

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İLERİ
OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM NUR ASRI

DENİZLİ, NİSAN - 2021

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İLERİ
OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM NUR ASRI

DENİZLİ, NİSAN - 2021

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

GİZEM NUR ASRİ

ÖZET

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ İLE ARITILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GİZEM NUR ASRI
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. GÜLBİN ERDEN)

DENİZLİ, NİSAN - 2021

Tekstil endüstrisi ve dünyada en çok rastlanan ve en eski endüstriyel faaliyetlerden bir tanesidir. Gayet iyi bilindiği gibi bu sektör ülkemizin ekonomisi için önemli bir rol oynamaktadır. Diğer taraftan; tekstil sektörü, üretim prosesi sonucu büyük miktarda kirlenmiş suyu alıcı ortama deşarj etmekte ve böylelikle gerek harcadığı su kaynağı ve gerekse kirlettiği alıcı ortam etkileri sebebiyle, çevre kirliliği kontrolünde büyük önem taşımaktadır (Arık P., 2012). Tekstil endüstrisinde atıksular miktar ve bileşim yönünden çok değişkendirler. Bu atıkların birinci kaynağı liflerde mevcut olan doğal safsızlıklarıdır. İkinci kaynak ise prosesler de kullanılan kimyasal maddelerdir. Tekstil proseslerinde kullanılan boyalar, taşıyıcılar, krom ve türevleri ve sülfür çoğunlukla atıklarda bulunur. Tekstil boyamada ayrışmaya karşı çok dayanıklı boyaların kullanılması istendiğinden, oluşan boya artıkları da biyolojik ayrıştırmaya karşı dayanıklıdır ve zor ayrışır. Tekstil atıksuları biyolojik ayrışabilir olmakla beraber, bazen biyolojik proseslerde olumsuz durumlara neden olabilirler. Çünkü atıksuda bazı toksik bileşikler (boyalardan gelen kromatlar, sülfürler, klorürler ve hidrojen peroksit gibi) olabilir. Atıksu nutrient (azot ve fosfor) yönünden eksiklik gösterebilir. Azotlu atıklar boyama işlemlerinden suya karışmaktadır. Ancak atıksuda fosfor içeriği çok düşük olabilmektedir. Suyun kalite ve miktarından da gün boyunca büyük değişimler olmaktadır (Büyükkamacı ve Baycan, 2019). Yürütülen tez kapsamında biyolojik olarak zor ayrışan ve biyolojik arıtmayı olumsuz etkileyen tekstil endüstrisi atıksularının hidrojen peroksit ve potasyum persülfat kullanılarak ileri kimyasal arıtımı değerlendirilmiştir. Her iki yöntem için KOİ giderme verimi dikkate alınarak en uygun proses koşulları belirlenmiştir. İki yöntem arıtma verimi, işletme koşulları ve maliyet açısından karşılaştırılmıştır. Yürütülen deney sonucunda persülfat kullanımının tekstil atık suyundan KOİ ve renk giderimi için daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Tekstil Atıksuyu, İleri Arıtma Yöntemi, Hidrojen Peroksit, Potasyum Persülfat, KOİ, Renk

ABSTRACT

TREATMENT OF INDUSTRY WASTEWATER BY ADVANCED OXIDATION METHODS

MSC THESIS

GIZEM NUR ASRI

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:PROF. DR. GULBIN ERDEN)

