve zararları, belirlenmiş olmalıdır.
- Kirletici parametreler, geliştirilmiş yöntemler aracılığıyla arıtılabilir olmalıdır.

- e. Seçilen kirletici parametreler, belirli bir duyarlılıkla ölçülebilmelidir.

Tekstil endüstrisi atıksularının kontrolü amacıyla en uygun arıtma teknolojisine bağlı olarak deşarj kalite limitlerine temel oluşturacak parametrelerin belirlenmesi aşamasında, tekstil endüstrisinin birbirinden oldukça farklı üretim yapan; bu nedenle de atıksu karakteristikleri çok farklı olan ve geniş sınırlar arasında değişen bir endüstri dalı olduğu göz önüne alınmaktadır (Göknil ve diğ., 1984).

2.4.3.1 Tekstil endüstrisi için kirletici parametrelerin seçimi

Söz konusu değerlendirmelerin ışığı altında, tekstil endüstrisi genelinde atıksuları karakterize eden başlıca kirletici parametreler arasında KOİ, AKM, yağ ve gres, renk, toplam krom, fenoller, toplam sülfür, yüzey aktif maddeler, pH ve sıcaklık yer almaktadır. Bu parametrelerin sayı ve önemlerinin, tesisten tesise ve belirli bir tesiste zamana bağlı olarak değiştii göz ardı edilmemelidir (Tünay, 1988).

2.4.4 Atıksu karakterizasyonu

Tekstil endüstrisi, çok sayıda ve birbirinden oldukça farklı ürünlerin üretimini kapsamaktadır. Kullanılan temel hammaddeler olan yün, pamuk, yapay, sentetik elyaf ve bunların karışımlarıyla başlayan üretim farklılıkları dokuma, örme, keçeleştirme ve benzeri işlemler aracılığıyla yarı ürünlerin oluşturulması sonucunda genişlemekte ve son işlemler olarak nitelendirilen mercerizasyon, ağartma, boyama ve apre gibi işlemler sırasında en fazla çeşitliliğe ulaşmaktadır. Ürünlerdeki ve üretim yöntemlerindeki bu çeşitlilik, tekstil endüstrisi atıksularında da kendisini göstermektedir. Atıksuların tesis bazında karakter farklılıkları göstermesinin yanında, aynı tesiste mevsim ve gün bazında da belirgin farklılıklarla karşılaşılabilir (Tünay, 1988).

Tekstil endüstrisi atıksuları için kesin ortalama değerler vermek mümkün değildir; ancak atıksu karakteri, bazı yaklaşımlar ve karşılaştırmalar sayesinde belirli bir çerçeveye oturtulabilmektedir. Bazı parametreler açısından tekstil endüstrisinin kirletici potansiyeli, evsel atıksuya oranla daha düşük olabilmektedir;

örneğin organik azot ve amonyum azotu, baskı işlemi gerçekleştirmeyen tekstil endüstrisi atıksularında oldukça az miktarda bulunmaktadırlar. pH değeri, daha çok bazik ortamda yer alıp bazen yedinin altına düşebilmektedir. Organik madde açısından kirlilik yükü, yaklaşık olarak evsel atıksu seviyesinde olup bazen çok daha yüksek değerlere de ulaşabilmektedir. İletkenlik, sodyum tuzlan (sülfat, klorür, anyonik yüzey aktif maddeler) nedeniyle oldukça yüksektir. Polifosfatların kullanımı halinde, fosfat konsantrasyonları yüksek olabilmektedir; aksi takdirde evsel atıksulardan daha düşük değerlere rastlanmaktadır. Klorlu organik maddelerin miktarı, büyük ölçüde ürüne ve ilave katkı maddelerine bağlıdır; klorla ağartma yapılması durumunda ise, atıksudaki klorlu organik madde miktarı artmaktadır. Premetalize boyaların kullanıldığı hallerin dışında, ağır metal konsantrasyonu düşüktür; koloidal madde içeriği ise, evsel atıksulara oranla daha azdır (Sözen, 1991).

Tekstil endüstrisinde atıksu miktarı ise büyük oranda ürüne, prosese ve işletme koşullarına bağlı olarak değişmektedir; bu nedenle genel anlamda ortalama değerlerin verilebilmesi son derece zor olmaktadır (Sözen, 1991). Birim yükler dikkate alındığında, az su kullanılan proseslerde atıksu miktarı genelde $10 \text{ m}^3 / \text{ton}$ kumaş değerinin altında kalmaktadır. Dokunmuş kumaş son işlemleri altkategorisi için bu değer, $50\text{-}300 \text{ m}^3 / \text{ton}$ kumaş aralığında yer almaktadır; yünlü kumaş son işlemleri altkategorisi bu aralığın alt sınırına yakın, örgü kumaş son işlemleri altkategorisi ise orta ve üst sınırına yakın değerler civarında atıksu üretmektedir (Tünay, 1996).

Türkiye'de tekstil endüstrisi için yapılan çalışmalardan elde edilen atıksu karakterizasyonu Çizelge 2.3'te özetlenmektedir; bu çizelgede jean yıkama işlemleri ayrı bir altkategori olarak dikkate alınmaktadır (Orhon ve diğ., 1996). EPA altkategorizasyonuna ilişkin tekstil endüstrisi atık suyu karakterizasyonu ise, Çizelge 2.4'te verilmektedir (EPA, 1978).

Çizelge 2.3 Türkiye'ye İlişkin Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Karakterizasyonu (Orhon ve diğ.,1996).

Parametre → Altkategori ↓	Ortalama Konsantrasyon (mg/l)						
	KOİ	BOİ ₅	AKM	Yağ ve Gres	T. Krom	Fenol	Sülfür
Yün Yıkama	9000	3000	4000	3000	-	-	-
Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi	1200	300	200	-	-	-	1.0
Örgü Kumaş Son işlemleri	1000	350	300	53	0.5	0.24	0.2
Stok ve İplik Son İşlemleri	1200	500	40	100	5.0	-	2.0
Dokunmuş Kumaş Son işlemleri	1200	650	300	14	0.04	0.04	3.0
Halı Son İşlemleri	2000	700	100	30	0.005	0.001	0.002
Dokusuz Yüzeyle Kumaş İşlemleri	3850	1230	80	-	-	-	-
Jean Yıkama işlemi	1000	300	300	-	-	-	-

Çizelge 2.4 EPA Altkategorizasyonu'na İlişkin Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Karakterizasyonu (Doğruel,2000).

Altkategori→ Parametre ↓	Yapağı Yıkama	Yünlü Kumaş Son İşlemleri	Az Su kullanılan İşlemler	Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	Örgü Kumaş Son İşlemleri	Halı Üretimi Son İşlemleri	Stok ve Elyaf Son İşlemleri
KOİ (mg/l)	30000	1040	1000	1200	1000	1000	800
AKM (mg/l)	8000	130	200	300	300	120	75
Yağ ve Gres (mg/l)	5500	-	-	14	53	-	-
Toplam Krom (mg/l)	0.05	4	0.014	0.04	0.05	0.42	0.27
Fenol (mg/l)	1.5	0.5	-	0.04	0.4	0.13	0.12
Sülfür (mg/l)	0.20	0.1	-	3	0.20	0.14	0.09
pH	8	7	10	10	8	8	11
Sıcaklık (°C)	28	60	21	37	40	20	38
Su Kullanımı (m ³ su / ton kumaş)	35	35	12	112	150	70	150

2.5 Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtma Teknolojileri

Tekstil endüstrisi, kullanılan ham ve kimyasal maddelerin; yürütülen işlemlerin; her işlem için uygulanan teknolojilerin çeşitliliği ile farklı su kullanımlarına bağlı olarak değişken yapıya sahip bir endüstri dalıdır (Germirli ve diğ., 1990 ; Lin ve Peng, 1994 ; Freeman, 1995 ; Eremektar ve diğ., 1997 ; Lin ve Chen, 1997). Bu dinamik yapı, atıksu karakterizasyonu ve uygulanan arıtma teknolojilerine de yansımaktadır. Bu nedenle, tekstil endüstrisi için tipik bir atıksu ve standart arıtma teknolojilerinden söz edilememektedir (Eremektar ve diğ., 1997). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler, genellikle tek tek değil, birbirlerinin ardı sıra uygulanmaktadır (Brower ve Reed, 1987 ; Paprowicz ve Slodezyk, 1988 ; Tünay, 1988 ; Tünay ve diğ., 1989). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında işlem gören başlıca arıtma teknolojileri arasında ızgaradan geçirme, krom indirgeme, çökeltme-yüzdürme, dengeleme, nötralizasyon, emülsiyon kırma, kimyasal çöktürme, biyolojik arıtma, aktif karbon adsorpsiyonu ve kimyasal oksidasyon bulunmaktadır. Söz konusu arıtma teknolojilerine ilişkin özet, aşağıda yer almaktadır (Tünay, 1988; Sözen, 1991):

a. Izgaradan Geçirme: Askıda maddeleri oluşturan bileşenler (çoğunlukla elyaf), hem kanalizasyon sistemine, hem de biyolojik arıtma düzenlerine zarar vermektedir. Bu nedenle elyaf gidermek için ince ızgaralar kullanılmaktadır. Izgara açıklıkları, atıksu cinsine göre değişmektedir; en çok kullanılan ızgara açıklığı, 0.2-0.5 mm arasındadır. En yaygın kullanılan ızgaralar arasında tambur tipi ızgaralar ile statik filtre tipi ızgaralar yer almaktadır.

b. Krom İndirgeme: Krom indirgeme, atıksularda bulunan altı değerlikli krom iyonlarını daha az zehirli olan ve hidroksit formunda çökebilen üç değerlikli krom iyonlarına indirgemek amacıyla uygulanmaktadır. İndirgeme işlemi, asidik ortamda sodyum bisülfid gibi indirgeyiciler aracılığıyla gerçekleştirilmektedir.

Krom indirgeme işlemi, konsantre krom içeren ayrılmış atıksu akımlarına uygulanmaktadır.

c. Çökeltme-Yüzdürme; Tekstil endüstrisinde, çökebilene madde az olduğu için basit çökeltme-yüzdürme yöntemi nadir olarak tercih edilmektedir. Yüzdürme işlemi ise, yağ gidermek için uygulanmaktadır.

d. Dengeleme: Atıksu arıtma tesisinde işlenen verimin elde edilebilmesi için, öncelikle düzensiz olan atıksu miktarlarının bir dengeleme havuzunda dengelenmesi gerekmektedir, çünkü tekstil atıksularının hem hacmi, hem de karakteri gün içerisinde önemli bir değişikliğe uğramaktadır. Bu değişim, başta biyolojik arıtma olmak üzere birçok arıtma işlemini olumsuz yönde etkilemektedir. Uzun bekletme süreleri nedeniyle dengeleme havuzlarında koku problemi oluşabilmektedir. Havalandırma veya karıştırma yoluyla hem bu problem ortadan kaldırılmakta, hem de askıda maddelerin çökmesi engellenmektedir, işletme koşullarının kötüleşmesi halinde, dengeleme havuzları toksik veya konsantre organik maddeleri, asitleri ve bazıları dengelemekte, bu şok yüklerin tesis verimini düşürmesine engel olmaktadır.

e. Nötralizasyon: Tekstil endüstrisi atıksuları, zayıf asit ile kuvvetli baz arasında karakterize edilebilmektedir. Standartlarda belirtilen pH değerini elde edebilmek için nötralizasyona gereksinim duyulmaktadır, işletmenin kendine ait bir biyolojik arıtma tesisi olması halinde, bu kademedeki üretilen karbondioksitin nötralizasyonda kullanılması mümkün olmaktadır. Nötralizasyon yönteminin seçiminde debi, konsantrasyon ve işletme koşulları önemli rol oynamaktadır. Bu işlemin mevcut dengeleme havuzlarında yapılması, ilave yatırım gerektirmemesi nedeniyle daha ekonomik olmaktadır. Farklı proseslerden gelen atıksuların bu havuzlarda karışmaları sonucu, doğal bir nötralizasyon işlemi de gerçekleşebilmektedir. Alkali karakterdeki atıksuların nötralizasyonunda mineral asitlerin yerine sıvı ya da gaz formda karbondioksitin kullanımı, daha uygun

olmaktadır. Formik asit ve asetik asit gibi organik asitler, organik yükü yükselttiğinden dolayı nötralizasyonda kullanılmamaktadır.

f. Emülsiyon Kırma: Emülsiyon kırma, yapağı yıkama atıksuları gibi yüksek konsantrasyonda yağ içeren atıksularda yağ emülsiyonlarının kırılarak yağların serbest hale getirilmesini ve uzaklaştırılmasını amaçlamaktadır. Emülsiyon kırma, karıştırma düzeni olan tanklarda asit veya diğer emülsiyon kırma maddeleri beslenerek gerçekleştirilmektedir.

g. Kimyasal Çöktürme: Kimyasal çöktürme, tekstil atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Kimyasal çöktürme, çok yönlü olarak ve çeşitli parametrelerin arıtılması amacıyla uygulanmaktadır. Kimyasal çöktürme aracılığıyla askıda maddeler, yağ ve gres, renk, krom ve organik maddeler arıtılabilmektedir. Tekstil atıksularının kimyasal çöktürme prosesiyle arıtılması konvansiyonel, hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çökeltme düzeninde gerçekleşmektedir. Başlıca kimyasal maddeler arasında Ca(OH)_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CaCl_2 yer almaktadır. Söz konusu maddelerin optimum verimlilikleri, pil değerine bağlıdır; bu nedenle kullanılacak kimyasal maddenin verimli olduğu pH aralığını sağlamak üzere asitler ve bazlar da kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme işleminin verimi büyük oranda çökeltme verimine bağlı olduğundan, yumaklaştırma yardımcısı olarak polielektrolit uygulaması yaygındır. Kimyasal madde seçiminde KOİ giderme veriminin yanında atıksuyun pH değeri, oluşacak çamurun cins ile miktarı ve maliyet de dikkate alınmalıdır. Tekstil atıksularında uygulanan konvansiyonel arıtma yöntemleri içerisinde kimyasal çöktürme, atıksulardan rengin giderilmesi açısından ilk sıralarda yer almaktadır. Kimyasal çöktürme prosesi yoluyla dispers ve vat boyalar gibi çözünmüş olmayan boyaların neden olduğu renk kolaylıkla uzaklaştırılmaktadır. Çözünmüş maddelerden ileri gelen rengin de kimyasal çöktürme işlemi aracılığıyla giderimi yüksektir.

h. Biyolojik Arıtma: Atıksu karakterine ve istenilen çıkış suyu kalitesine göre bir çok biyolojik arıtma teknolojisi uygulanabilir. Biyolojik arıtılabilirlik genellikle tekstil atık sularının BOI veya KOI değerlerinin biyolojik ayrışma oranıyla değerlendirilir. Deneysel sonuçlar çamur yaşı, hidrolik bekleme süresi, organik yükleme gibi bazı işletme parametreleri ile belirlenebilir. Biyolojik arıtmada KOI giderimi arıtılan atıksuyun karakterine ve arıtma tesisinin işletme ve dizayn parametrelerine bağlı olarak değişir. Tekstil endüstrisinde inert KOI genelde 200 mg/l civarındadır. Bu giderilemeyen inert KOI genelde biyolojik sistem öncesi veya sonrası bir kimyasal arıtma ile giderilebilir (Göknil ve diğ.,1984).

Askıda çoğalan aktif çamur biyolojik arıtma sistemleri, günümüzde en yaygın kullanım alanına sahip arıtma sistemleridir, aktif çamur sistemlerinin modellenmesi aşamasında, atıksuyun organik madde içeriği ile niteliğine göre karakterizasyonunun yapılmasına gereksinim duyulmaktadır. Aktif çamur yapısını, tek substrat ve biyokütle üzerine kurmuş olan iki bileşenli aktif çamur modellerine oranla daha gerçekçi bir şekilde yansıtan çok bileşenli aktif çamur modelleri aracılığıyla- atıksuda saptanan KOİ bileşenleri ve kinetik katsayılar ile stokiyometrik katsayılar ışığında - çıkış kalitesinin yanı sıra meydana gelecek çamur miktarı da belirlenebilmektedir (Tünay, 1988; Sözen,1991). Biyolojik arıtım için yeterli azot ve fosforun atıksuda bulunmaması durumunda, diamonyum fosfat ve üre gibi ucuz kimyasal maddelerin ilavesiyle bu eksikliğin giderilmesi amaçlanmaktadır, atıksu alkali karakterde ise, fosforik asit ilave edilebilmektedir.

i. Aktif Karbon Adsorpsiyonu: Biyolojik olarak ayrışamayan çözünmüş organik maddelerin gideriminde adsorpsiyon kademesinden yararlanılmaktadır. En etkin adsorpsiyon maddesi, aktif karbondur. Aktif karbon adsorpsiyonu, renk gideriminde en verimli işlemlerden biridir. Aktif karbon ya bir son işlem olarak temel arıtma yöntemlerinden sonra bir yatak içerisinde uygulanmaktadır, ya da aktif çamur sisteminde havalandırma havuzuna ilave edilmektedir. Bir son işlem

olarak uygulandığında, filtrasyondan geçen sularda kalan artık organik maddeler ile renk giderimini sağlamaktadır, aktif çamur sistemine ilave edildiğinde ise, renk gideriminin yanında aktif çamurun organik madde giderme verimini de arttırmaktadır. Ancak bu maddenin pahalı oluşu, kullanımında geri kazanma yöntemlerine başvurulmasını gerektirmektedir. Linyit kömürü de, adsorpsiyonda başarılı sonuçlar vermekte; ucuzluğu nedeniyle de daha fazla kullanım alan bulmaktadır. En yüksek verimler, adsorplayıcıların filtre kademesine ilavesi sayesinde elde edilmektedir. Biyolojik arıtma kademesinde simültane adsorpsiyon uygulaması, daha ekonomik olmasına karşın filtrede uygulamaya oranla düşük verimler vermektedir.

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

Kimyasal oksidasyon genelde bir son arıtma olarak veya istenmeyen bileşiklerin azaltılarak daha sonraki arıtma işlemleri için kirlilik yükünün azaltılması için ön arıtma olarak uygulanmaktadır ve rengin yanında ilave organik madde giderimi de sağlanmaktadır. Biyolojik arıtma uygulanmayan atıksulara biyolojik arıtma girişinde, inert KOI ve renk giderimi için biyolojik arıtma çıkışında serbest veya birleşik haldeki elementlerin değerliklerinin yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları kullanılmak suretiyle yaygın olarak kullanılan bir metottur(Dikmen,1998).

Tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan çeşitli arıtma yöntemleri ile söz konusu yöntemlere ilişkin arıtma verimleri, Çizelge 2.5'te özetlenmektedir (UNEP IE, 1994). Çizelge 2.5'ten de görülebileceği gibi - ters osmozun yer aldığı ileri arıtma yönteminin dışında -konvansiyonel arıtma yöntemleri içerisinde aktif çamur, biyolojik arıtma sistemleri en yüksek organik madde giderimini sağlamaktadır.

Çizelge 2.5 Tekstil Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Çeşitli Arıtma Yöntemleri ve Arıtma Verimleri (UNEP IE,1994).

PROSES	GİDERİM VERİMİ(%)				
	BOİ ₅	KOİ	AKM	Yağ ve Gres	Renk
BİRİNCİL ARITMA					
Izgara	0-5	-	5-20	-	-
Dengeleme	0-20	-	-	-	-
Nötralizasyon	-	-	-	-	-
Kimyasal koagülasyon	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
İKİNCİL ARITMA					
Konvansiyonel aktif çamur ve çökeltme	70-95	50-70	85-95	0-15	
Uzun havalandırmalı aktif çamur çökeltme	70-94	50-70	85-95	0-15	
Havalandırmalı lagün ve çökeltme	60-90	45-60	85-95	0-10	20
Havalandırmalı lagün	50-80	35-60	50-80	0-10	
Dolgu kolon	40-70	20-40	-	-	
ÜÇÜNCÜL ARITMA					
Koagülasyon	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
Karbon adsorpsiyonu	25-40	25-60	25-40	-	80-90
Klorlama	0-5	0-5	-	0-5	0-5
Ozonlama	-	30-40	50-70	-	70-80
İLERİ ARITMA					
Ters Osmoz	95-99	90-95	95-98	-	-

Sonuç olarak tekstil endüstrisi atıksularının çok değişken karakterde olması ve arıtılmaları için çok sayıda yöntemin bulunması, uygun arıtma düzeninin belirlenebilmesini güçleştirmektedir. Atıksu karakterinin ve arıtılabilirliğinin dikkate alındığı bir inceleme sayesinde, bu güçlüğü üstesinden gelinebilmektedir.

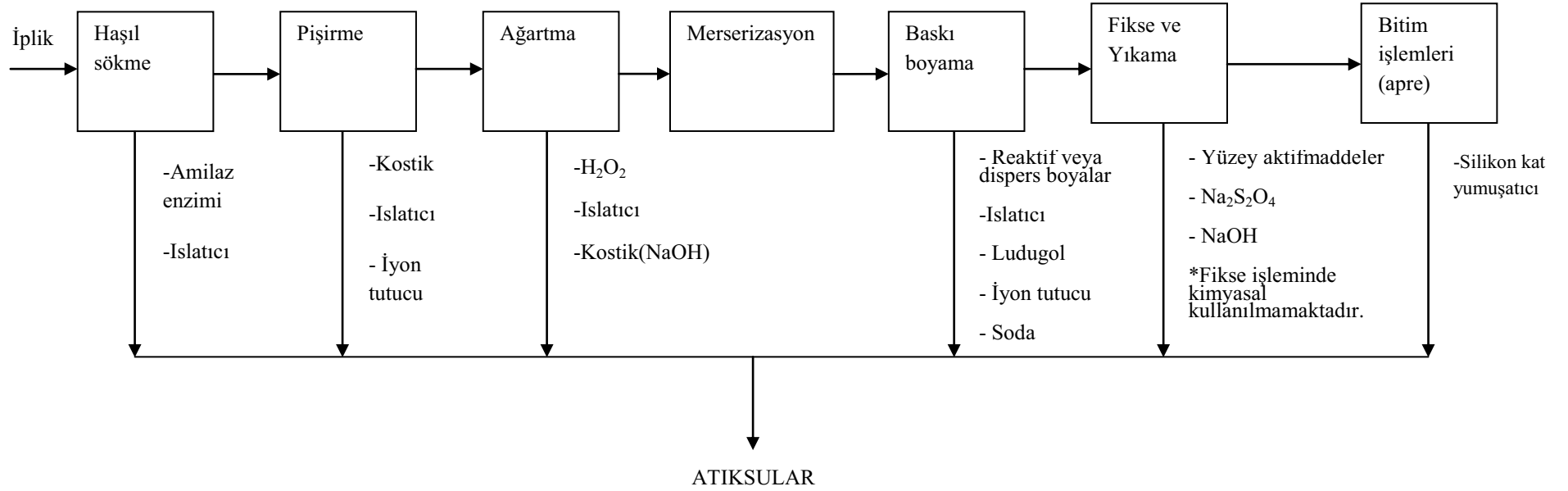
2.6 İncelenen Tekstil Endüstrisinin Tanıtımı

Bu çalışmada pamuklu, baskı boyama yapan bir tekstil endüstrisi ele alınmıştır. Fabrika 1970 yılında kurulmuş olup bu gün 10 000 m² alan üzerinde 6000 m² kapalı alanda faaliyet göstermektedir. Tesiste vardiya sayısı üç olup

toplam 148 kişi haftada 6 gün çalışmaktadır. Tesis her hafta pazartesi günü bakıma alınmaktadır. Tesiste günlük 900 m³ su tketlenmektedir. Bu suyun 800 m³ ' kuyulardan, 100 m³' Őebekeden temin edilmektedir. Tesisin proses ve kanalizasyon Őebekeleri ayrı olmakla birlikte tesisten çıkan sular tesisin mevcut dengeleme havuzu bulunmadığından doğrudan kanalizasyon Őebekesine deşarj edilmektedir. Su tüketimi; retim Şekline, kullanılan kumaşın türüne ve boya türüne göre değişiklik gösterebilmektedir. Tesisin kapasitesi yıllık 15 milyon m² kumaş üretimi ise de bu günkü yıllık üretimi 13 milyon m²(41667m²/gün) kumaştır. Üretimde dispers ve reaktif boyar maddeler kullanılmaktadır.

Tesiste pamuklu, viskon, polyester, örgü kumaşlar baskı boyama, kasarılama gibi işlemlere tabi tutulmakta. Kesikli düzende çalışan proseslere bağlı olarak atıksu çıkışı ve kirlilik yükü anlık olarak değişmektedir. İncelen tekstil işletmesinin üretim akım Şeması ve proseslerden çıkan atıksular Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Türkiye'de tekstil endüstrisi için yapılan çalışmalardan elde edilen proses profilleri, izelge 2.6'da özetlenmiştir.



Şekil 2.1. İncelen baskı boyama tekstil işletmesinin üretim akım şeması ve atıksu oluşumu.

Çizelge 2.6. Tekstil endüstrisi atıksuları proses profiline ilişkin literatür verileri (Doğruel,2000).

PROSES	ATIKSU OLUŞUMU(m ³ /ton kumaş)	KAYNAKLAR
Pamuklu son işlemler	160	Germirli ve diğ.,1998
Pamuklu son işlemler	80	Germirli ve diğ.,1999
Pamuklu ve Polyester son işlemler	80	Germirli ve diğ.,1998
Polyester son işlemler	20	Germirli ve diğ.,1998
Jean son işlemler	68	Germirli ve diğ.,1998

3.BİYOLOJİK ARITMANIN ESASLARI VE ÇÖZÜNMÜŞ İNERT KOI KAVRAMI

3.1. Biyolojik Arıtma Kinetiği

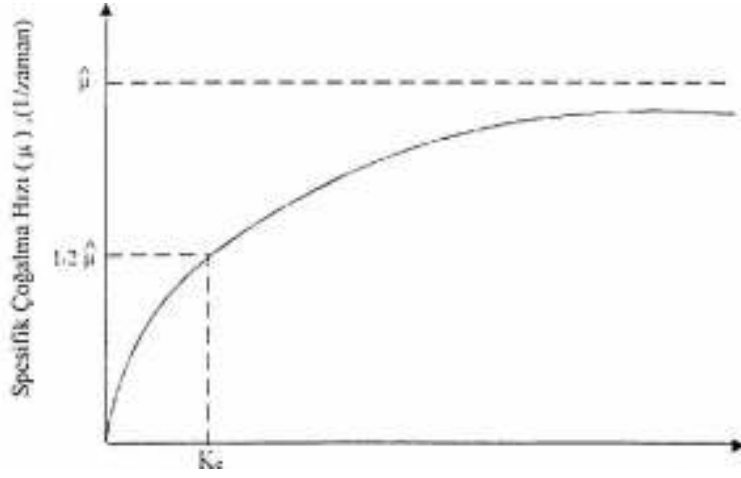
Aktif çamur proseslerinde reaktördeki çamur kütlesi bir çok bakteri türü ve bu bakterilerle beslenen protozoa, rotifer gibi daha yüksek kademedeki türlerden meydana gelen karmaşık bir ekosistemdir. Ortamdaki mikroorganizma topluluğunun çoğalması ve substratın giderilmesi mekanizmaları da oldukça karmaşık proseslerdir ve bu konuda en çok kabul gören modellerden biri de Monod modelidir (Monod, 1949). Bu modele göre;

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (3.1)$$

$$\mu = \hat{\mu} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (3.2)$$

Burada, X : Biyokütle Konsantrasyonu (mg/L)
S : Hız Kısıtlayıcı Organik Madde Konsantrasyonu(mg/L)
 μ : Spesifik Çoğalma Hızı (gün⁻¹)
 $\hat{\mu}$: Maksimum Spesifik Çoğalma Hızı (gün⁻¹)
K_s: Yarı Doygunluk Sabiti
t : Süre (gün)

Şekil 3.1 'de Monod denkleminin grafiği verilmiştir.



Şekil 3.1. Spesifik çoğalma hızı ile substrat konsantrasyonu arasındaki ilişki (Monod, 1949)

(3.1) ve (3.2) eşitlikleri birleştirildiğinde;

$$\frac{dX}{dt} = \hat{\mu} \cdot \frac{S \cdot X}{K_s + S} \quad (3.3)$$

ifadesi elde edilir. Tek ve basit bir organik bileşiğin gideriminin çoğalma ile birlikte meydana geldiği düşünülürse substrat giderim hızı;

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (3.4)$$

Şeklinde çoğalma hızı ile orantılı olarak verilir. Buradaki orantı sabiti "Y" giderilen birim substrat başına üretilen biyokütle olarak tanımlanan dönüşüm oranıdır. Çoğalma hızı Monod denklemi ile ifade edildiğinde;

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\hat{\mu}}{Y} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (3.5)$$

Şeklinde substrat giderim hızı, substrat ve mikroorganizma

konsantrasyonunun fonksiyonu olarak verilir.

Aktif çamurda enerjinin bir kısmı bazı hücre bileşenlerinin yenilenmesi, hareket ve aktif taşınım gibi biyosentezden başka amaçlarla kullanılır ve bunun sonucunda daima gerçek dönüşüm oranının belirttiği miktardan daha az biyokütle gözlenir. Genellikle biyokütle azalmasına yol açan olayların tümü "biyokütle kaybı (decay)" olarak adlandırılır. Buna göre biyokütle çoğalma denklemi;

$$\frac{dX}{dt} = \hat{\mu} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X - k_d \cdot X \quad (3.6)$$

şeklinde dir. Burada k_d , ölüm katsayısıdır.

Yukarıdaki denklemlerde kullanılan $\hat{\mu}$, K_s , k_d katsayıları "Kinetik Sabitler", Y dönüşüm oranı ise "Stokiyometrik Katsayı" olarak adlandırılır (Görgün, 1991).

3.2 Atıksu Karakterizasyonu

Biyolojik arıtma sistemlerinde mikrobiyel büyüme ve substrat kullanım hızları sistemdeki hız kısıtlayıcı besleyici (nutrient) konsantrasyonu ile orantılıdır. Hız kısıtlayıcı olan madde aynı zamanda giderilmesi istenen maddedir (Grady ve Lim, 1980). Aktif çamur sistemleri, ortaya kondukları 20. yüzyıldan bu yana büyük ağırlıkla organik karbon giderimi için tasarlanmış ve bu amaçla kullanılmıştır.

Uygulamalar sırasında karmaşık yapılarına bağlı olarak içerdikleri değişik türden ve çok farklı organik maddelerin konsantrasyonlarının rutin olarak ayrı ayrı belirlenmesi günümüze dek mümkün olmamıştır (Orhon ve Artan, 1994).

Biyolojik arıtma sistemlerinde substratın metabolize edilmesi sırasında, biyolojik olarak ayrışabilen ara ürünler oluştuğu ya da ölen mikroorganizmaların hidrolizi ile ayrışabilir organik maddeler üretildiği gözönüne alınırsa, spesifik substrat ölçümlerinin kullanılması, arıtma amacına uymamaktadır (Artan, 1987). Bunun yerine tüm organik madde içeriğinin dolaylı bir indeksi niteliğindeki kollektif parametreler yardımıyla tanımlanması benimsenmiştir. Bu tür

parametrelerin en yaygın kullanılanları arasında Toplam Organik Karbon (TOK), Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) yer almaktadır (Doğruel, 2000).

Toplam organik madde içeriğinin ölçülmesinde TOK yöntemi BOİ ve KOİ yöntemlerine göre daha uygundur ve doğrudan bir ifadedir. Ancak iki önemli dezavantaja sahiptir. Birincisi biyolojik olarak ayrışabilen ve ayrışamayan organik maddeler arasında ayırım yapamaz. İkincisi ise, BOİ ve KOİ yöntemlerinin tersine TOK yönteminin organik maddenin oksidasyon kademesinden bağımsız olması ve organik bileşiklerin oksidasyon kademesi hakkında hiçbir şey söylememesidir. Bu nedenle atıksularda substrat ölçümünde BOİ ve KOİ yöntemlerinin kullanılması daha yaygındır (Görgün, 1991).

BOİ, halen devam etmekte olan yaygın kullanımına karşın, günümüzde atıksu karakterizasyonunda son derece yetersiz bir organik substrat parametresidir. BOİ deneyinde atıksu örneği, kısıtlı çözünmüş oksijen konsantrasyonu (3-4 mg/l) nedeniyle çoğu kez defalarca seyreltilmekte ve çok az bir biyokütle aşısıyla tepkime başlatılmaktadır (Doğruel, 2000). Ayrıca deneyde aşu olarak kullanılan mikroorganizmalar atıksudaki substrata aklime edilmediğinde veya atıksu biyolojik gelişmeyi engelleyici inhibitörler içerdiğinde hatalı BOİ sonuçları elde edilmektedir. Biyolojik olarak inert organik maddelerde farklı bir şekilde BOİ deneyinin hata kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Yöntemin oldukça zahmetli olması, en az 5 gün sürmesi, deney koşullarından fazla etkilenmesi gibi dezavantajları BOİ₅ parametresinin biyolojik arıtma sistemlerinin tasarım ve işletilmesinde kullanımını sınırlamaktadır (Görgün, 1991).

Kimyasal Oksijen İhtiyacı, evsel ve endüstriyel atıksuların kirlilik derecesini belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden birisidir. Bu parametre ile atıksuların bünyesindeki organik maddeler kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijen miktarı cinsinden belirlenir. Yöntem birkaç istisna dışında tüm organik maddelerin kuvvetli oksitleyicilerle asidik ortamlarda oksitlenebilecekleri esasına dayanır. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler CO₂ ve H₂O'ya, azotlu organik maddeler ise NH₃ haline dönüştürülür. Örneğin glukoz ve

lignin tamamen okside edilebilirler. Sonuç olarak daima KOI değerleri BOİ değerlerinden büyüktür (Şengül, 1993).

Ölçülemeyen aromatik bileşenler dışında heterotrofik çoğalmada karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılacak tüm organik bileşenleri kapsadığı için, BOİ₅ parametresinin aksine, KOI parametresi denge denklemlerinde organik substratın stokiyometrik eşdeğeri olarak kullanılabilir. KOI parametresinin tek sakıncası, biyolojik ayrışmaya dayanıklı (inert) organik maddelerin ayrışabilir bileşenlerle birlikte verilmesidir. Geliştirilen yeni ölçüm teknikleri aracılığıyla tüm KOI fraksiyonları (bileşenleri) ayrı ayrı hesaplanabilmektedir. Böylelikle, biyolojik arıtma sistemlerinde substrat olarak değerlendirilen toplam ayrışabilen KOI konsantrasyonu (C_{S0})da belirlenebildiğinden dolayı toplam KOI parametresinin yapısal özelliklerinden kaynaklanan bu sorun ortadan kaldırılabilir (Orhon ve Ubay Çokgör, 1997; Doğruel, 2000).

3.3 KOI Bileşenleri

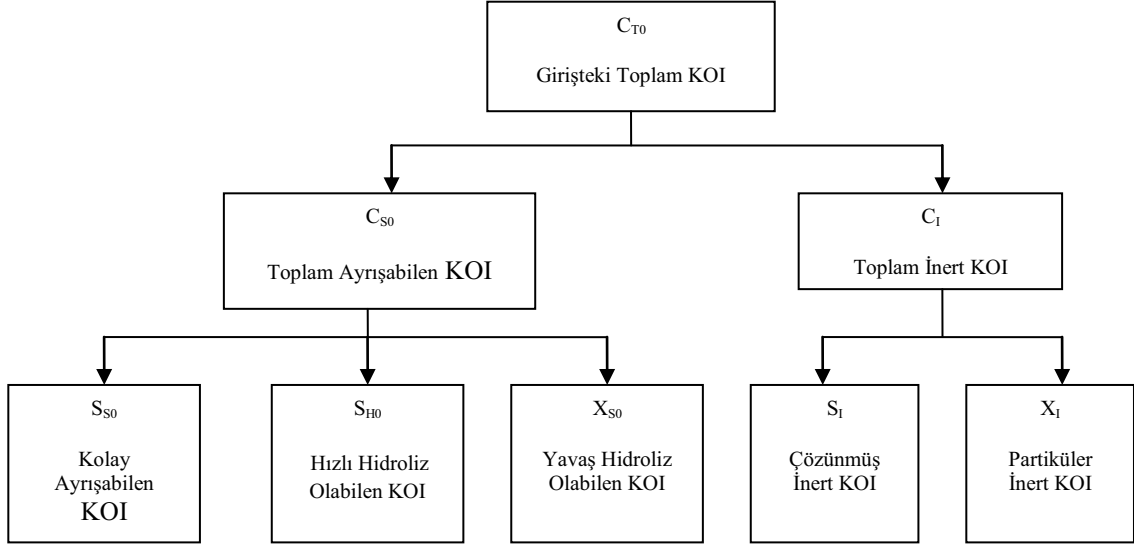
Günümüzde tek substrat ve biyokütle bileşenlerinden oluşan konvansiyonel aktif çamur modelleri geçerliliğini yitirmiştir. Gerek atıksu karakterizasyonu bakımından gerekse aktif çamur prosesinin daha iyi açıklanması ve anlaşılması için çok bileşenli modellere geçilmiştir. Yakın geçmişe kadar yaygın olarak kullanılan iki bileşenli aktif çamur modelleri çıkış kalitesinin giriş substrat konsantrasyonundan bağımsız olduğu ve çıkış substrat konsantrasyonlarının aynı karaktere sahip oldukları noktasından hareketle gerçekleştirilmişlerdir. Ancak çok sayıda yapılan araştırma çıkış suyu kalitesinin giriş substrat konsantrasyonuna bağımlı olduğunu ve giriş ile çıkış substrat karakterinin tamamıyla farklı olduğunu göstermiştir (Ubay Çokgör ve diğ.,1999).

KOI parametresi, biyolojik ayrışma özelliklerine bağlı olarak daha detaylı bir sınıflandırmayı gerektiren farklı formlardaki organik karbonu kapsamaktadır. Bu nedenle girişteki toplam KOI(C_{T0}), toplam ayrışabilen KOI (C_{S0}) ile toplam inert KOI (C_I) şeklinde iki ayrı sınıfta ele alınmaktadır. İntert KOI fraksiyonu da çözülmüş inert KOI (S_I) ve partiküler inert KOI (X_I) biçiminde

ikiye ayrılmaktadır. Girişteki çözülmüş inert KOI, reaktördeki biyokimyasal reaksiyonlardan etkilenmeden sistemi terk ederken, partiküler inert KOI ise, aktif çamur tarafından bünyesine alınarak birikime uğramakta ve atılan çamur akımıyla sistemden uzaklaştırılmaktadır (Doğruel, 2000).