DENİZLİ, APRIL - 2021

It is one of the most common and oldest industrial activities in the textile industry and in the world. As it is well known, this sector plays an important role for our country's economy. On the other hand; The textile sector discharges a large amount of contaminated water to the receiving environment as a result of the production process, and thus, it is of great importance in environmental pollution control due to the water source it spends and the receiving environment it pollutes (Arık P., 2012). In the textile industry, wastewater is very variable in quantity and composition. The primary source of these wastes is their natural impurities present in the fibers. The second source is the chemicals used in the processes. Dyes, carriers, chromium and its derivatives and sulfur used in textile processes are mostly found in wastes. Since it is desired to use very resistant paints in textile dyeing, the paint residues formed are also resistant to biodegradation and hard to decompose. Although textile wastewater is biodegradable, they can sometimes cause adverse conditions in biological processes. Because there may be some toxic compounds (such as chromates, sulfides, chlorides and hydrogen peroxide from dyes) in wastewater. Wastewater may lack nutrient (nitrogen and phosphorus). Nitrogenous wastes are mixed with water from dyeing processes. However, the phosphorus content in wastewater can be very low. There are also big changes in the quality and amount of water throughout the day (Buyukkamacı & Baycan, 2019). In the scope of the thesis, advanced chemical treatment of textile industry wastewater using Hydrogen Peroxide and Potassium Persulfate has been evaluated. For both methods, the most suitable process conditions were determined by considering the COD removal efficiency. As a result of the experiment, it was concluded that the use of persulphate is more effective for color removal from COD and textile wastewater.

KEYWORDS: Textile Wastewater, Advanced Treatment Method, Hydrogen Peroxide, Potassium Persulphate, COD, Color

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ÜRETİM PROSESİ.....	3
2.1 Haşılama.....	3
2.2 Dokuma	4
2.3 Yıkama ve Haşıl Giderme	4
2.4 Ağartma	4
2.5 Merserizasyon	5
2.6 Boyama.....	6
2.7 Baskı.....	6
2.8 Apreleme	7
3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSU OLUŞUMU VE ATIKSU KARAKTERİZASYONU.....	8
4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYALAR.....	14
4.1 Azo Boyalar.....	15
4.2 Reaktif Boyalar.....	16
4.3 Vat Boyaları	16
4.4 Dispers Boyalar	17
4.5 Kükürt Boyaları.....	18
4.6 Asit Boyaları.....	18
4.7 Bazik Boyalar	19
4.8 Direkt Boyalar	20
5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITIMI İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER	21
5.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri:.....	22
5.2 Kimyasal Arıtma Yöntemleri:	22
5.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri:	23
5.4 İleri Arıtma Yöntemleri:.....	23
5.4.1 Fotokimyasal Yöntemler.....	23
5.4.1.1 Ozonlama:	23
5.4.1.2 Elektrokimyasal:	24
5.4.1.3 Ozonlama (O ₃) / hidrojen peroksit (H ₂ O ₂):.....	24
5.4.1.4 Fenton Oksidasyonu:.....	24
5.4.2 Fotolitik Kimyasal Yöntemler.....	26
5.4.2.1 Homojen Fotolitik kimyasal işlem:.....	26
5.5 Membran Prosesler (MF):	27
5.5.1 Mikrofiltrasyon (MF).....	30
5.5.2 Nanofiltrasyon (NF).....	30
5.5.3 Ultrafiltrasyon (UF)	31
5.5.4 Ters Osmoz (RO).....	31
5.5.5 Elektrodializ (ED).....	31
6. LİTERATÜR TARAMASI.....	32