Biyolojik olarak ayrışabilen KOI (C_{S0}), Dold ve Marais (1986) tarafından ikili substrat modelinde dallara ayrılmaktadır. Buna göre; kolay ayrışabilen KOI (S_{S0}) ve yavaş ayrışabilen KOI (X_{S0}) şeklinde tanımlanmaktadır. Bu iki fraksiyon farklı biyolojik ayrışma hızlarına sahiptir. Her bir fraksiyon kendi içinde çok sayıda farklı biyolojik ayrışma hızlarına sahip bileşenlerden oluşmaktadır (Dold ve diğ., 1980). Kolay ayrışabilen KOI, basit karbonhidratlar, uçucu yağ asitleri, amino asitler, alkoller vb. gibi çözülmüş bileşiklerden meydana gelmekte ve sentez için doğrudan absorbe edilmektedir.

Dold ve Marais (1986) tarafından modelde partiküler organikler olarak tanımlanan yavaş ayrışabilen kısmın, partikül boyutuna göre çözülmüş, koloidal ve kompleks yapıda büyük organik maddelerden oluştuğu kabul edilmiştir. Bu bileşenin temel özellikleri, hücre duvarından geçememeleri ve adsorbsiyonları için hücre dışı hidrolize ihtiyaç duymalarıdır. Hidroliz, yavaş ayrışabilen organik maddelerin kullanım hızından dolayı hız sınırlayıcı adımı oluşturmaktadır. Hidroliz hızı atıksudaki farklı maddeler için önemli değişiklikler gösterdiğinden, tek bir değer için, bu fraksiyonun karakterize edilmesi güç olmaktadır. Bu bileşen ile ilgili yeni yaklaşım, hızlı hidrolize olabilen KOI (S_{H0}) ve yavaş hidroliz olabilen KOI (X_{S0}) şeklindedir (Henze, 1992; Orhon ve Artan, 1994). Atıksudaki KOI bileşenlerinin dağılımı Şekil 3.2'de verilmiştir.

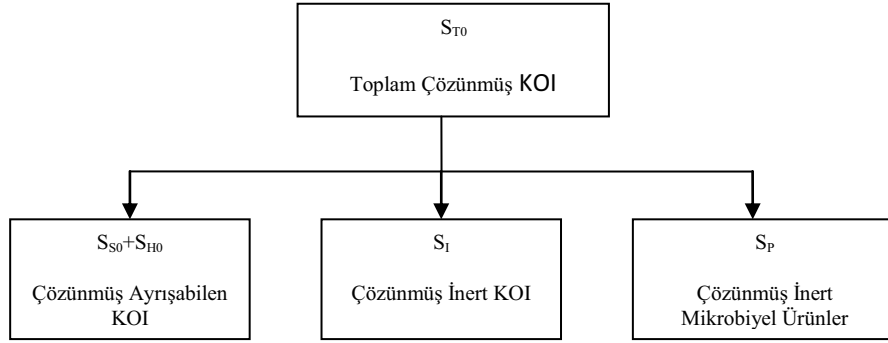


Şekil 3.2 Atıksudaki KOI Bileşenlerinin Dağılımı (Henze,1992; Orhon ve Artan, 1994)

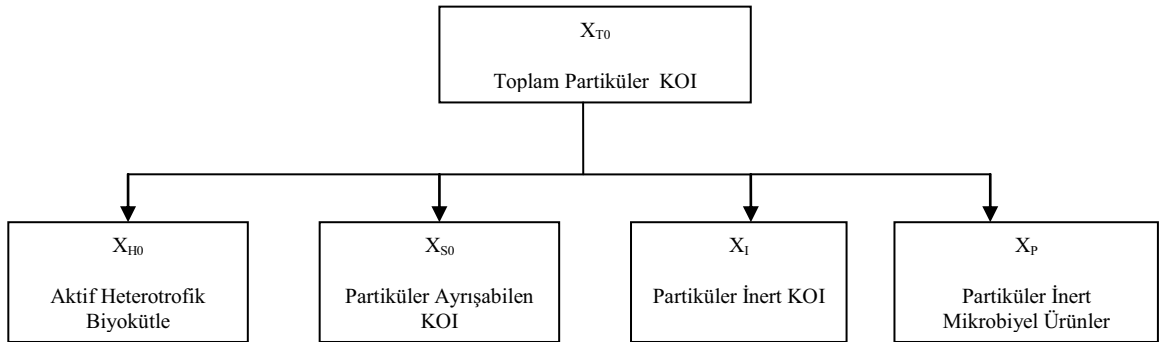
Biyolojik arıtmanın çıkış akımı, atıksudan daha farklı bir KOI yapısına sahiptir (Şekil 3.3). Çıkış akımındaki toplam çözünmüş KOI (S_{T0}), atıksudan kaynaklanan ve sisteme girdiği gibi çıkan biyolojik olarak ayrışmayan kısmı (S_I), biyolojik oksidasyondan sonra geriye kalan küçük bir kısmından ($S_{S0}+S_{H0}$) ve çözünmüş inert mikrobiyel ürünlerden (S_P) meydana gelmektedir (Şekil 3.3a). Sonuç olarak, çıkış akımı genellikle atıksudan daha fazla çözünmüş inert KOI içermektedir. Çıkıştaki toplam çözünmüş kalıcı KOI (S_R), sistemden değişime uğramadan ayrılan atıksudaki çözünmüş inert KOI'nin dışında çözünmüş inert mikrobiyel ürünleri de bünyesinde barındırmaktadır ($S_R=S_I+S_P$) (Ubay Çokgör ve diğ.,1999; Doğruel, 2000).

Partiküler KOI, çıkış akımında 4 bileşene sahiptir (Şekil 3.3b). Başlıca bileşen, karbon ve enerji kaynağı olarak biyolojik ayrışabilir KOI'yi kullanan ve reaktör içinde tutulan aktif biyokütle, X_{H0} 'dır. Diğer bileşen, hidroliz ve sonrasındaki kullanımdan kalan partiküler ayrışabilen organiklerin küçük bir kısmı olan X_{S0} 'dır. Çıkış akımında ayrıca, çamur tarafından tutulan ve reaktörde biriken giriş akımında mevcut partiküler inert KOI (X_I)'da yer alır. Dördüncü

bileşen mikrobiyel metabolik aktivitenin sonucunda oluşan partiküler inert ürün olan X_P 'dir (Orhon ve Artan, 1994).



(a) Çözünmüş KOI Bileşenleri



(b) Partiküler KOI bileşenleri

Şekil 3.3 Çıkış Akımındaki KOI Bileşenlerinin Dağılımı (Henze, 1992; Orhon ve Artan,1994).

3.4. Aktif Çamurda Çözünmüş İnert KOI Oluşumu

Çok iyi işletilen ve iyi tasarlanmış bir aktif çamur tesisinin çıkışında bile bir miktar biyolojik olarak ayrışamayan çözünmüş organik madde bulunduğu bilinmektedir. Bu organik katılar uzun temas süreleri sonunda dahi giderilememekte, hatta belli bir süreden sonra çözeltide organik madde artışı gözlenebilmektedir. Yapılan araştırmalar bu maddelerin biyokütle tarafından üretildiğini düşündürmektedir (Artan, 1987).

Aktif çamur mikroorganizmaları tarafından üretilen bu kalıcı organik bileşikler en iyi laboratuvar aktif çamur sistemlerinde saf, basit ve tamamiyle ayrışabilir organik bileşiklerden oluşan sentetik substratlar kullanılarak

gözlenebilir ve ölçülebilir (Chudoba, 1985).

3.5 KOI Bileşenlerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Arıtma tesisi çıkışındaki toplam organik madde miktarını, giriş akımındaki çözünmüş (S_I) ve partiküler (X_I) inert organik maddeler ve metabolik aktivite ile biyolojik arıtma sürecinde üretilen çözünmüş (S_P) ve partiküler (X_P) ürünleri belirler.

Özellikle kuvvetli atıksularda giriş akımındaki çözünmüş KOI bileşenleri sistemin arıtılabilirliğini ciddi olarak etkileyebilmekte veya farklı endüstri kategorileri için geliştirilmiş deşarj standartlarına ulaşmasını engelleyebilmektedir. Girişteki çözünmüş inert organik madde de yapısını hiç değiştirmeden çıkış akımına geçmektedir. Bu bileşen konvansiyonel atıklarda oldukça büyük öneme sahiptir (Germirli ve diğ., 1991).

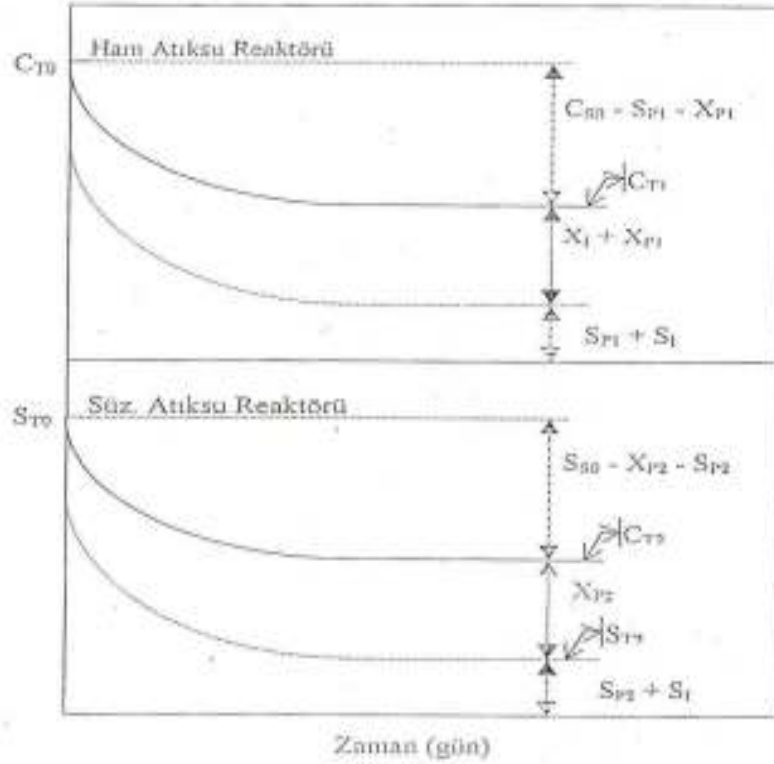
3.5.1 Çözünmüş inert (kalıcı) KOI bileşenlerinin belirlenmesi

Giriş akımındaki çözünmüş inert (kalıcı) organik maddenin (S_I) önemi, literatürde çok sayıda araştırmacı tarafından da kabul görmektedir. Giriş akımındaki çözünmüş inert organik maddelerin deneysel olarak doğrudan belirlenmesine olanak tanıyan yeni bir yöntem (Orhon ve diğ., 1994), sadece KOI ölçümlerine dayanmaktadır ve daha önceki yaklaşımlarla ilgili temel problemler elimine edilmektedir. Bu yöntem uyarınca giriş akımındaki çözünmüş inert organikler ile mikrobiyel metabolik aktivitenin sonucunda üretilen çözünmüş mikrobiyel ürünlerin ayrı ayrı belirlenmesine bağlı olarak daha önceki yaklaşımlarla ilgili temel problemler çözümlenmektedir (Doğruel,2000).

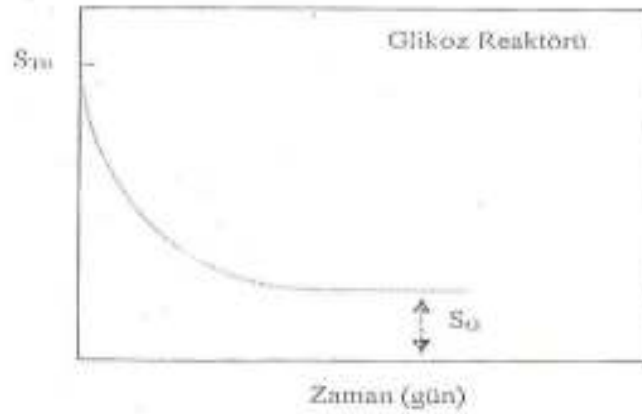
Yeni yöntem, S_I 'nin değerlendirilmesi için Germirli ve diğ.(1991) tarafından daha önce önerilen yöntemin bir modifikasyonu olarak Orhon ve diğ. (1994; 1999) tarafından partiküler ve çözünmüş inert KOI'nin doğrudan tayin edilmesi hesabında kullanılmıştır.

Bu yöntem, partiküler KOI değeri makul ölçüde büyük atıksu numuneleri için kullanılabilir. Yeni yöntem uyarınca ham atıksu reaktörü, süzölmüş atıksu reaktörü ile süzölmüş atıksuya eş değeri konsantrasyonda KOI içeren glikoz reaktörü kullanılarak; çözülmüş KOI konsantrasyonunun toplam KOI içerisindeki oranının büyük olması halinde ise, süzölmüş atıksu reaktörü ile süzölmüş atıksuya eşdeğeri konsantrasyonda KOI içeren glikoz reaktörünün yardımıyla deneysel çalışmalar yürütölmektedir.

Önceden aklime olmuş çok az miktarda (10-50mgUAKM/l) biyokötle ilave edilen her üç reaktörde de toplam ayrışabilen substratın tüketilmesi ve tüm biyokötlemin mineralize olması sonucunda, KOI deneylerinde elde edilen değeri sabit bir eşik değeriine ulaşmaktadır. Bu yöntemle ilişkin inert KOI profilleri Şekil 3.4'de verilmiştir (Doğruel, 2000).



(a) Ham Atıksu Reaktörü ile Süzölmüş Atıksu Reaktörü



(b) Glikoz Reaktörü

Şekil 3.4 İnert KOI profilleri (Doğruel,2000)

Süzölmüş atıksu örneği ile beslenen ikinci reaktör ve glikozla beslenen üçüncü reaktöre ait KOI değerleri aracılığıyla aşağıdaki bağıntılar elde edilebilmektedir (Orhon ve diğ.,1999):

$$Y_{SP} = f_{ES} \cdot Y_H = S_G \quad (3.7)$$

$$f_{ES} = \frac{1}{Y_H} \cdot \frac{SG}{ST_0} \quad (3.8)$$

çözünmüş reaktöründe S_I ve f_{EX} 'in belirlenmesi;

$$S_{P2} = S_{T2} - S_I \quad (3.9)$$

$$S_{P2} = f_{ES} \cdot Y_H \cdot (S_{T0} - S_I) \quad (3.10)$$

$$S_I = \frac{ST_2 - (f_{ES} \cdot Y_H \cdot ST_0)}{(1 - f_{ES} \cdot Y_H)} \quad (3.11)$$

$$X_{P2} = C_{T2} - S_{T2} \quad (3.12)$$

$$S_{S1} = S_{T1} - S_I \quad (3.13)$$

$$Y_{XP} = f_{EX} \cdot Y_H = X_{P2} / S_{S1} \quad (3.14)$$

$$f_{EX} = \frac{1}{Y_H} \cdot \frac{(C_{T1} - S_{T1})}{(S_{T1} - S_I)} \quad (3.15)$$

Ham atıksu reaktöründen X_I 'in belirlenmesi;

$$X_{T1} = C_{T1} - S_{T1} = X_I + X_{P1} \quad (3.16)$$

$$C_{S1} = C_{T1} - X_I - S_I \quad (3.17)$$

$$X_{P1} = f_{EX} \cdot Y_H \cdot (C_{T1} - X_I - S_I) \quad (3.18)$$

$$X_I = \frac{X_{T1} - f_{EX} \cdot Y_H \cdot (C_{T1} - S_I)}{(1 - f_{EX} \cdot Y_H)} \quad (3.19)$$

(3.9) ve (3.10) numaralı bağıntılar aracılığıyla elde edilen S_{P2} değerinin birbiriyle karşılaştırılması yoluyla yapılan hesaplamaların doğruluğu kontrol edilebilmektedir.

Literatürde yer alan tekstil endüstrisi atıksuyuna ait çözülmüş inert KOI konsantrasyonları Çizelge 3.1 'de sunulmaktadır.

Çizelge 3.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuyuna İlişkin Çözünmüş İnert KOI Konsantrasyonları (Doğruel,2000).

Parametre → İşlenen elyaf↓	S_{T0} (mgKOl/l)	S_I (mgKOl/l)	Y_{SP}	S_I/S_{T0}	Kaynaklar
Dokuma Kumaş	1176	90	0.044	0.077	(Orhon ve diğ.,1992)
Örgü Kumaş	800	88	0.040	0.110	(Orhon ve diğ.,1992)
Örgü Kumaş	535	117	0.088	0.219	(Orhon ve diğ.,1992)
Örgü Kumaş	686	150	0.064	0.219	(Eremektarve diğ.,1997)
Pamuklu	1165	260	0.080	0.223	(Germirli ve diğ.,1998)
Pamuklu	1900	170	0.039	0.089	(Germirli ve diğ.,1999)
Pamuklu ve Sentetik	1000	190	0.083	0.190	(Germirli ve diğ.,1991)
Pamuklu ve Polyester	1690	250	0.060	0.148	(Germirli ve diğ.,1998)
Polyester	1485	415	0.070	0.279	(Germirli ve diğ.,1998)
Jean	1700	100	0.045	0.059	(Germirli ve diğ.,1998)
Organize Tekstil Sanayi Atıksuyu	710	26	0.058	0.037	(Ubayçokgör,1997)
	470	12	0.026	0.026	(Ubayçokgör,1997)
	560	21	0.038	0.038	(Ubayçokgör,1997)

3.6 Çözünmüş İnert KOI İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Germirli ve diğerleri (1991) girişteki kalıcı çözünmüş KOI'yi saptamak amacıyla toplam çözünmüş KOI konsantrasyonları 1000 ile 9300 mg/l arasında değişen kağıt, mezbaha, antibiyotik, tekstil ve süt endüstrileri atıksuları üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmalarda kademeli ve karşılaştırmalı yöntemler uygulanmış ve bu iki yöntemin karşılaştırmalı değerlendirilmesi yapılmıştır.

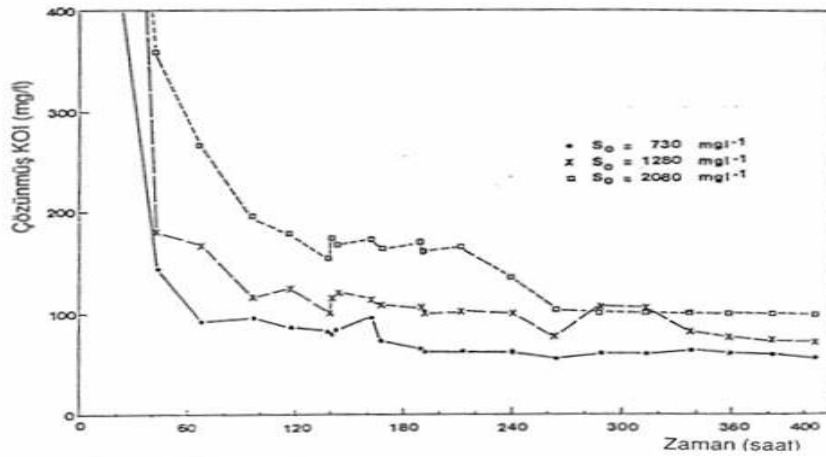
Kâğıt endüstrisinden alınan çözünmüş KOI'si 3340 mg/l olan kompozit bir numune kademeli yöntemle uygulanmıştır. Herbirinin havalandırma hacmi 2 lt olan beş tane kesikli reaktör kullanılmıştır. Birinci reaktör giriş çözünmüş KOI'si 730 mg/l'ye seyreltilmiş atıksu ile teşkil edilmiş; diğer reaktörlerde glikoz ilavesi ile giriş çözünmüş KOI'leri kademeli olarak 1055 mg/l, 1280 mg/l, 1580 mg/l ve 2080 mg/l'ye çıkarılmıştır. Reaktörler 15 gün süreyle % 50 atıksu + % 50 glikoz karışımına aklime edilmiş $X_0=10$ mg/l aktif çamurla aşılacaktır. 400 saatten

daha uzun bir süre boyunca çözünmüş KOI'leri izlenmiş ve uygun 3 reaktöre ait KOI profilleri Şekil 3.5'de verilmiştir.

KOI profilleri benzer eğilimler göstermiş olup önce bir ilk minimum değere ulaşmış sonra az bir artış gösterip ilk minimumdan daha düşük bir nihai platoya ulaşmıştır. Deney sonucunda elde edilen ilk minimum ve nihai çözünmüş KOI değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Beş reaktör için ilk minimum ve nihai çözünmüş KOI değerleri ile giriş çözünmüş KOI'ler arasında çizilen doğrunun eksenini kestiği noktalar S_1 değerleri olarak bulunmuştur. Buna göre, nihai KOI değerleri için S_1 konsantrasyonu 30 mg/l, ilk minimum KOI değerleri için 43 mg/l bulunmuştur.

Çizelge 3.2 Kağıt Endüstrisi İçin Kademeli Yöntemle Elde Edilen İlk Minimum ve Nihai KOI Değerleri (Germirli ve diğ., 1991).

Reaktör No	Giriş Çözünmüş KOI, mg/l	İlk Minimum Çözünmüş KOI, mg/l	Nihai Çözünmüş KOI, mg/l
1	730	79	55
2	1055	106	63
3	1280	117	72
4	1580	142	90
5	2080	156	97



Şekil 3.5 Kağıt Endüstrisi Atıksuları için KOI Profilleri (Germirli ve diğ.,1991).

Eremektar ve diğeri (1999) tarafından alkollü içecekler üreten bir tesise ait kimyasal ön arıtmadan geçirilen alkol distilasyon atıksularının iki aşamalı biyolojik arıtma (anaerobik + aerobik) ile giderimleri ve inert KOI fraksiyonları araştırılmıştır. Araştırılan atıksuyun özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Alkol Distilasyon Atıksularının Özellikleri (Eremektar ve diğ.,1999).

Parametre	Ham atıksu*	Anaerobik arıtım çıkış suyu	Aerobik arıtım çıkış suyu
Toplam KOI (mg/l)	14000	2350	900
Çözünebilir KOI (mg/l)	8000	1580	570
TSS (mg/l)	1145	795	385
TKN (mg/l)	250	140	125
T-P (mg/l)	50	2.5	2
Alkalinite	Belirlenmedi	1300	1430
pH	3.94	6.74	7.38

* Kimyasal arıtım çıkış suyu

Bu çalışmanın deneysel kısmı, atıksuların inert KOI fraksiyonları üzerinde etkili olan iki adımlı biyolojik arıtımın (anaerobik – aerobik) neden olduğu değişiklikleri izleyebilmek için uygun şekilde planlanmıştır. Bu amaçla, kimyasal bir arıtmadan geçirildikten sonra yukarıda bahsi geçen tesis çıkış suları araştırılan atıksu olarak kullanılmıştır. Birisi kimyasal arıtım çıkış sularından elde edilen (anaerobik arıtım giriş suyu), diğeri ise anaerobik arıtımın çıkış suları (aerobik arıtım giriş suyu) olmak üzere elde edilen kompozit örneklerin iki serisi deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Üç farklı örnek ile gerçekleştirilen inert KOI testlerinin sonuçları Çizelge 3.4’de özetlenmiş ve Çizelge 3.5’de gösterilerek değerlendirilmiştir. Çizelge 3.5’e göre anaerobik arıtımın giriş sularının aerobik koşullar altında kalıcı KOI testi sonuçları; $S_1 = 48$ mg/l ve $S_p = 67$ mg/l olarak elde edilmiştir.

Diğeri bir ifadeyle, başlangıçtaki 48 mg/l inert çözülmüş KOI, çözülmüş kalıcı mikrobiyel ürün oluşumu nedeniyle 115 mg/l’ye artmıştır. Seyrelme oranını

hesaplamak için, anaerobik arıtım ünitesi giriş suyu değerlerini karakterize eden 140 mg/l S_I ve 196 mg/l S_P değerleri, toplam kalıcı çözünmüş KOI konsantrasyonu (S_R) 336 mg/l değerine dönüştürülür. Benzer sonuçlar partiküler KOI için de gözlemlenmiştir; deneylerin başlangıcında 250 mg/l olarak belirlenen partiküler KOI olmasına rağmen, başlangıç biyolojik olarak ayrışmayan KOI yalnızca 35 mg/l'dir.

Çizelge 3.4 Kalıntı KOI Deneylelerinin Sonuçları(Eremektar ve diğ.,1999).

Hazırlık		Atıksuyla beslenen Reaktör I (KOI, mg/l)		Filtrelenmiş atıksuyla beslenen Reaktör II (KOI, mg/l)	
		C_T	S_T	C_T	S_T
-Anaerobik arıtım girişi	-Örnek içeriği	2350	1580	-	-
	-Deneylerin başlangıcı	805	555	615	545
-Aerobik inert KOI testi	-Deneylerin sonu	385	115	260	95
	-Süre (saat)	608	608	608	608
-Anaerobik arıtım girişi	-Örnek içeriği	2350	1580	-	-
	-Deneylerin başlangıcı	838	585	652	565
-Anaerobik inert KOI testleri	-Deneylerin sonu	485	240	340	210
	-Süre (saat)	840	840	840	840
-Aerobik arıtım girişi	-Örnek içeriği	900	570	-	-
	-Deneylerin başlangıcı	900	570	630	565
-Aerobik inert KOI testleri	-Deneylerin sonu	562	187	288	174
	-Süre (saat)	962	692	692	692

Anaerobik arıtım giriş suları ile yürütülen anaerobik inert KOI testleri, yukarıda bahsedildiği gibi sırasıyla 21 mg/l S_I ve 9 mg/l S_P ihtiva eden aerobik kalıntı KOI testi sonuçları ile karşılaştırıldığında anaerobik koşullar altında önemli farklılıklarla kompozit örnek sonuçlarıyla karşılaşılmaktadır.

Uygulanan seyreltme için doğrulama yapılacak olursa, araştırılan atıksu için bu değerler S_I ve S_P ($S_R = S_I + S_P = 84$ mg/l) için 59 mg/l ve 25 mg/l' dir. Aerobik koşullar altında anaerobik arıtım çıkış sularına uygulanan son deney serisi gözlem sonuçları, oluşan başlangıç kalıcı çözünmüş KOI (S_I), 109 mg/l ve metabolik ürünler olarak oluşan çözünmüş inert KOI (S_P), 78 mg/l' dir. Benzer

şekilde deneylerin başlangıcında 330 mg/l olan partiküler KOI' nin, yalnızca 238 mg/l' si inert olarak hesaplanabilir. İki aşamalı arıtım bütün olarak değerlendirildiğinde, 336 mg/l' lik çözünmüş kalıcı KOI düzeyi aerobik test boyunca kalıntı mikrobiyel ürünlerin oluşumu nedeniyle 187 mg/l' ye artmakta ve bunu takiben anaerobik faz sonucunda ise 109 mg/l' ye azalmaktadır.

Bu çalışmada; alkol üreten bir tesise ait çıkış suları kimyasal bir arıtmadan geçtikten sonra iki aşamalı biyolojik arıtımın (anaerobik – aerobik) neden olduğu değişiklikleri izleyerek inert KOI fraksiyonlarına göre araştırılmıştır. Çizelge 3.6'da verilen ana hatlar dahilinde deneysel sonuçlar değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.5 Kalıcı KOI Deneylerinin Değerlendirilmesi(Eremektar ve diğ.,1999).

Parametre	Aerobik Koşullar Altında		Anaerobik Koşullar Altında
	Anaerobik arıtım çıkış suları	Aerobik arıtım çıkış suları	Anaerobik arıtım çıkış suları
Örneklerin başlangıç KOI si	2350	900	2350
Seyreltme oranı	0.343	-	0.357
$C_{T1} - S_{T1} = X_{P1} + X_I$	270	375	245
$C_{T2} - S_{T2} = X_{P2}$	165	114	130
$\Delta C_{T1} = C_{T0} - C_{T1}$	420	338	353
$\Delta C_{T2} = S_{T0} - C_{T2}$	295	282	245
$X_{P1} = X_{P2}(\Delta C_{T1}/\Delta C_{T2})$	235	137	187
$X_I = (C_{T1} - S_{T1}) - X_{P1}$	35	238	58
$S_{T1} - S_{T2} = S_{P1} - S_{P2}$	20	13	30
$S_{P1} = (S_{T1} - S_{T2})/[1 - (\Delta C_{T2}/\Delta C_{T1})]$	67	78	9
$S_I = S_{T1} - S_{P1}$	48	109	21
Örneklerin çözünebilir inert KOI si	140	109	59
Çözünebilir mikrobiyel ürün	196	78	25
Örneklerin partiküler inert KOI değerleri	102	238	163
Partiküler mikrobiyel ürünler	686	137	524

KOI=mg/L

Çizelge 3.6 Örneklerin KOI Fraksiyonları (Eremektar ve diğ.,1999).

KOI fraksiyonları	Anaerobik arıtım çıkış suyu		Aerobik arıtım çıkış suları
	Aerobik test	Anaerobik test	Aerobik test
S_I/C_{TO}	0.06	0.03	0.12
X_I/C_{TO}	0.04	0.07	0.26
S_P/C_{TO}	0.08	0.01	0.09
S_P/C_{SO}	0.09	0.01	0.14
X_P/C_{TO}	0.29	0.22	0.15
X_P/C_{SO}	0.33	0.25	0.25
S_R/C_{TO}	0.14	0.04	0.21

C_{TO} = çıkış suyu toplam KOI;

C_{SO} = Çıkış suyu biyolojik olarak ayrışabilir KOI

Tekstil endüstrisi atıksuyunda arıtılabilirlik çalışmaları ve kalıcı KOİ'nin belirlenmesi amacıyla Pınarlı ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada, tekstil endüstrisi atıksularının arıtıldığı bir biyolojik arıtma tesisinde arıtma veriminin artırılması amacıyla arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Dengeleme havuzu çıkışındaki alınan atıksu üzerinde 500 mg/l $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (Alum), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $FeSO_4$ kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal ön arıtılabilirlik çalışmaları sonucunda sırasıyla %64, %66 ve %70 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Biyolojik arıtmada kullanılan atıksuyun bileşimi Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Biyolojik Arıtma Çalışmasında Kullanılan Atıksuyun Özellikleri (Pınarlı ve diğ.,1999).

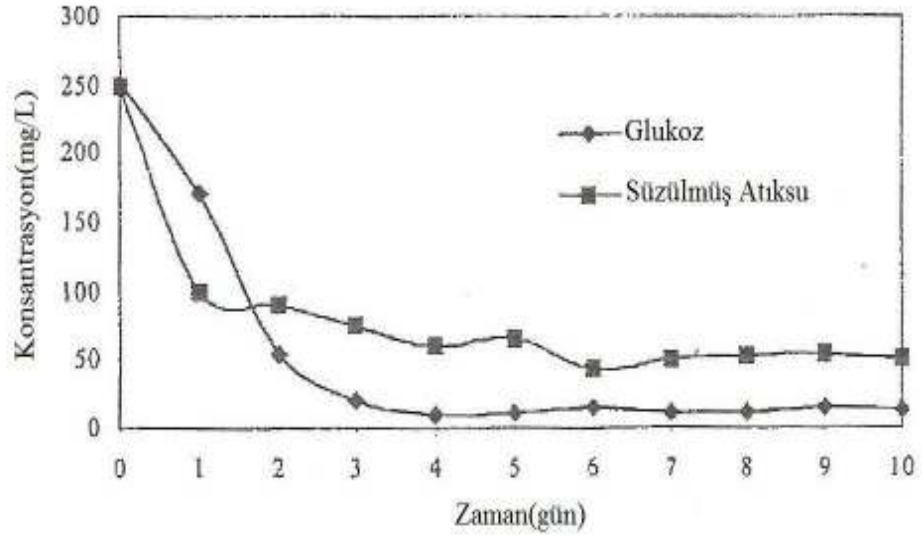
Parametre	Atıksuda Ölçülen Değer
KOI(mg/l)	352
Süzülmüş KOI (mg/l)	326
AKM (mgMLSS/l)	5
Toplam Kjeldahl Azotu (mg/l)	9
Toplam Fosfor (mg/l)	1.23
pH	9

Kimyasal arıtmadan çıkan atıksular ayrıca 2 litre hacminde laboratuvar ölçekli kesikli bir reaktör sisteminde 20°C’de biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarına tabi tutulmuştur. Reaktörün pH değeri 7.0 civarında sabit tutularak, mikroorganizmaların gereksinim duyduğu nütriyentler ve oksijen yeterli miktar temin edilmiştir. Reaktörün çıkış suyunda %92 oranında toplam KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Ayrıca kimyasal arıtmadan çıkan atıksuyun üzerinde karşılaştırılmalı yöntem kullanılarak kalıcı KOİ (S_I) miktarı 70 mg/l, mikrobiyal ürün(S_R) konsantrasyonu ise 18 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Tekstil atıksularının fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak arıtılabilirliği ile ilgili olarak Çiner ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada kimyasal arıtmadan geçirilmiş olan tekstil atıksularının karşılaştırılmalı metod kullanılarak girişteki kalıcı KOİ (S_I) ve çözülmüş mikrobiyel ürün (S_P) konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu amaçla, kimyasal arıtmadan geçirilmiş aynı başlangıç KOİ konsantrasyonuna sahip filtre edilmiş atıksu (230 mg/l) ve glikoz (240 mg/l) ile beslenen 2 litre hacminde paralel çalışan aerobik batch (kesikli) reaktörler kullanılmıştır. Reaktörlere çok küçük miktarda (10-50 mgVSS/l) biyokütle ilave edilmiştir. Deneylere ayrışabilir substratın tamamı tükenip minimum çözülmüş KOİ seviyesine ulaşana kadar yeterince uzun bir süre devam edilmiştir. Sonuçta, glikoz reaktöründeki minimum çözülmüş KOİ seviyesi 13 mg/l iken atıksu reaktöründe 50 mg/l ‘ye ulaşmıştır. Tesis çıkışında başlangıçtaki çözülmüş kalıcı KOİ, $S_I=37$ mg/l ve çözülmüş mikrobiyel ürün konsantrasyonu $S_P=13$ mg/l olarak hesaplanmıştır. Çözülmüş inert KOİ’nin belirlenmesinde kullanılan kimyasal olarak arıtılmış olan atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8 Kimyasal arıtıma tabi tutulmuş atıksuyun özellikleri (Çiner ve diğ.,2003).

Parametre	Atıksuda Ölçülen Değer
KOI(mg/l)	250
Süzülmüş KOI (mg/l)	230
AKM (mgMLSS/l)	28
Toplam Kjeldahl Azotu (mg/l)	25
Toplam Fosfor (mg/l)	1.9
pH	9



Şekil 3.6 Çıkış suyunda çözünmüş inert KOI'nin belirlenmesi(Çiner ve diğ.,2003)

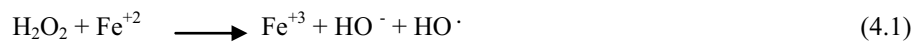
4. FENTON PROSESİ (FeSO₄/H₂O₂)

Fenton metodu, 1894 yılında H.J.H Fenton tarafından keşfedilmiştir. Fe(II) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) arasındaki birim reaksiyonu açıklamakta, zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin (OH[·]) meydana geldiğini belirtmektedir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptir. Hidrojen peroksit-ferro iyonu sistemi fenton reaktifi olarak bilinmektedir (Gökkuş, 2006).

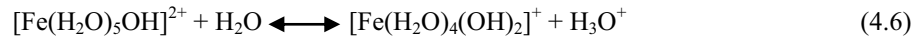
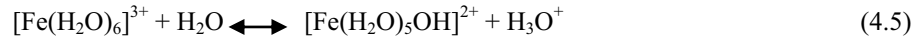
Son yıllarda atıksuların arıtımı için ilgi, Fenton prosesleri gibi fotokimyasal ileri oksidasyon yöntemleri üzerine odaklanmıştır. Fenton prosesi tekstil endüstrisi atıksularında renk giderimi amacıyla en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu proses oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarını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

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

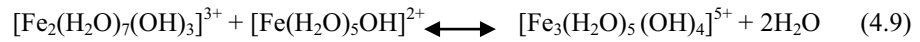
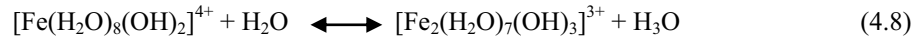
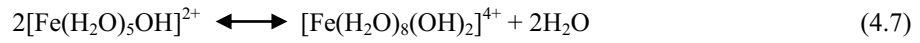
Hidrojen peroksit ve demir iyonları asidik ortamlarda daha kararlıdır. Asidik koşullar altında aşırı demir iyonlarının bulunduğu ve organik madde içeren sulu bir sisteme hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki redoks reaksiyonları meydana gelir (Walling and Kato, 1971).



Hidroksil radikalleri bu çalışmada kullanılan organik substrat (RH) benzeri doymun olmayan boya moleküllerine saldırıda bulunacaktır. Buna bağlı olarak, boya molekülünün kromofor veya kromojen yapısını yıkarak renksizleştirmeyi sağlamaktadır. Yukarıdaki redoks reaksiyonlarından oluşan demir iyonları hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girerek demir hidroksi kompleksleri oluşturur ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelir (Kuo,1992).



pH 3,5-7 aralığında yukarıdaki kompleksler oluşur.



Atıksuda geriye kalan rengi giderilmiş olan boya molekülleri yumaklaştırılarak çöktürülmektedir. Bu nedenle proses KOI'yi düşürerek oksidasyonun dezavantajını kapatır ve arıtma sonrasında çamur oluşumunu minimize ederek koagülasyon etkisini artırılabilir (Kaptan, 2002).

4.1 Fenton Prosesinin Etkileyen Faktörler

Fenton proseslerinin verimine etki eden başlıca faktörler: atıksuyun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarları (Gürses, 2004).

4.1.1 pH etkisi

Fe^{+2} ve H_2O_2 'in redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha karardır ve $\bullet\text{OH}$ radikalleri en verimli biçimde asidik pH'ta üretilir. Fenton prosesleri, demirin düşük pH ortamında suda daha iyi çözünmesi nedeniyle asidik pH değerlerinde etkilidir ve $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi pH=2.8-3.0 arasında maksimum katalitik aktiviteye sahiptir .

Fenton prosesi ile yürütülen çalışmalarda işletme pH değerinin 3 civarında olduğu belirtilmiştir (Benitez ve diğ.2001;Gürses 2004; Azbar ve diğ., 2004). Çözeltilerin pH değerinde meydana gelen ani düşüşler veya yükselişler demirin katalitik aktivitesini düşürür.

4.1.2 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık H_2O_2 'in dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır.

4.1.3 Organik ve inorganik bileşiklerin etkisi

Suda sıkça bulunan bazı bileşikler Fenton prosesiyle oluşan reaktif türlerle reaksiyona girer, sistemdeki reaktifler için ilave gereksinimle kullanılır. Bu bileşikler veya iyonlar hedeflenen kirleticiyi dikkate almadan reaktif türleri ($OH\bullet$) alacak şekilde reaksiyona girerek sistemin performansını etkileyebilirler. Karbonat ve bikarbonat iyonları, doğal sular ve atık sularda sıkça bulunan $OH\bullet$ engelleyicilere örnek olarak verilebilir. Bu yüzden alkalinite önemli sistem parametresidir. Eğer alkalinite yüksekse, giriş suyu pH değerinin karbonat-bikarbonat dengesinin karbonattan karbonik asite değişimine uyumlu olması gerekir (EPA, 2001).