7. DENİZLİ ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ ATIKSU ARITMA TESİSİ .	37
8. MATERYAL METOT	40
8.1 Materyal.....	40
8.1.1 Tekstil Fabrikasının Genel Özellikleri	40
8.1.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Atıksuların Karakterizasyonu.....	40
8.1.3 Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
8.1.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	42
8.1.5 Deneysel Çalışmalar ve Çalışma Düzenekleri	42
8.1.6 Jar Testi	42
8.1.7 Renk Analizi.....	44
8.1.8 KOİ Analizi.....	44
8.1.9 Yanıt Yüzey Metodu	45
9. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	50
9.1 Fenton Prosesi Kullanımının KOİ ve Renk Giderimine Etkisi	50
9.2 Persülfat Kullanımının KOİ ve Renk Giderimine Etkisi.....	54
10. EKONOMİK ANALİZ.....	60
11. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61
12. KAYNAKLAR	63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirletici bileşenleri.	8
Şekil 4.1: Azo boya 14.	15
Şekil 4.2: Boya (C.I. Reactive Red 198)	16
Şekil 4.3: Vat boyalarının kimyasal yapıları.....	17
Şekil 4.4: C.I. Disperse Red 8' in kimyasal yapısı.....	17
Şekil 4.5: Çok kullanılan iki kükürt boyası.....	18
Şekil 4.6: C.I. Acid Blue 25	19
Şekil 4.7: Basic Blue 22	19
Şekil 4.8: C.I. Direct Red 2	20
Şekil 5.1: Boyama prosesi atık suları arıtımında kullanılan arıtma prosesleri diyagramı.....	21
Şekil 5.2: Membranların çalışma modları.....	28
Şekil 8.1: Jar testi düzeneği.....	43
Şekil 8.2: Santrifüj cihazı.....	43
Şekil 8.3: Santrifüj işlemi sonrası numuneler.....	43
Şekil 9.1: KOİ veriminin Fe fonksiyonu olarak artan H ₂ O ₂ in artan konsantrasyonu ile değişimi.....	51
Şekil 9.2: Renk veriminin Fe fonksiyonu olarak artan H ₂ O ₂ in artan konsantrasyonu ile değişimi.....	54
Şekil 9.3: KOİ veriminin Fe fonksiyonu olarak artan K ₂ S ₂ O ₈ in artan konsantrasyonu ile değişimi.....	56
Şekil 9.4: Renk veriminin Fe fonksiyonu olarak artan K ₂ S ₂ O ₈ in artan konsantrasyonu ile değişimi.....	58

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Boyamada en çok kullanılan yardımcı kimyasallar.....	9
Tablo 3.2: Tekstil ıslak işleme işlemlerinden kaynaklanan kirleticilerin listesi.....	10
Tablo 3.3: Renk giderimine göre boya sınıflandırması.....	20
Tablo 5.1: Atıksu arıtımında yoğunluk ve gözenek özelliklerine göre membranlar.....	29
Tablo 5.2: Membran proseslerinin özellikleri.....	29
Tablo 7.1: SKKY Tablo 19, karışık endüstriyel atık suların alıcı ortama deşarj standartları.....	38
Tablo 7.2: Denizli Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren sektörler.	39
Tablo 8.2: Deneysel çalışmada kullanılan tekstil atık suyunun 2019 yılında akredite laboratuvar tarafından yapılan atıksu analiz sonucu	41
Tablo 8.3: Laboratuvar çalışmaların kullanılan cihazlar.....	42
Tablo 8.4: Yanıt yüzey metodunda H_2O_2/Fe^{+2} için belirlenen deney koşulları.....	48
Tablo 8.5: Yanıt yüzey metodunda $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ için belirlenen deney koşulları.....	49
Tablo 9.1: KOİ için yanıt yüzey modeli tablosu	50
Tablo 9.2: Deneyler sonucunda elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen KOİ verimlilikleri (%) – Fenton.	51
Tablo 9.3: Renk için yanıt yüzey modeli tablosu (ANOVA).....	52
Tablo 9.4: Fenton prosesi kullanılarak yürütülen çalışmalarda elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen renk verimlilikleri (%) – Fenton.....	53
Tablo 9.5: Persülfat kullanılarak yürütülen deneylerde KOİ için yanıt yüzey modeli tablosu (ANOVA)	55
Tablo 9.6: Persülfat kullanılarak yürütülen deneylerde elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen KOİ verimlilikleri (%) - Persülfat.....	56
Tablo 9.7: Renk için yanıt yüzey modeli tablosu (ANOVA).....	57
Tablo 9.8: Persülfat kullanılarak yürütülen deneyler sonucunda elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen renk verimlilikleri (%) - Persülfat.....	58
Tablo 10.1: Hidrojen peroksit, potasyum persülfat ve demir'in maliyetleri.....	60
Tablo 11.1: H_2O_2/Fe ve $K_2S_2O_8/Fe$ KOİ ve renk giderim verimlilik sonuçları.....	61

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tezimin oluşumundan tamamlanmasına kadar geçen süreçte kıymetli bilgi ve görüşlerinden yararlandığım, her türlü desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Gülbin ERDEN'e,

Laboratuvar çalışmalarında bilgi ve deneyimleriyle destek ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Pelin KOYUNCUOĞLU'na,