Fenton prosesinin başlıca avantaj ve dezavantajları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Fenton prosesinin başlıca avantaj ve dezavantajları (Robinson ve diğ., 2001).

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım ihtiyacı az	İlave kimyasal harcamaları
Biyolojik arıtma için zehirliliğin indirgenmesi	Çamur oluşumu ve uzaklaştırma masrafı
KOI azaltılması	Tuz oluşumu
Kısmi oksitlenme, toksik ve erimeyen bileşiklerin tamamıyla etkisizleşmesi	Uygun kimyasal reaksiyon ortamının sürdürülmesinin güçlüğü
Uygulanabilirliğinin kolaylığı	Köpüklenme
Hidrolik bekleme süresini az olması	Demir katalizörler hidroksil lekeleri meydana getirirler.

4.2 Fenton Prosesinin Tekstil Endüstrisi Atıksularına Uygulanması

Kuo (1992), reaktif, dispers, asit, direkt ve bazik boyarmaddelerden kaynaklanan rengin Fenton prosesi ile giderilmesi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda, KOI giderme verimini %88 civarında bulunmuştur. Fakat $pH > 4$ olduğu zaman dikkate değer bir renksizleştirme işleminin olmadığı gözlemlenmiştir. $pH = 5-7$ civarında KOI değerinde bir artış olduğunu ve bunun durumunda atıksu içerisindeki hidrojen peroksitten kaynaklandığını gözlemlemiştir. Dispers boyar maddeler için $pH > 9$ olduğu zaman renk gideriminde artış olmasının demir iyonları tarafından oluşturulan koagülasyondan kaynaklandığını göstermiştir.

Solozenko et al. (1995), Fenton reaksiyonu ile azo boyarmaddelerinde renk giderimini çalışmışlardır. Azo boyar maddelerinin renginin gideriminde Fenton reaksiyonunun pH 'dan etkilendiğini, sıcaklığın artmasıyla ve güneş ışığı altında reaksiyonların hızlandığını belirlemişlerdir.

Kang et al. (1997), sentetik ve gerçek numunelere demir sülfat ilave ederek kimyasal koagülasyon işlemi ile Fenton prosesini uygulamışlar, renk ve KOI giderim verimlerini karşılaştırmak için deneyler yapmışlardır. Demir sülfat için en uygun pH değerini 8-10 arasında olduğunu ve bu aralıklarda renk ve KOI giderme verimlerinin sırasıyla %83-86 ve %30-38 olduğunu belirlemişlerdir.

Lin ve Liu (1997), Fenton prosesini 0.2 g/l olarak hazırlanan polivinil alkol (PVA) ve direkt boya yada polivinil alkol reaktif boya sentetik tekstil numunelerine uygulamışlar, iki basamaklı Fenton prosesinin tek basamaklı Fenton prosesine oranla KOI ve renk gideriminde daha iyi sonuçlar verdiğini göstermişlerdir. Bu çalışmada optimum pH 3, sıcaklık $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak izlenlenmiştir. $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı, 400/1000 mg/L olması durumunda % 86'lık bir giderim verimine ulaşmışlardır.

Külünk (2000) tarafından yapılan çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan asit boyar maddelerinden kaynaklanan rengin gideriminde Fenton prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Optimum koşulları pH 3, 500 mg/L

FeSO₄ ve 600 mg/L H₂O₂ olarak belirlemişler ve %91 renk giderimi sağlamışlardır. En yüksek KOI girimini %81 ile 800 mg/L FeSO₄ ve 300 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında elde etmişlerdir.

Akal Solmaz ve diğ. (2006) biyolojik olarak arıtılmış tekstil endüstrisi atıksularında fenton prosesiyle 400 mg/L FeSO₄ ve 200 mg/L H₂O₂ dozlarında pH 3'de %78 KOI ve %95 renk giderimi elde etmişlerdir.

Üstün ve Akal Solmaz (2006) yaptıkları bir çalışmada karışık tekstil endüstrisi ağırlıklı bir OSB atıksu arıtma tesisi çıkışından alınan atıksu numunesi üzerinde Fenton prosesini uygulayarak renk ve KOI giderim verimlerini incelemişlerdir. Fenton için en uygun koşulları pH 4 olarak ve Fe⁺²/H₂O₂ için 1/5 molar oranında optimum renk ve KOI giderim verimi elde etmişlerdir. Düşük konsantrasyonlarda dahi deşarj standartlarını sağlamış ve %50 civarında KOI giderimi sağlanmıştır.

Wang ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada kot yıkama atıksularının birleştirilmiş koagülasyon, hidroliz/asidifikasyon ve fenton oksidasyonu ile full-ölçekli bir arıtma tesisindeki arıtım performansı incelenmiştir. Sistemin KOI, BOI, AKM, renk ve aromatik bileşikler için giderim verimi sırasıyla % 95, % 94, % 97, % 95 ve % 90 olarak elde edilmiştir.

5.MATERYAL VE METOT

Deneysel çalışmalar pamuklu kumaşa baskı boyama işlemi yapan bir tekstil fabrikasından alınan atıksu örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tekstil fabrikasındaki farklı proseslerden ayrı kanallarla gelen atıksulardan 2 farklı zamanda 2 saatlik kompozitler halinde alınan numunelerle atıksu karakterizasyonu yapılmıştır. Atıksuyun arıtılabilirliğini ortaya koymak için kimyasal ve biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Arıtılabilirlik çalışmalarında biyolojik arıtma öncesi ön arıtma seçeneği olarak kimyasal yöntemler (kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesi ve FeSO₄ koagülasyonu) kullanılmıştır.

5.1 Deneysel Çalışmaların Yürütülmesi

5.1.1 Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları

Kimyasal koagülasyon ve Fenton prosesi Şekil 5.1’de verilen jar testi düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiş ve izlenen yöntemler aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Fenton prosesi Kuo’nun (1992) kullandığı prosesin modifikasyonu olup, hacmi 500 ml olan beherlere 250 ml hacminde konan ham atıksu numunesinin pH değeri 2.0-6.0 aralığına 0.1 N H₂SO₄ ve 0.1 N NaOH kullanılarak getirilmiştir. Jar testi düzeneğinde FeSO₄ ve H₂O₂ atıksu numunesine eklendikten sonra numune 200 rpm’de 2 dakika hızlı ve 30 rpm’de 20 dakika yavaş karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 30 dakikalık çökeltim sonunda üst fazdan alınan numunenin pH’ı 7.5-8.0’e yükseltilmiştir. pH ayarlaması yapılan numuneler 30 dakika çökeltim bırakılarak üst fazdan alınan numune 0.45 µm çapında filtre kağıdından süzülerek renk ve KOI ölçümleri yapılmıştır.

Fenton prosesine ait deneysel çalışmalar, Fenton prosesinin veriminde etkin rol oynayan faktörlerin optimum düzeylerini bulacak şekilde yapılmıştır.

Kimyasal koagülasyon prosesi deneylerinde FeSO₄ koagülantı ve anyonik polielektrolit birlikte uygulanmıştır. FeSO₄ koagülasyonunda, 250 ml hacmindeki

ham atıksuya pH 6.0-10 arasında FeSO₄'ın 300 mg/l'den 1000 mg/l'ye artan konsantrasyonları ve 2 mg/l anyonik polielektrolit konsantrasyonu eklenmiştir. FeSO₄'ın eklenmesini takiben 2 dakika süreyle 200 rpm'de hızlı karıştırma, 20 dakika süreyle 30 rpm'de yavaş karıştırma işlemi uygulandıktan sonra, flokların çökmesi için 1 saat bekletildikten sonra üst fazdan alınan numunenin pH'ı 7.5-8.0'e getirildikten sonra 0.45 µm çapında filtre kağıdından süzülerek renk ve KOI ölçümleri yapılmıştır.



Şekil.5.1 Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan jar testi düzeneği.

5.1.2 Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları

Çok sayıda araştırmacı endüstriyel atıksuların arıtılmasında istenen deşarj standartlarını sağlamak için biyolojik arıtma ünitelerinden önce ön arıtma veya kimyasal arıtma sistemleri uygulamanın iyi sonuçlar verdiğini belirtmiştir (Pınarlı ve diğ., 1999).

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmasında; Cumhuriyet Üniversitesi atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzundan alınan aktif çamur, optimum işletme koşullarında çalıştırılan ham atıksu örneği ile beslenerek aklime edilmiştir. Ham atıksu ile beslenen aerobik kesikli reaktörde yürütülen biyolojik arıtılabilirlik

çalışmalarında F/M oranı 0.4 olan sistemde 20 gün boyunca deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında %70'in üzerinde KOI giderim verimi elde edilmiştir.

Atıksuyun KOI cinsinden performansını değerlendirmek üzere sistemin çözünmüş inert KOI'sini belirlemek amacıyla Orhon ve diğ. (1999) tarafından önerilen metoda göre 3 adet aerobik kesikli reaktör kurulmuştur. Birinci reaktör glikoz çözeltisi ile ikincisi ham atıksu (fenton çıkış suyu) ile, üçüncü reaktör ise süzölmüş atıksu (süzölmüş fenton çıkış suyu) ile doldurulup, daha önceden yarı yarıya atıksu-glikoz çözeltisine aklime edilmiş olan aşu mikroorganizmaların küçük miktarı ilave edilerek sistem çalıştırılmaya başlanmıştır. Her 24 saatte düzenli olarak reaktörlerden numune alınarak KOI değışimleri izlenmiştir. Günlük su seviyeleri işaretlenerek buharlaşan miktarda saf su ilave edilmiştir. Her üç reaktörde de toplam ayrışabilen substrat tükenip, tüm biyokütle mineralize olup ve KOI deneylerinde sabit bir eşik değerine ulaşmcaya kadar deneylere devam edilmiştir. Alınan numunelerde toplam ve süzölmüş KOI'lere bakılmıştır. Kurulan kesikli tam karışımli aerobik reaktör sistemi Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2 Çözünmüş inert KOI'nin belirlenmesi için kullanılan kesikli aerobik reaktör sistemi.

5.1.3 Analitik Yöntemler

Atıksu karakterizasyonunda yapılan bulanıklık, KOI, AKM, toplam çözünmüş katı madde, alkalinite deneyleri Standard Metodlar (1998)'e göre yürütülmüştür. Amonyum azotu ve ortafosfat deneyleri hazır kit yöntemiyle Nova 60 spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

Renk ölçümleri spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Atıksuyun renk ölçümü 400-700 nm dalga boyları arasındaki maksimum absorbanstaramasına göre belirlenen 518 nm dalga boyundaki absorbanst ölçümüne göre ve EN ISO 7887'de verilen "Renklilik Sayısı" esasına göre yapılmıştır. Renk giderim verimi 518 nm dalga boyunda yapılan ölçüm sonuçlarına göre belirlenmiştir.

6.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

6.1 Alınan Numunenin Özellikleri

Deneysel çalışmalar pamuklu kumaşa baskı boyama işlemi yapan bir tekstil fabrikasından alınan atıksu örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tekstil fabrikasındaki farklı proseslerden ayrı kanallarla gelen atıksulardan alınan numunelerle atıksu karakterizasyonu yapılmıştır. Numuneler 2 saatlik, 2 farklı zamanda kompozit olarak; yıkama ve baskı boyama proseslerinin ve baskı boyama palet yıkama sularının kanallarından ayrı ayrı alınmıştır. Kullanılan boya üretim şekline göre değiştiği için atık suların karakterizasyonunda farklılıklar bulunmaktadır. Arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 6.1' de verilmiştir.

İncelenen tekstil fabrikasında arıtma tesisi bulunmamaktadır. Alınan atıksuların tesisi tam olarak yansıtmadığı düşünülerek ve tesisin mevcut bir dengeleme havuzunun bulunmamasından ötürü palet yıkama suları ile yıkama- haşıl sökme-ağartma kanallarından alınan atıksu numuneleri ½ oranında karıştırılarak tesisi temsil etmesi daha muhtemel bir karışım hazırlanarak deneylere devam edilmiştir.

6.2.Kimyasal Arıtılabilirlik Sonuçları

6.2.1 Fenton prosesi

Fenton prosesine ait deneysel çalışmalarda proses veriminin büyük ölçüde bağlı olduğu parametreler, çözeltinin pH'ı, ilave edilen H₂O₂ ve FeSO₄'ın konsantrasyonu, yavaş karıştırma süresidir. Deneysel çalışmalarda fenton prosesini etkileyen bu parametreler optimize edilmeye çalışılmıştır.

Fenton prosesinde öncelikli olarak arıtma verimini etkileyen parametrelerden pH değeri tespit edilmiştir. Optimum pH değerinin belirlenmesi için ham atıksuyun pH'ı 2-6 aralığında, 400 mg/l FeSO₄ ve 300 mg/l H₂O₂ sabit konsantrasyon değerlerinde Fenton prosesi uygulanmıştır. Atıksu numunelerinde farklı pH değerlerinde elde edilen renk ve KOI giderim verimleri Çizelge 6.2'de verilmiştir. Doğal suyun renginin ölçümünde 436 nm dalga boyunun kullanılması

Çizelge 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksuyun karakterizasyonu

Atıksu numunesi	KOI (mg/L)		Bulanıklık (NTU)	AKM (mg/L)	TÇM(mg/l)	Alkanite (mgCaCO ₃ /L)	NH ₄ -N (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	pH	EC (μ s)	Renk (1/cm)		
	Toplam KOI	Çözünmüş KOI									436nm	525nm	620nm
Yıkama-Ağartma-Haşıl Sökme*	1756	1468	72.6	40	2793	480	-	-	6.81	2510	0.190	0.301	0.116
Yıkama-Ağartma-Haşıl Sökme	1578	1069	70.7	267	-	990	-	-	10.66	3350	0.186	0.120	0.038
Baskı boyama ve Palet yıkama	239	185	103.1	30	836	487	0.15	35.1	8.21	1009	0.418	0.437	0.112

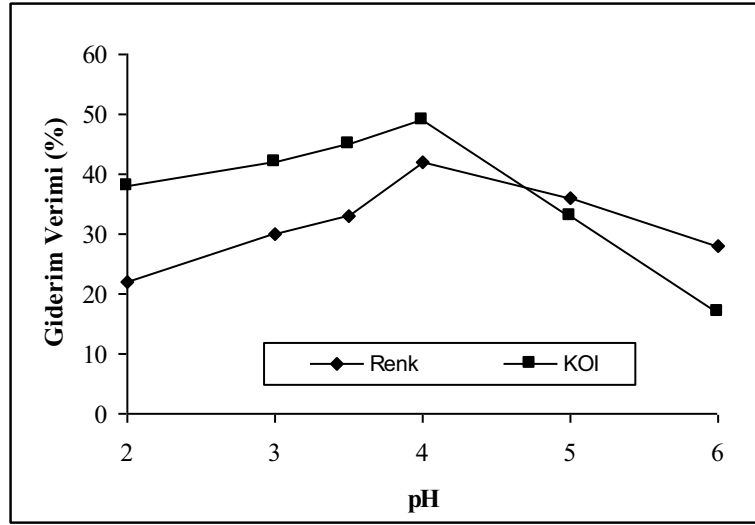
* kompozit olarak alınan ilk numune

Çizelge 6.2 Renk ve KOI gideriminin atıksuyun pH değerine bağlı olarak değişimi.

pH	Absorbans (cm ⁻¹)				Renk Giderimi(%)	KOI (mg/l)	KOI Giderimi(%)
	436 nm	518 nm	525 nm	620 nm			
2	0,593	0,173	0,246	0090	38	850	22
3	0,652	0,161	0,158	0,107	42	764	30
3.5	0,669	0,154	0,152	0,111	45	732	33
4	0,687	0,143	0,138	0,118	49	633	42
5	0,662	0,187	0,185	0,117	33	698	36
6	0,610	0,232	0,229	0,132	17	784	28
Ham numune	0,359	0,279	0,276	0,116	-	1090	-

ve deneysel çalışmada yapılan ölçümlerin absorbans değerlerinin yüksek olması nedeniyle, ölçümler endüstriyel atıksular için uygun olan 525 nm ve 620 nm’de yapılmıştır. Renk giderim verimi ise, 518 nm dalga boyunda yapılan ölçüm sonuçları esas alınarak hesaplanmıştır.

Renk ve KOI giderim verimleri göz önüne alındığında işletme için optimum pH değerinin 4 olduğu Çizelge 6.2’den görülmektedir. Renk giderim verimleri pH’ın artmasıyla azalmakta, 4 pH’da ise 518 nm dalga boyunda ani bir düşüş göstermektedir. Bunun nedeni pH<4 iken demir iyonlarının ve hidrojen peroksitin daha kararlı olmasıdır. Diğer taraftan pH>4 iken kararsız halde bulunan Fe⁺² iyonları kolaylıkla Fe⁺³ iyonlarına dönüşebilir (Kuo, 1992; Swaminathan ve diğ., 2003). KOI giderim verimlerinde de pH=4 değerine kadar artış görülmekte daha sonra giderim verimi düşmektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 Atıksuda pH'a bağlı renk ve KOI giderim veriminin değişimi

Optimum pH belirlendikten sonra H_2O_2 konsantrasyonu 200, 300, 400 ve 500 mg/l değerlerinde sabit tutularak 100-1250 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda $FeSO_4$ ilave edilmiş ve optimum $FeSO_4$ miktarı belirlenmiştir. Farklı $FeSO_4$ konsantrasyonlarında elde edilen renk ve KOI giderim verimleri Çizelge 6.3-6.6'da görülmektedir.

Çizelge 6.3 Atıksuda renk ve KOI gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ($H_2O_2=200$ mg/l).

$FeSO_4$ (mg/l)	Absorbans (cm^{-1})			Renk Giderimi(%)	KOI (mg/l)	KOI Giderimi(%)
	518 nm	525 nm	620 nm			
300	0,132	0,128	0,091	38	654	37
400	0,126	0,120	0,078	41	571	45
500	0,122	0,115	0,049	42	549	47
600	0,114	0,112	0,046	46	538	48
750	0,104	0,090	0,039	51	527	49
1000	0,097	0,093	0,037	54	497	52
1250	0,102	0,116	0,048	52	508	51
Ham numune	0,212	0,210	0,096	-	1037	-

Çizelge 6.4 Atıksuda renk ve KOI gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (H₂O₂=300 mg/l).

FeSO ₄ (mg/l)	Absorbans (cm ⁻¹)			Renk Giderimi(%)	KOI (mg/l)	KOI Giderimi(%)
	518 nm	525 nm	620 nm			
300	0,126	0,128	0,088	42	591	44
400	0,117	0,120	0,076	46	538	49
500	0,112	0,115	0,054	48	506	52
600	0,104	0,101	0,046	52	463	56
750	0,095	0,090	0,040	56	443	58
1000	0,086	0,093	0,036	60	411	61
1250	0,082	0,116	0,031	62	390	63
Ham numune	0,216	0,214	0,093	-	1054	-

Çizelge 6.5 Atıksuda renk ve KOI gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (H₂O₂=400 mg/l).