Hayatımın her alanında olduğu gibi, tez çalışmam boyunca da bana yardımcı olan sevgili eşim Eyüp ASRİ'ye, her zaman yanımda olduklarını hissettiren, desteklerini koşulsuz ve sürekli hissettiğim sevgili aileme,

En içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Gizem Nur ASRİ

1. GİRİŞ

Dünyadaki nüfus artışıyla insanların ihtiyaçlarının artması endüstriyel üretimin artışına sebep olmuş, bu artış ile beraber doğanın kendi döngüsünde bertaraf edebileceği kirlilik yükünün üzerine çıkmıştır. Endüstri sektörü başta olmak üzere, bilinçsizce yapılan tarım faaliyetleri, kentleşmeyle beraber kentsel atıkların artması, bilinçsiz tüketim faaliyetleri gibi faktörler nedeniyle tüm canlıların yaşamı tehdit altındadır. Bu tehditleri önlemek amacıyla dünya çapında atık bertaraf yöntemlerinin önemi artmaktadır. Dünya'nın doğal akışının değişmesi çevre problemlerinin her geçen gün artmasından dolayı günümüzde çevreci üretim politikaları düzenlenmekte ve yasalarla çevre kirliliği kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır.

Tekstil endüstrisinin başlangıcı Selçuklu dönemi ve Osmanlı İmparatorluğuna kadar uzanır. Türkiye'de 16. ve 17. yüzyılda tekstil üretimi yaygın ve ileri düzeydeydi. Ancak, Avrupa'nın sanayileşme dönemine girmesiyle tekstil ve diğer sektörlerle birlikte gerileme sürecine girmiştir. 1930'lu yılların başından beri ülkemizde pamuğun yüksek oran yetiştirilmesinden beri tekstil sektörü büyük atılım yapmıştır. Ülkenin jeopolitik konumu, hammadde açısından zenginlik, taşımacılık maliyetlerinin düşük olması ve teslimat sürelerinin kısalmasını sağladığı için rekabet üstünlüğü sağlamıştır (Birgül, Akal Solmaz, 2007).

Türkiye'nin tekstil ihracatı yüksek olsa da üretim sürecinde kullanılan makineler ve kimyasalların büyük bir kısmını dışarıdan tedarik etmektedir. Tekstil sektörü genel olarak lif, iplik, dokuma, örme, boya-baskı ve terbiye işlemlerini kapsamaktadır. (Uyanık, Çelikel, 2019)

Tekstil, deri ve boya endüstrisi gibi farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındıklarında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici içerdikleri görülmektedir. Türkiye son yirmi yılda tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyaarla

yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılamayan atıksular ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak boyalı atıksuların etkili ve uygun yöntemlerle arıtılması tekstil sektörü için önemli bir konu olup deşarj standartları ile ilgili olarak konulan kısıtlamalar da günden güne daha katı hale gelmektedir. Tekstil boyama ve bitim işlemlerinden kaynaklanan atıksuların içindeki kalıcı ve toksik endüstriyel kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri yirmi yıldan fazla süredir başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri (Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), Fenton-like (H_2O_2/Fe^{+3}), UV/ H_2O_2/Fe^{+2} , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV) ile homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularından renk, KOİ ve TOK gideriminde kullanılmaktadır. (Birgöl, Akal Solmaz, 2007)

Yürütülen tez kapsamında biyolojik olarak zor ayrışan ve biyolojik arıtmayı olumsuz etkileyen tekstil endüstrisi atıksularının hidrojen peroksit ve potasyum persülfat kullanılarak ileri kimyasal arıtma yapılarak değerlendirilmiştir. Her iki yöntem için KOİ ve renk giderme verimi dikkate alınarak en uygun proses koşulları belirlenmiştir. İki yöntem arıtma verimi, işletme koşulları ve maliyet açısından karşılaştırılarak en uygun yöntem tespit edilmiştir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ÜRETİM PROSESİ

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler, kullanılan elyaf türüne bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzemektedir. Endüstride uygulanan ana işlemler; haşılama, dokuma, haşıl sökme, ağartma, mercerizasyon, boyama, baskı ve aprelemedir.