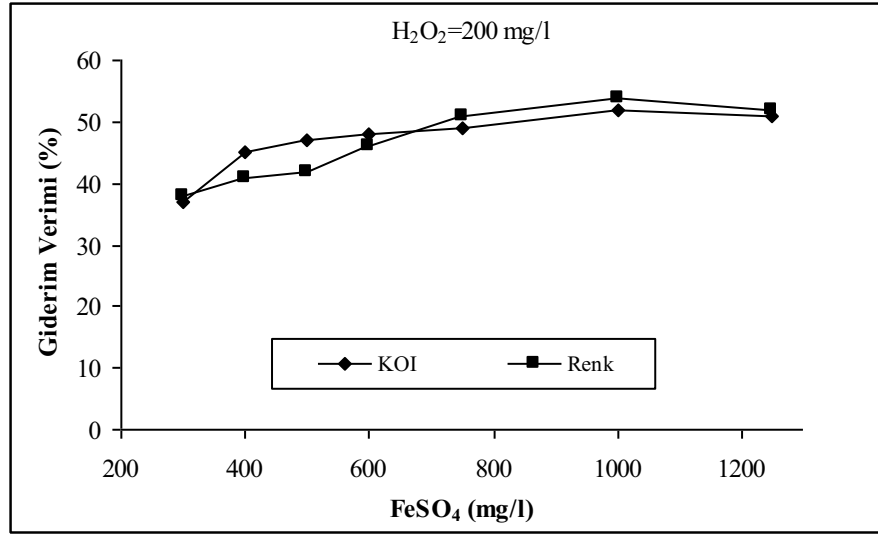
FeSO ₄ (mg/l)	Absorbans (cm ⁻¹)			Renk Giderimi(%)	KOI (mg/l)	KOI Giderimi(%)
	518 nm	525 nm	620 nm			
100	0,149	0,145	0,083	37	814	22
200	0,136	0,131	0,076	42	667	36
300	0,127	0,125	0,071	46	573	45
400	0,115	0,120	0,062	51	490	53
500	0,109	0,113	0,056	54	459	56
600	0,106	0,103	0,049	55	442	58
750	0,094	0,090	0,042	60	397	62
1000	0,089	0,086	0,038	62	386	63
1250	0,085	0,081	0,033	64	355	66
Ham numune	0,236	0,232	0,108	-	1044	-

Çizelge 6.6 Atıksuda renk ve KOI gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (H₂O₂=500 mg/l).

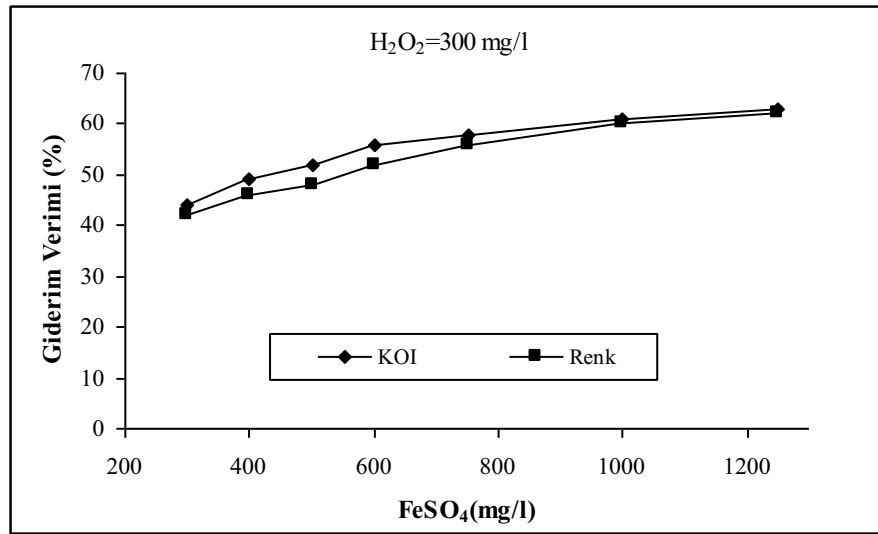
FeSO ₄ (mg/l)	Absorbans (cm ⁻¹)			Renk Giderimi(%)	KOI (mg/l)	KOI Giderimi(%)
	518 nm	525 nm	620 nm			
300	0,105	0,102	0,067	50	541	49
400	0,096	0,093	0,059	54	474	55
500	0,092	0,089	0,054	56	442	58
600	0,088	0,086	0,046	58	410	61
750	0,081	0,078	0,038	61	390	63
1000	0,079	0,076	0,035	62	389	63
1250	0,077	0,074	0,025	63	369	65
Ham numune	0,209	0,206	0,095	-	1052	-

Renk giderimi FeSO₄ konsantrasyonunun artışıyla düzenli olarak artmaktadır. KOI giderimi de FeSO₄'ın 750 mg/l'ye artmasıyla artmakta daha yüksek dozlarda ise giderim verimi çok fazla değişmemektedir. Çizelge 6.3-6.6' dan görüldüğü üzere pH 4 değerinde maksimum renk ve KOI giderim verimi 1250 mg/l FeSO₄ konsantrasyonunda elde edilmiştir. Ancak getireceği kimyasal masraflar göz önüne alındığında optimum verim 750 mg/l FeSO₄ konsantrasyonunda elde edilmiştir.

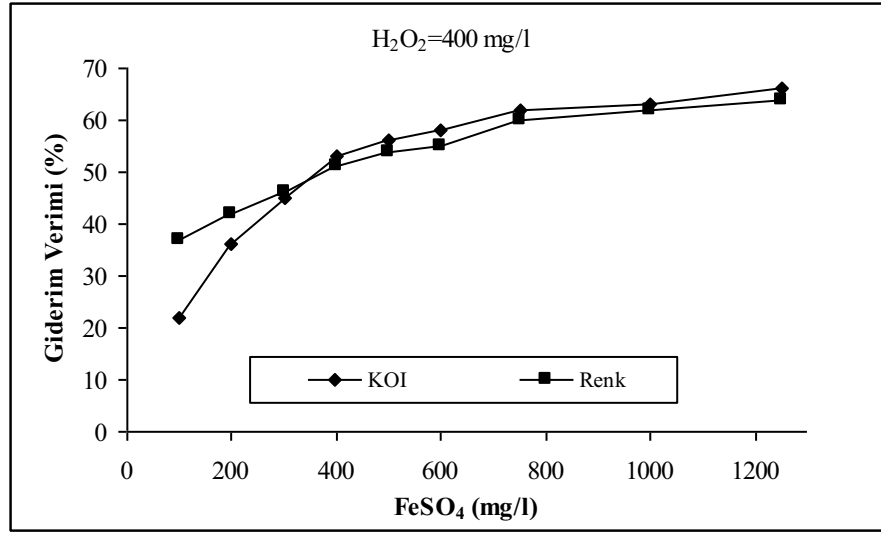
Renk ve KOI giderim veriminin FeSO₄ konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi Şekil 6.2-6.5'te verilmiştir.



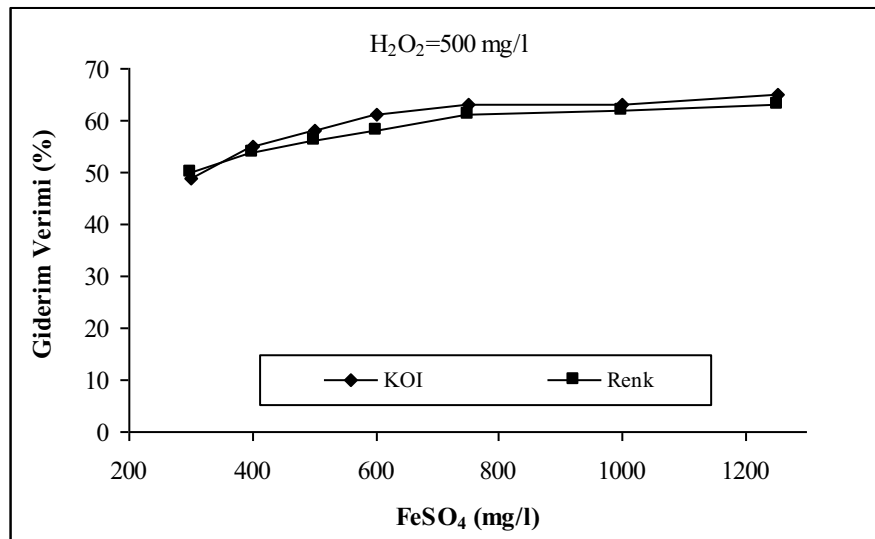
Şekil 6.2 Atıksuda FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi(H₂O₂=200 mg/l).



Şekil 6.3 Atıksuda FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi (H₂O₂=300 mg/l).



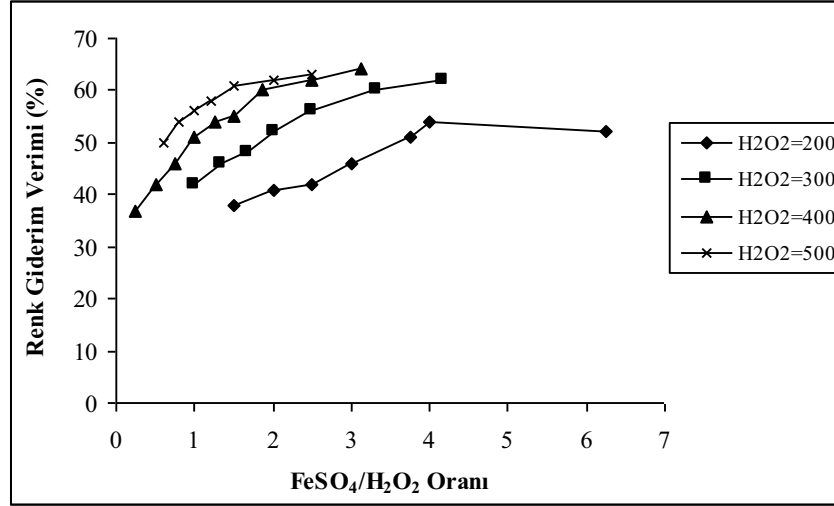
Şekil 6.4 Atıksuda FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi (H₂O₂=400 mg/l).



Şekil 6.5 Atıksuda FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi (H₂O₂=500 mg/l).

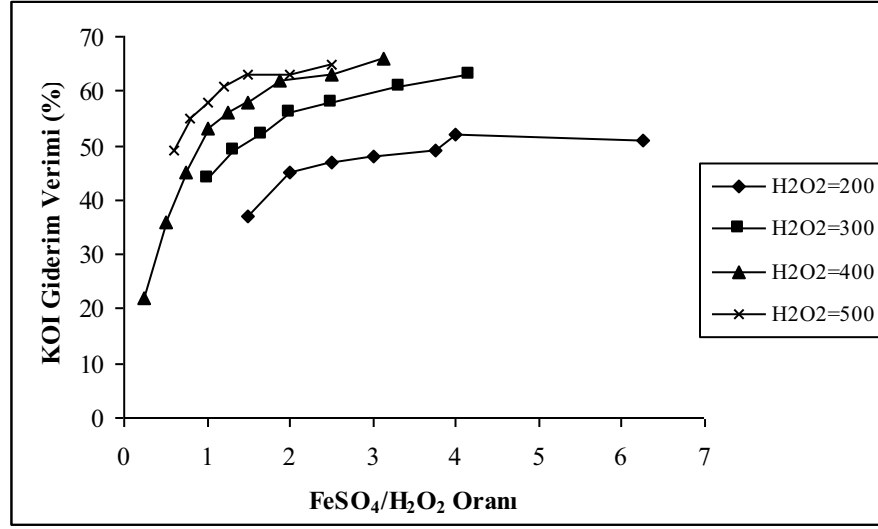
Şekil 6.2-6.5'den 200, 300, 400 ve 500 mg/l sabit H₂O₂ konsantrasyonlarında, 750 mg/l optimum FeSO₄ konsantrasyonunda elde edilen renk giderim veriminin % 51-61 arasında değiştiği, KOI giderim veriminin ise % 49-63 arasında değiştiği görülmektedir.

Sabit H_2O_2 konsantrasyonlarına (200, 300, 400, 500) karşılık gelen renk ve KOI giderim verimleri sırasıyla Şekil 6.6 ve 6.7’de verilmiştir.



Şekil 6.6 Sabit H_2O_2 konsantrasyonuna (200, 300, 400, 500) karşılık gelen renk giderim verimleri.

Şekil 6.6’den görülebileceği üzere sabit H_2O_2 dozlarında (200, 300, 400, 500) renk giderimi H_2O_2 dozunun artmasıyla artış göstermektedir. 200 mg/l sabit H_2O_2 dozunda renk giderimi $FeSO_4/H_2O_2$ oranının artmasıyla % 38’den % 54’e kadar artmış 4’den yüksek $FeSO_4/H_2O_2$ oranından itibaren azalmaya başladığı gözlenmiştir. 200 mg/l’den yüksek H_2O_2 dozlarında daha iyi renk giderim verimi elde edilmesi oksidasyon prosesleri için 200 mg/L’den yüksek H_2O_2 dozlarına ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. $FeSO_4/H_2O_2$ oranı 2,5 değerinde iken renk gideriminin % 42’den % 63’e arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.7 Sabit H₂O₂ konsantrasyonuna (200, 300, 400, 500) karşılık gelen KOI giderim verimleri.

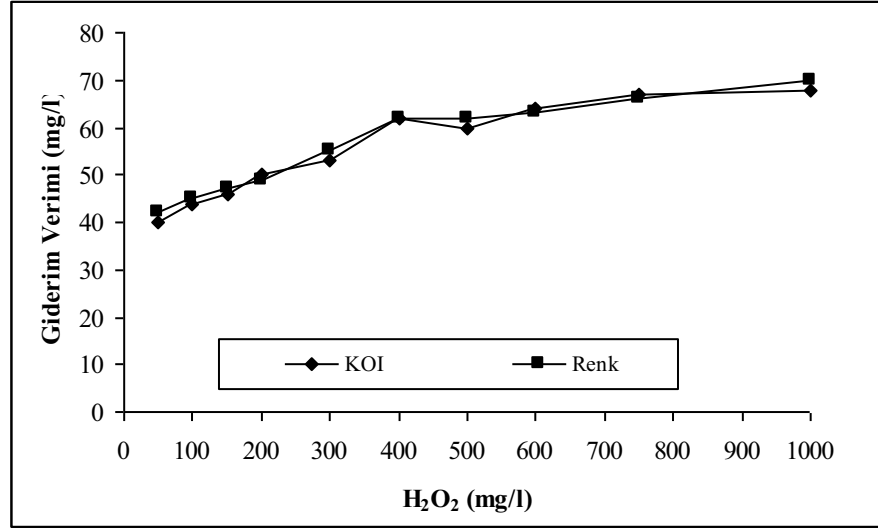
Şekil 6.7’den görülebileceği üzere sabit H₂O₂ dozlarında (200, 300, 400, 500) KOI giderimi H₂O₂ dozunun artmasıyla artış göstermektedir. 200 mg/l H₂O₂ dozunda %38-52 aralığında değişen KOI giderimi sağlanırken, en yüksek giderim verimini 400 mg/L H₂O₂ dozunda vermiş ve % 22-66 aralığında giderim sağlanmıştır. FeSO₄/H₂O₂ oranı 2,5 değerinde, KOI gideriminin % 47’den % 65’e arttığı tespit edilmiştir.

Fenton prosesinde uygun H₂O₂ miktarının belirlenmesi için sabit H₂O₂ dozlarında (200, 300, 400, 500) FeSO₄ miktarı optimize edilen 750 mg/l değerinde sabit tutularak, 50-1000 mg/l arasında artan dozlarda H₂O₂ ilave edilmiştir. Sabit FeSO₄ konsantrasyonunda, değişken H₂O₂ konsantrasyonları için renk ve KOI giderim verimleri Çizelge 6.7’de verilmiştir.

Çizelge 6.7 Atıksuda Renk ve KOI gideriminin H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=4, FeSO₄=750 mg/l).

H ₂ O ₂ (mg/l)	Absorbans (cm ⁻¹)			Renk Giderimi(%)	KOI (mg/l)	KOI Giderimi(%)
	518 nm	525 nm	620 nm			
50	0,133	0,136	0,083	42	610	40
100	0,127	0,131	0,074	45	569	44
150	0,122	0,125	0,068	47	548	46
200	0,117	0,120	0,054	49	508	50
300	0,104	0,106	0,050	55	477	53
400	0,088	0,107	0,046	62	386	62
500	0,087	0,090	0,042	62	406	60
600	0,086	0,089	0,039	63	366	64
750	0,078	0,081	0,034	66	334	67
1000	0,069	0,072	0,026	70	325	68
Ham numune	0,230	0,226	0,106	-	1015	-

Çizelge 6.7'den görüldüğü üzere renk ve KOI giderimi H₂O₂ konsantrasyonunun artışıyla artmaktadır. KOI ve renk giderimi 400 mg/l'ye kadar artmakta daha yüksek konsantrasyonlarda ise giderim verimi çok fazla değişmemektedir. Yüksek H₂O₂ konsantrasyonunun getireceği kimyasal madde maliyeti, verimin 400 mg/l konsantrasyonundan daha yüksek dozlarda çok değişmemesi nedeniyle ve biyolojik arıtma ile ilave KOI ve renk giderimi olacağı göz önüne alındığında en uygun H₂O₂ konsantrasyonu olarak 400 mg/l seçilmiştir. Renk ve KOI giderim veriminin H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimi Şekil 6.8'de verilmiştir.

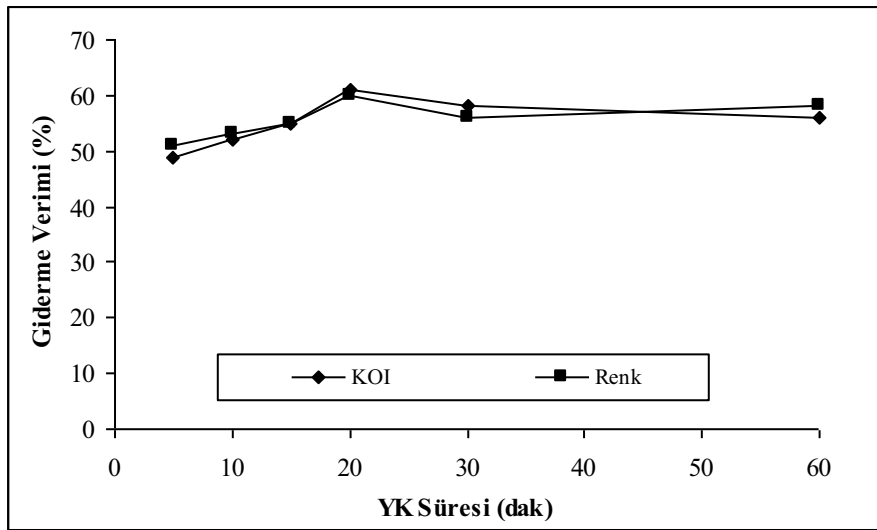


Şekil 6.8 Atıksuda H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı renk ve KOI giderim verimi.

Fenton prosesinde yavaş karıştırma (YK) süresinin optimizasyonunda pH 4'te, 5 ila 60 dakika arasında değişen yavaş karıştırma süresinde, FeSO₄ 750 mg/l ve H₂O₂ 400 mg/l konsantrasyonlarında sabit tutulmuştur. Değişen yavaş karıştırma süresinde elde edilen KOI ve renk giderim verimleri Çizelge 6.8'de verilmiştir. Çizelge 6.8'e göre renk ve KOI giderimi yavaş karıştırma süresi 20. dakikaya ulaştığında maksimum verim elde edilmiştir. 20. dakikadan sonra verim azalması söz konusudur. Şekil 6.9'da renk ve KOI giderim veriminin yavaş karıştırma süresiyle değişimi verilmiştir.

Çizelge 6.8 Atıksuda renk ve KOI gideriminin YK süresine bağlı olarak değişimi (pH=4, FeSO₄=750 mg/l, H₂O₂=400 mg/l).

YK süresi(dak)	Absorbans (cm ⁻¹)			Renk Giderimi(%)	KOI (mg/l)	KOI Giderimi(%)
	518 nm	525 nm	620 nm			
5	0,115	0,117	0,051	51	522	49
10	0,110	0,112	0,047	53	491	52
15	0,105	0,107	0,039	55	460	55
20	0,094	0,096	0,030	60	399	61
30	0,103	0,105	0,028	56	430	58
60	0,098	0,100	0,025	58	450	56
Ham numune	0,234	0,232	0,111	-	1023	-



Şekil 6.9 Atıksuda YK süresine bağlı renk ve KOI giderim verimi.

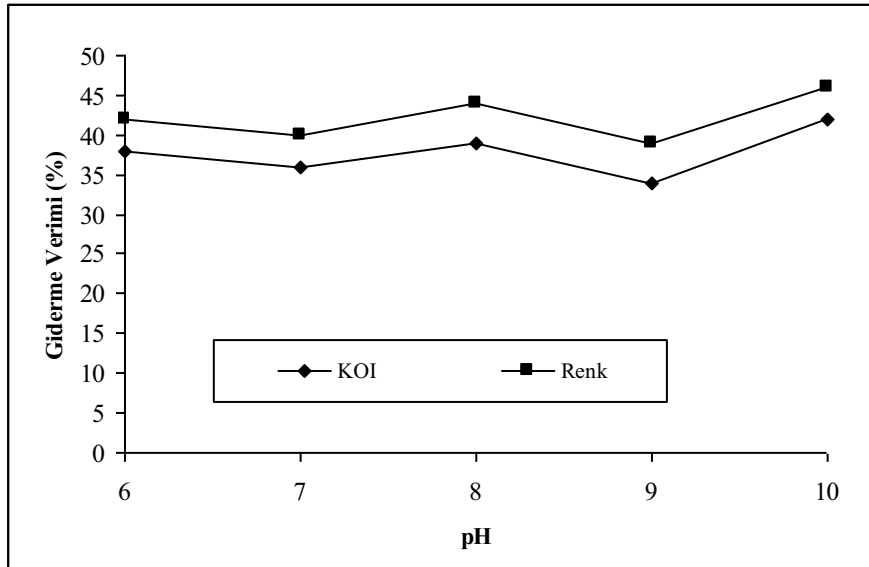
6.2.2 Kimyasal koagülasyon

Kimyasal koagülasyon deneylerinde atıksuya FeSO₄ koagülantı ve anyonik polielektrolit birlikte uygulanmıştır. FeSO₄ koagülasyonunda, uygun pH değerinin belirlenmesi için pH 6.0-10 aralığında ham atıksuya 500 mg/l sabit FeSO₄ konsantrasyonu + 2 mg/l anyonik polielektrolit ilave edilmiştir. Değişen pH değerinde elde edilen KOI ve renk giderim verimleri Çizelge 6.9'da

verilmiştir. Şekil 6.10'da renk ve KOI giderim veriminin pH değerine göre değişimi verilmiştir.

Çizelge 6.9 FeSO₄ koagülasyonu ile renk ve KOI gideriminin atıksuyun pH değerine bağlı olarak değişimi.

pH	Absorbans (cm ⁻¹)			Renk Giderimi(%)	KOI (mg/l)	KOI Giderimi(%)
	518 nm	525 nm	620 nm			
6	0,134	0,131	0,096	42	625	38
7	0,139	0,135	0,074	40	645	36
8	0,130	0,127	0,067	44	615	39
9	0,142	0,140	0,056	39	665	34
10	0,125	0,122	0,039	46	585	42
Ham numune	0,232	0,228	0,110	-	1008	-



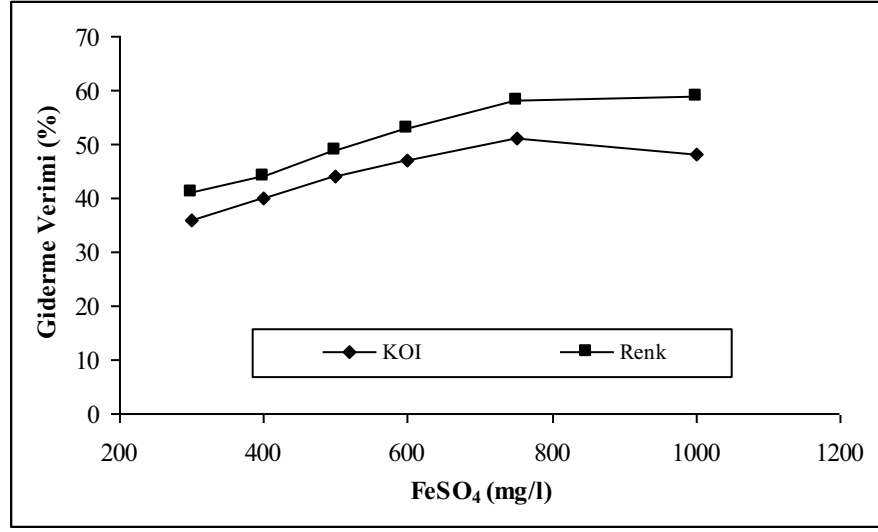
Şekil 6.10 Atıksuda FeSO₄ koagülasyonu ile pH'a bağlı renk ve KOI giderim veriminin değişimi.

Çizelge 6.9 ve Şekil 6.10'dan görüleceği üzere FeSO₄ koagülasyonu ile en yüksek renk giderimi % 46 ve KOI giderimi ise % 42 ile pH 10'da elde edilmiştir.

Optimum pH belirlendikten sonra optimum FeSO₄ konsantrasyonunun belirlenmesi için atıksuya 300-1000 mg/l arasında değişen FeSO₄ + 2 mg/l anyonik polielektrolit ilave edilerek koagülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Değişen FeSO₄ konsantrasyonlarında elde edilen KOI ve renk giderim verimleri Çizelge 6.10'da verilmiştir. Şekil 6.11'de renk ve KOI giderim veriminin FeSO₄ konsantrasyonuna göre değişimi verilmiştir.

Çizelge 6.10 Atıksuda FeSO₄ koagülasyonu ile renk ve KOI gideriminin FeSO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

FeSO ₄ (mg/l)	Absorbans (cm ⁻¹)			Renk Giderimi(%)	KOI (mg/l)	KOI Giderimi(%)
	518 nm	525 nm	620 nm			
300	0,135	0,132	0,083	41	634	36
400	0,128	0,125	0,071	44	595	40
500	0,117	0,114	0,065	49	556	44
600	0,108	0,106	0,052	53	524	47
750	0,096	0,093	0,043	58	486	51
1000	0,094	0,090	0,032	59	515	48
Ham numune	0,229	0,226	0,107	-	992	-



Şekil 6.11 Atıksuda FeSO₄ koagülasyonu ile renk ve KOI giderim veriminin FeSO₄ konsantrasyonu ile değişimi.

Şekil 6.11'den görüleceği üzere FeSO₄ koagülasyonunda renk ve KOI giderim verimi FeSO₄ konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. En yüksek renk giderimi % 58 ve en yüksek KOI giderimi % 51 ile 750 mg/l FeSO₄ konsantrasyonunda ve pH 10'da elde edilmiştir.

6.3 Biyolojik Arıtılabilirlik Sonuçları

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmasında; Cumhuriyet Üniversitesi atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzundan alınan aktif çamur, optimum işletme koşullarında çalıştırılan ham atıksu örneği ile beslenerek aklime edilmiştir. Ham atıksu ile beslenen aerobik kesikli reaktörde yürütülen biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında F/M oranı 0.4 olan sistemde 20 gün boyunca deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında %70'in üzerinde KOI giderim verimi elde edilmiştir.

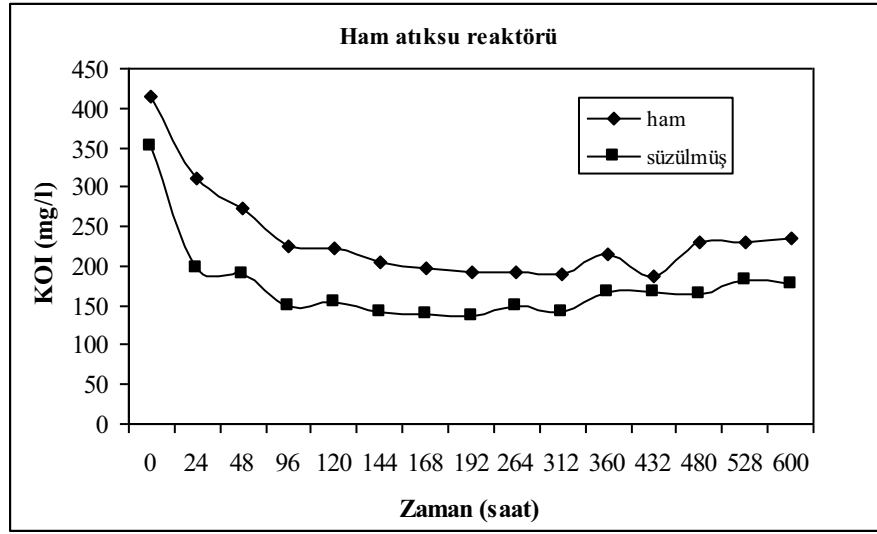
İnert KOI bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla Orhon ve diğ. (1999)'un önerdiği metoda göre 3 tane aerobik kesikli reaktör kurulmuştur. Bunlardan ilki süzölmüş atıksuyun KOI'sine eşdeğer KOI'de glikoz, ikincisi ham atıksu (fenton çıkış suyu) ve üçüncü reaktör filtre edilmiş atıksu ile doldurulup, daha önceden yarı yarıya atıksu-glikoz çözeltisine aklime edilmiş olan aşu mikroorganizmaların

küçük miktarı ilave edilerek sistem çalıştırılmaya başlanmıştır. Her 24 saatte düzenli olarak reaktörlerden numune alınarak KOI değişimleri izlenmiştir. Günlük su seviyeleri işaretlenerek buharlaşan miktarda saf su ilave edilmiştir. Her üç reaktörde de toplam ayrışabilen substrat tüketip, tüm biyokütle mineralize olup ve KOI deneylerinde sabit bir eşik değerine ulaşıncaya kadar deneylere devam edilmiştir. Reaktörlerden alınan numunelerde toplam ve süzölmüş KOI miktarları belirlenmiştir. Deneysel çalışmaya ait KOI sonuçlarının zamana karşı değişimi Çizelge 6.11-Çizelge 6.13 arasında ve deneysel sonuçların grafiksel gösterimi ise Şekil 6.12-Şekil 6.14 arasında verilmiştir.

Çizelge 6.11'den göröleceği üzere biyokütle oluşumuna paralel KOI giderimi ilk 48 saatte % 40 oranında düşmüş, daha sonra giderim azalarak devam etmiştir. Giderim 264. saate kadar devam etmiş daha sonra ortamdaki substrat tükendiği için sistem endojen solunuma geçmiştir. Bu saatten sonra KOI miktarında dalgalanmalar olmaktadır. Bunun sebebi çözönmüş inert mikrobiyel ürünlerin oluşmasıdır.

Çizelge 6.11 Ham atıksu reaktörünün çözönmüş ve toplam KOI'lerinin zamana karşı değişimi.

Zaman(saat)	Toplam KOI(mg/l)	Çözönmüş KOI(mg/l)
0	415	351
24	311	196
48	272	190
96	226	148
120	223	153
144	204	141
168	198	140
192	192	136
264	192	149
312	189	141
360	215	166
432	187	168
480	231	165
528	229	183
600	234	178

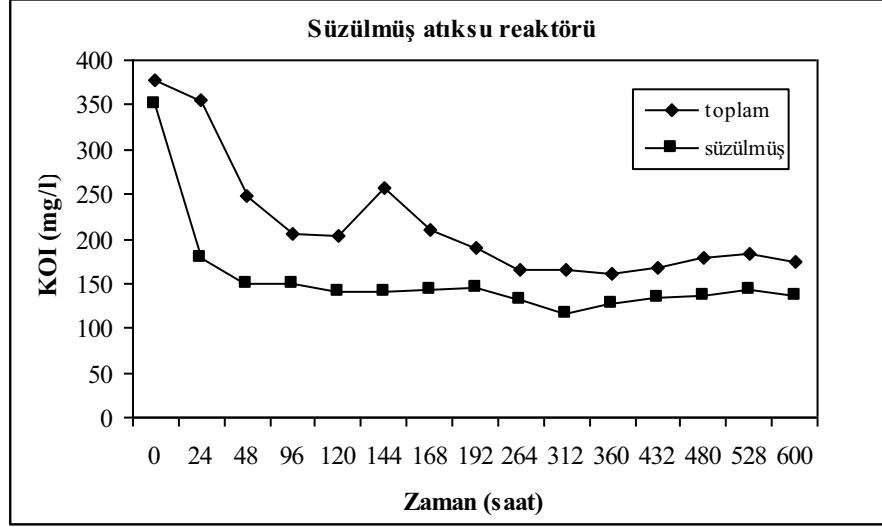


Şekil 6.12 Ham atıksu reaktörünün Çözünmüş ve Toplam KOI'lerinin zamana karşı değişimi.

İkinci reaktörde; süzölmüş atıksu aklime olmuş mikroorganizmaların az bir miktarıyla aşölanmış ve sistemin KOI değışimleri zamana göre izlenmiştir. Çizelge 6.12'de göröldüğü üzere KOI giderimleri hızlı şekilde başlamış, daha sonra sabitlenmiş ve sonra tekrar az miktarda artış göstermiştir. Bu artışa endojen solunuma geçen sistemde parçalananan mikrobiyal biyokütleden arta kalan çözülmüş inert kısım sebep olmaktadır.

Çizelge 6.12 Süzölmüş atıksu reaktörünün çözülmüş ve toplam KOI'lerinin zamana karşı değışimi.

Zaman(saatt)	Süzölmüş atıksu reaktörü (Toplam KOI)	Süzölmüş atıksu reaktörü (Çözülmüş KOI)
0	377	350
24	356	179
48	249	149
96	205	149
120	204	141
144	257	141
168	211	143
192	189	146
264	165	132
312	166	117
360	161	127
432	168	133
480	193	136
528	196	138
600	174	137

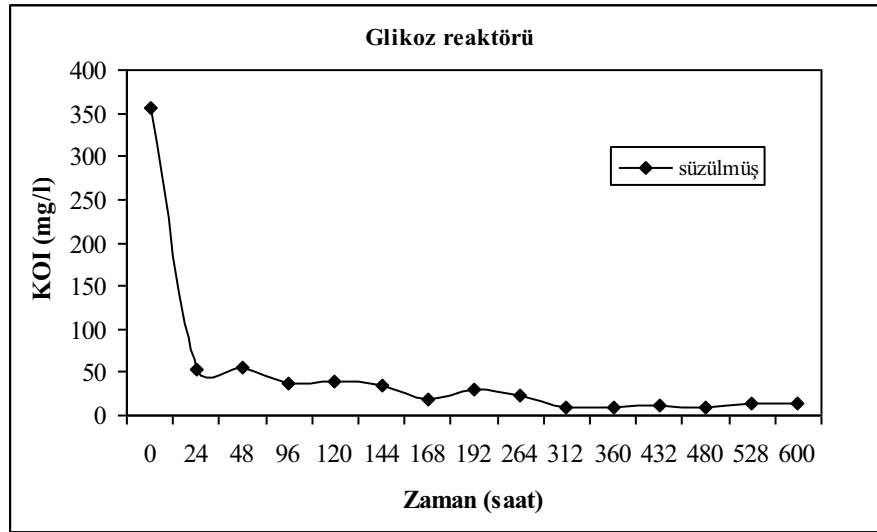


Şekil 6.13 Süzölmüş atıksu reaktörünün çözönmüş ve toplam KOI'lerinin zamana karşı değışimi.

Son olarak süzölmüş atıksu KOI'sine eşdeğer KOI'ye sahip glikoz çözeltisiyle beslenen reaktörde KOI değışimleri zamana karşı izlenmiştir. Çizelge 6.13' den de göröleceğı üzere KOI miktarı, biyokütle oluşumuna paralel olarak azalmış, daha sonra sabitlenmiş ve sistemin endojen faza geçmesiyle bir miktar artış olmuştur. Bu duruma parçalanan mikrobiyel biyokütleden arta kalan inert çözönmüş kısım sebep olmaktadır.

Çizelge 6.13 Glikoz reaktörünün çözünmüş KOI'lerinin zamana karşı değişimi.

Zaman(saat)	Glikoz Reaktörü (Çözünmüş KOI)
0	355
24	53
48	56
96	37
120	39
144	35
168	13
192	29
264	22
312	10
360	9
432	12
480	10
528	13
600	14



Şekil 6.14 Glikoz reaktörünün Çözünmüş KOI'lerinin zamana karşı değişimi.

Önerilen deneysel yöntemle göre işletilen her reaktörden elde edilen nihai KOI sonuçları değerlendirilerek inert KOI bileşenleri ve oluşan metabolik ürünlere ait stokiyometrik katsayılar hesaplanmıştır. Hesaplamalarda dikkate alınan reaktörlerin nihai KOI sonuçları Çizelge 6.14'te verilmiştir.

Çizelge 6.14 Yürütülen deneysel çalışmadan elde edilen nihai KOI sonuçları

	Ham atıksu	Süzülmüş atıksu	Glikoz çözeltisi
Toplam KOI(C_{T1}) mg/l	415	-	-
Süzülmüş KOI(S_{T1}) mg/l	351	350	355
Nihai toplam KOI (S_T+C_T) mg/l	234	174	-
Nihai süzölmüş KOI(S_T) mg/l	178	137	14

Bölüm 3.5.1’de (3.7) ila (3.19) arasında verilen bağıntılar ve Çizelge 6.14’te verilen KOI sonuçları kullanılarak çözönmüş ve partiköler inert KOI bileşenleri (S_I ve X_I) ile Y_{SP} ve Y_{XP} stokiyometrik katsayılarının hesaplanması için aşağıdaki prosedür takip edilmiştir. Hesaplamalarda heterotrofik dönüşüm oranı $Y_H= 0,64$ g hücre KOI/g KOI olarak kabul edilmiştir. S_I ve f_{ES} ’nin hesabı için süzölmüş atıksu ve glikoz reaktörlerinin sonucu kullanılmıştır. f_{EX} parametresinin hesabında süzölmüş atıksu reaktörü ve X_I ’ın hesabında ise ham atıksu reaktörünün sonuçları kullanılmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen inert KOI bileşenleri ve stokiyometrik katsayıları Çizelge 6.15’de verilmiştir. Ham atıksu ve süzölmüş atıksu reaktörlerinde üretilen partiköler ve çözönmüş mikrobiyel ürünlerin miktarı ve stokiyometrik katsayıları ise Çizelge 6.16’da verilmiştir.

Çizelge 6.15 İner t KOI bileşenleri ve stokiyometrik katsayıları

f_{ES}	S_I	f_{EX}	X_I
0,06	128	0,26	10

İyi bir atıksu karakterizasyonu için, inert KOI bileşenleri ve stokiyometrik katsayıların farklı atıksu karakteri için belirlenmesi gerektiği bilinmektedir. Bu çalışmada pamuklu kumaş baskı boyama tekstil endüstrisi atıksuları kullanıldığı için stokiyometrik katsayıların literatürdeki verilerle tam olarak örtüşmediği, pamuklu kumaş endüstrisine ait Y_{SP} katsayısının (Germirli ve diğ., 1999) ise bulunan sonuçla uyumlu olduğu görölmüştür.

Çizelge 6.16 Ham atıksu ve süzölmüş atıksu reaktörlerinde üretilen partiköler ve çözünmüş mikrobiyel ürünler ve stokiyometrik katsayılar

Ham atıksu reaktörü		Süzölmüş atıksu reaktörü			Y_{XP}	Y_{SP}
C_{T1} (mg/l)	X_{P1} (mg/l)	S_{T1} (mg/l)	X_{P2} (mg/l)	S_{P2} (mg/l)		
415	46	350	37	9	0,167	0,039

Çizelge 6.15 ve Çizelge 6.16'daki sonuçlara göre, toplam KOI'nin (C_{T1}) yaklaşık % 31'ini çözünmüş inert KOI'nin (S_I) ve yaklaşık % 3'ünü partiköler inert KOI'nin (X_I) oluşturduğu saptanmıştır. Çözünmüş metabolik ürün KOI'si 9 mg/l ve partiköler metabolik ürün KOI'si süzölmüş atıksu reaktöründe 37 mg/l, ham atıksu reaktöründe ise 46 mg/l olarak hesaplanmıştır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ülkemiz tekstil endüstrisinde yaygın olarak yer bulan baskı boyama tekstil endüstrisi atıksularında fenton prosesinin inert KOI üzerine etkileri araştırılmıştır. Söz konusu tesisin atıksularının karakteristiği zamana göre büyük değişimler göstermektedir. Bunun en büyük sebebi kullanılan boya rengine bağlı olarak yıkama miktarları ve yıkama süresinin değişken olmasıdır. Tesisin mevcut bir arıtma tesisi ve dengeleme havuzu mevcut olmadığından, numuneler tesisi temsil edecek şekilde 2 farklı zamanda 2 saatlik kompozit olarak, yıkama ve baskı boyama proseslerinin ve baskı boyama palet yıkama sularının kanallarından ayrı ayrı alınmıştır.

Tesisten alınan numunelerde öncelikle Fenton prosesi ve kimyasal koagülasyon prosesi için optimum koşullar belirlenmiş ve sonrasında Fenton çıkış suları sistemin çözünmüş inert KOI'sini belirlemek amacıyla Orhon ve diğ. (1999) tarafından önerilen metoda göre 3 adet aerobik kesikli reaktör kurulmuş ve KOI değişimleri her 24 saatte bir izlenmiştir.

Fenton Prosesi Sonuçları:

- Optimum pH değerinin belirlenmesi için ham atıksuyun pH'ı 2-6 aralığında, 400 mg/l FeSO₄ ve 300 mg/l H₂O₂ sabit konsantrasyon değerlerinde Fenton prosesi uygulanmıştır. Yapılan pH taramasında, renk giderimi %49, KOI giderim verimi %42 ile optimum pH 4 olarak belirlenmiştir. Sonraki optimum koşulların belirlenmesinde pH 4 olarak sabit tutulmuştur.
- Optimum FeSO₄ konsantrasyonunu belirlemek üzere H₂O₂ konsantrasyonu 200, 300, 400 ve 500 mg/l değerlerinde sabit tutularak 100-1250 mg/l arasında değişen konsantrasyonlarda FeSO₄ ilave edilmiş. Renk giderimi FeSO₄ konsantrasyonunun artışıyla düzenli olarak artmaktadır. KOI giderimi de FeSO₄'ın 750 mg/l'ye artmasıyla artmakta daha yüksek dozlarda ise giderim verimi çok fazla değişmemektedir.

- Optimum H_2O_2 miktarının belirlenmesi için sabit H_2O_2 dozlarında (200, 300, 400, 500) $FeSO_4$ miktarı optimize edilen 750 mg/l değerinde sabit tutularak, 50-1000 mg/l arasında artan dozlarda H_2O_2 ilave edilmiştir. Verimler H_2O_2 'nin 400 mg/l konsantrasyon dozlamasına kadar hızlı bir artış göstermekte (Renk Giderimi %62, KOI giderimi %60) sonraki doz artışlarında verim çok fazla artmamaktadır. Bu nedenle optimum H_2O_2 konsantrasyonu sonraki çalışmalarda 400 mg/l olarak sabit tutulmuştur.
- Fenton prosesinde yavaş karıştırma (YK) süresinin optimizasyonunda pH 4'te, 5 ila 60 dakika arasında değişen yavaş karıştırma süresinde, $FeSO_4$ 750 mg/l ve H_2O_2 400 mg/l konsantrasyonlarında sabit tutulmuştur. Değişen yavaş karıştırma süresinde elde edilen KOI ve renk giderim verimleri yavaş karıştırma süresi 20. dakikaya ulaştığında maksimum değere ulaşmıştır (Renk Giderimi %60, KOI giderimi %61). Artan yavaş karıştırma sürelerinde verimler düştüğü için optimum yavaş karıştırma süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir.
- Kimyasal koagülasyon deneylerinde atıksuya $FeSO_4$ koagülantı ve anyonik polielektrolit birlikte uygulanmıştır. $FeSO_4$ koagülasyonunda, uygun pH değerinin belirlenmesi için pH 6.0-10 aralığında ham atıksuya 500 mg/l sabit $FeSO_4$ konsantrasyonu + 2 mg/l anyonik polielektrolit ilave edilmiştir. Değişen pH değerinde elde edilen KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla % 42 ve % 46 ile pH 10'da elde edilmiştir ve optimum $FeSO_4$ konsantrasyonunun belirlenmesinde bu değer kullanılmıştır.
- Optimum $FeSO_4$ konsantrasyonunun belirlenmesi için atıksuya 300-1000 mg/l arasında değişen $FeSO_4$ + 2 mg/l anyonik polielektrolit ilave edilerek koagülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. $FeSO_4$ koagülasyonunda renk ve KOI giderim verimi $FeSO_4$ konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. En yüksek renk giderimi % 58 ve en yüksek KOI giderimi % 51 ile 750 mg/l $FeSO_4$ konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Biyolojik Arıtılabilirlik Sonuçları:

Ham atıksu ile beslenen aerobik kesikli reaktörde yürütülen biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında F/M oranı 0.4 olan sistemde 20 gün boyunca deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında %70'in üzerinde KOI giderim verimi elde edilmiştir.

İnert KOI bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla Orhon ve diğ. (1999)'un önerdiği metoda göre 3 tane aerobik kesikli reaktör kurulmuştur. Bunlardan ilki süzölmüş atıksuyun KOI'sine eşdeğer KOI'de glikoz, ikincisi ham atıksu (fenton çıkış suyu) ve üçüncü reaktör filtre edilmiş atıksu ile doldurulup, daha önceden %50 atıksu - %50 glikoz çözeltisine akline edilmiş olan aşu mikroorganizmaların küçük miktarı ilave edilerek sistem çalıştırılmaya başlanmıştır. Her 24 saatte düzenli olarak reaktörlerden numune alınarak KOI değişimleri izlenmiştir. Buna göre;

- Ham atıksu reaktöründe biyokütle oluşumuna paralel KOI giderimi ilk 48 saatte Toplam KOI % 34, Çözönmüş KOI % 46 oranında düşmüş, daha sonra giderim azalarak devam etmiştir. Giderim 264. saate kadar devam etmiş daha sonra ortamdaki substrat tükendiği için sistem endojen solunuma geçmiştir. Bu saatten sonra KOI miktarında dalgalanmalar olmaktadır. Bunun sebebi çözönmüş inert mikrobiyel ürünlerin oluşmasıdır.
- Süzölmüş atıksu reaktöründe KOI giderimi ilk 48 saatte Toplam KOI % 34, Çözönmüş KOI % 57 oranında düşmüştür. KOI giderimleri hızlı şekilde başlamış, daha sonra sabitlenmiş ve sonra tekrar az miktarda artış göstermiştir. Bu artışa endojen solunuma geçen sistemde parçalanmış mikrobiyel biyokütleden arta kalan partiköler inert kısım sebep olmaktadır.
- Son olarak süzölmüş atıksu KOI'sine eşdeğer KOI'ye sahip glikoz çözeltisiyle beslenen reaktörde KOI değişimleri zamana karşı izlenmiştir. Glikoz reaktöründe ilk 24 saatte Çözönmüş KOI % 85 oranında

düşmüştür. Glikoz reaktöründe 168 saatlik izleme süresi sonucunda sistemde Çözünmüş KOI % 97 miktarınca azalmış artan zaman aralığında oluşan çözünmüş inert mikrobiyel ürünlerin sonucu olarak çözünmüş KOI değerinde dalgalanmalar olmuştur.

- Deneysel sonuçlara göre, toplam KOI'nin (C_{T1}) yaklaşık % 31'ini çözünmüş inert KOI'nin (S_1) ve yaklaşık % 3'ünü partiküler inert KOI'nin (X_1) oluşturduğu saptanmıştır.
- Atıksuyun başlangıçtaki çözünmüş inert KOI'si (S_1) 128 mg/l olarak hesaplanmıştır.
- Çözünmüş metabolik ürün KOI'si 9 mg/l ve partiküler metabolik ürün KOI'si süzölmüş atıksu reaktöründe 37 mg/l, ham atıksu reaktöründe ise 46 mg/l olarak hesaplanmıştır.

Tez kapsamında ele alınan tesisin atıksularının karakteristiğinin değişimler göstermesi, kullanılan boya rengine bağlı olarak yıkama miktarları ve yıkama süresinin değişken olması ve mevcut bir arıtma tesisinin bulunmaması nedeniyle elde edilen deneysel sonuçların gelecekte yapılması planlanan yatırımlara yol göstereceği düşünülmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlar, atıksuların inert KOI içeriğinin atıksuyun yapısına bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini ve mutlaka deneysel olarak belirlenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar, tekstil endüstrisi çıkış sularının deşarj standartlarını sağlamasında önemli olan KOI parametresinin bir bileşenini oluşturan çözünmüş inert KOI'nin gideriminde ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesinin kullanılabilirliğini ortaya koymuştur. Evsel ve endüstriyel atıksuların deşarjında ekolojik ve estetik bakımdan önemli olan renk parametresine Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (2004) yer verilmesinin gerekliliği vurgulanmıştır.

8.KAYNAKLAR

- Akal Solmaz, S.K., Birgül A., Üstün, G.E. Yonar T. 2006. Colour and COD Removal from Texile Effluents by Coagulation and Advanced Oxidation Processes. *Coloration Technology*, 122, p.102-109.
- Artan, N. 1987. Aktif Çamurda Çözünmüş Kalıcı Ürün Oluşumu Modeli, İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.
- Azbar, N., Yonar, T., Kestioğlu, K. 2004. Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent, *Chemosphere*, Vol. 55, 35-43.
- Brower, G. R. and Reed, G. D. 1987. Economic Pretreatment for Color Removal from Textile Dye Wastes, Proc. 41st Purdue Industrial Waste Conference, Lafayette, Ind., USA.
- Chudoba, J.1985. Quatitative Estimation in COD Units of Refractory Organic Compounds Produced By Activated Sludge Microorganisms., *Wat. Res.*, Vol.19, 1, 37-43
- Çiner, F., Akal Solmaz, S.K., Yonar, T., Üstün, G.E. 2003. Treatability Studies On Wastewater From Textile Dyeing Factories İn Bursa, Turkey, *International Journal Of Environment And Polution*,19 (4), Pp. 403-407.
- Dikmen, F. 1998. Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 75s.
- Doğruel, S. 2000. Bir Pamuklu Son İşlemleri Endüstrisinde Ozonlamanın KOI Bileşenleri Üzerine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Dold, P. L., Ekama, G. A. And Marais, G.V.R. 1986. Evaluation of the activated sludge model proposed by the IAWPRC Task Group, *Wat. Sci. Tech.*, 18 (6), 63-90.

- Dold, P. L., Ekama, G. A. And Marais, G.V.R. 1980. A general model for the activated sludge process, Prog. Wat. Technol., 12, 47-77.
- EPA, 1978. Textile Processing Industry, US Environmental Protection Agency, Technology Transfer.
- EPA, 2001. Handbook on Advanced Nonphotochemical Oxidation Processes. US Environmental Protection Agency Office of Research and Development, EPA/625/R-01/004.
- Eremektar, G., Germirli, F., Çeki, S., Tünay, O. 1997. Tekstil endüstrisi atıksularında inert KOİ-Örnek uygulama, Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, 7(2), 25-31.
- Eremektar, G., Germirli, Babuna, F., and İnce, O. 1999. Fate of Inert COD Fractions in Two-Stage Biological Treatment of a Strong Wastewater, J. Environ., SCI., Health, A34(6),1329-1340.
- Freeman, H. M. 1995. Pollution prevention in the textile industries, in Industrial Pollution Prevention Handbook, McGraw-Hill, Inc.
- Germirli, F., Tünay, O., and Orhon D. 1989. An Overview of the Textile Industry in Turkey-Pollution Profiles and Treatability Characteristics, International Symposium on Waste Management Problems in Agro Industries.
- Germirli, F., Orhon, D. ve Tünay, O. 1990. Tekstil endüstrisinde atıksu özelliklerini etkileyen faktörler-örnek tesislerde uygulama, İ.T.Ü. 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 24-26 Eylül, 95-108.
- Germirli, F., Orhon, D. and Artan, N. 1991. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters, Wat. Sci. Tech., 23,1077-1086.
- Gökkuş, Ö., 2006. Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, Cumhuriyet Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.

- Göknil, H., Toröz, İ. Ve Cimşit, Y. 1984. Endüstriyel atıksuların kontrol ve kısıtlama esasları projesi-Tekstil endüstrisi, İ.T.Ü. Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi.
- Görgün, E. 1991. Süt Endüstrisinde Atıksu-Peynir Altı Suyu Karışımlarının Biyolojik Arıtılabilirliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Grady, C.P.L. Jr., Lim., H. C.1980. Biologicall Wastewater Treatment: Theory and Applications, Marcel Decker Inc., New York.
- Güneş, Y., 1999. Ozonla Oksidasyonun Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliğine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 78 s.
- Gürses, F. 2004. Antibiyotik Formülasyon Atıksularının Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Henze, M. 1992. haracterization of Wastewater For Modelling of Activated Sludge Processes, Water Sci. Technol. Vol.25, No.6, Pp.1-15.
- Kapdan, D. 2002. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Toksikite Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 101s.
- Kuo, W. G., 1992. Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent, Wat. Res., 26 (7), 881-886.
- Külünk, A. 2000. Tekstil Endüstrisinde Asit Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 61s.
- Lin, S. H. and Chen, M. L. 1997. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, Wat. Res., 31 (4), 868-876.
- Lin, S. H. and Peng, C. F., 1994. Treatment of textile wastewater by electrochemical method, Wat. Res., 28 (2), 277-282.

- Lin, S.H. and Liu, W.Y. 1997. Continuous Treatment of Textile Water by Ozonation and Coagulation, *Journal of Environmental Engineering*, 120 (2), 437-445.
- Lin, S. H. and Lo, C.C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Wat. Res.*, 31 (8), 2050-2056.
- Monod, J. 1949. The Growth of Bacterial Cultures, *Ann. Rev. Microbiol.*, 3, Pp. 371-394.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M. 2004. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Technology, *Dyes and Pigments*, 63, 315-321.
- Orhon, D. and Artan, N. 1994. *Modelling of Activated Sludge Systems*, Technomic Publishing Co. Inc., USA, 589 p.
- Orhon, D., Artan, N. and Ateş, E. 1994. A description of three methods for the determination of the initial inert particulate chemical oxygen demand of wastewater, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 61,73-80.
- Orhon, D., Germirli, F., Meriç, S., ve Tünay, O. 1996. Endüstriyel Önartımında Anlamlı Denetim Parametreleri ve Kirlilik Katsayılarının Belirlenmesi, İSKİ.
- Orhon, D., and Ubay, Çokgör, E. 1997. COD Fractionation in Wastewater Characterization-The State of The Art, *Journal of Chem. And Biotechnol.*, Vol.68, 283-293.
- Orhon, D., Karahan, Ö., and Sözen, S. 1999. The effect of residual microbial products on the experimental assessment of the particulate inert COD in wastewaters, *Wat. Res.*, 33 (14), 3191-3203.

- Paprowicz, J. And Slodczyk, S. 1988. Application of biologically activated sorptive columns for textile wastewater treatment, *Environmental Tech. Lett.*, 9.
- Pınarlı, V., Akal, S. K. ve Yonar T. 1999. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Arıtılabilirlik Çalışmaları ve Kalıcı KOI nin Belirlenmesi, *İTÜ Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 9, 3, s.17-23
- 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 Technol.*, 77, 247-255.
- Solozhenko, E. G., Soboleva, N. M. And Goncharuk, V. V. 1995. Decolourization of azodye solutions by fenton's oxidation, *Wat. Res.*, 29(9), 2206-2210.
- Sözen, S. 1991. Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 1 (3), 133-144.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA and WPCF. 1998. American Public Health Association, 20 th ed., Washington DC, USA.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği(SKKY). 2004. 25687 Sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- Swaminathan K., Sandhya S., Carmalin A.S., Pachhade K. and Subrahmanyam Y.V. 2003. Decolorization and Degradation of H-acid and Other Dyes Using Ferrous-Hydrogen Peroxide System, *Chemosphere*,50, 619-625.
- Şengül, F. 1993. Çevre Kimyası, DEÜ Müh. Mim. Fak. Yayınları, No:228, İzmir, S.243
- Thema Larousse Tematik Ansiklopedi, 1994. Milliyet Gazetecilik A.Ş., 2, 308-309.

- Tünay, O. 1988. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Yöntem ve Yaklaşımlar, Tekstil ve Teknik, Mayıs 1988, 98-101.
- Tünay, O., Tameroğlu, O., Baykal, N., Afşarünel, F. And Ödemiş, E., 1989. Pretreatment of Textile Processing Wastewaters, International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, İstanbul, 25-27 September, 17-24.
- Tünay, O. 1996. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Tünay O., Kabdaşlı I., Orhon D., and Eremektar G. 1996. Color Removal from Textile Wastewater. Water Sci. Technol., 34, 9-16.
- Ubay, Çokgör, E., Orhon, D.,Sözen, S. 1999. Evsel ve Endüstriyel Atıksularda KOI Bileşenleri, SKKD.,Cilt 9, Sayı 2, s. 31-39.
- UNEP IE, 1994. The textile industry and the environment, Technical Report, No. 16.
- Üstün G.E., Akal Solmaz S.K. 2006. Removal of Color and COD from Organized Industrial Districts (OID) Wastewater by Fenton Process, Fresenius Environmental Bulletin (FEB), 15 (6), p. 508-511.
- Walling, C. and Kato, S., 1971. The oxidation of alcohols by Fenton's Reagent: the effect of copper ion, J. American Chem. Soc., 93, 4275 – 4281.
- Wang, X., Guangming, Z., and Zhu, J. 2008. Treatment of Jean-Wash Wastewater by Combined Coagulation, Hydrolysis/Acidification and Fenton Oxidation, Journal of Hazardous Materials, 153, 810-816.

ÖZGEÇMİŞ

Yavuz Ali YILMAZ, 1983 Sivas doğumludur. 2000 yılında Sivas Lisesinden mezun olup 2001 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü lisans programına başlamıştır. 2005 yılında lisans eğitimini tamamlayıp aynı yıl Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır. 2008 yılında polis memuru olarak İzmir İl Emniyet Müdürlüğünde göreve başlamış ve halen bu görevde çalışmaya devam etmektedir.