2.1 Haşılama

İnce kumaşların dokunması sırasında çok ince iplik kullanılır. Fakat bu incelikteki iplik, dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisi ile kopar. Bu tür durumlarda, nişasta ve dekstrin gibi maddeler kullanılarak kumaş geçici olarak sağlamlaştırılır. Bu işleme haşılama denir (Birgül, 2006).

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

Haşıl maddeleri çoğunlukla doğal nişastalar, modifiye selülozlar ve sentetiklerdir. Sentetik ipliklerde haşıl maddesi olarak nişasta bileşikleri yerine polivinil alkol (PVA), karboksi metil selüloz ve poliakrilik asit gibi maddelerin kullanımı biyolojik oksijen ihtiyacını arttıran en büyük etkenler arasına haşıl maddeleri girmektedir (Birgül, 2006)

Atıksu hacimleri düşüktür, ancak kullanılan tarife bağlı olarak yüksek seviyelerde BOİ, KOİ ve AKM içerebilir. % 100 sentetik çözgü kullanıldığında haşılama genellikle daha düşük miktarlarda sentetik polimerler ile gerçekleştirildiğinden dolayı üretilen atıksu daha düşük BOİ seviyelerine sahiptir. Haşılama, % 100 yünden yünlü veya kamgarn kumaşlarda nadiren uygulanır (Correia, Stephenson, Judd, 1994).

2.2 Dokuma

Dokuma, iplikleri kumaşlara dönüştürmek için yapılır ve genellikle kuru bir işlemdir. Ancak atkı ipliğini çözgü arasına sokmak için su jeti kullanan dokuma tezgâhları bu işlem için kullanılabilir. Genellikle bu su, çözgü ipliklerinde kullanılan haşıl maddeleri içerdiği için yeniden kullanılmaz. Üretilen atıksuyun karakterizasyonu hacim, dokuma tezgâhının tipi, tezgâh hızı, kumaş özellikleri ve boyutunun bir fonksiyonudur (Correia, Stephenson, Judd, 1994).

2.3 Yıkama ve Haşıl Giderme

Boyama ve apreleme kumaş hazırlamak için, haşıllama operasyonundan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekir. Bu işlem, tekstil atıksularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık %50'sini oluşturur. Boyama ve apreleme için temiz kumaş hazırlamak amacıyla sodyum hidroksit, klor, silikatlar, sodyum bisülfid ve deterjanlar, nişastanın hidrolizi için asitler ve enzimler kullanılır. Uygulanan elyafın cinsine göre; kullanılacak kimyasal, suyun sıcaklığı ve temas süreleri değişmektedir. Yıkama işlemi toplam atık yükünün %30 artmasına sebep olmaktadır. (Birgül, 2006).

Kumaşta haşıl bileşenlerinin bulunması, boyama, baskı ve terbiye gibi işlemleri engeller. Örneğin, nişastanın varlığı, boyanın elyafın içine nüfuz etmesini engelleyebilir, bu da boyama veya baskıdan önce nişastanın çıkarılmasını gerektirir. Nişasta, hidroliz (enzimatik preparatlar veya seyreltik mineral asitler ile) veya oksidasyon (sodyum bromür, sodyum klorit, vb.) ile çıkarılır veya basit suda çözünür ürünlere dönüştürülür (Babu, Parade, Raghu, Kumar (2007).

2.4 Ağartma

Ağartma, pamuk ve diğer liflerin doğal sarımsı rengini ortadan kaldırır, böylece beyazlığını artırır. Bu işlem genellikle, bitmiş kumaş beyaz veya açık renkte boyanacaksa gereklidir. Genellikle hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit veya sodyum klorit kullanılarak ortaya çıkan bir oksidasyon işlemidir. Sülfürik asit, hidroklorik asit, kostik soda, sodyum bisülfid, yüzey aktif cisimleri ve kenetleme maddeleri gibi yardımcı kimyasallar genellikle ağartma sırasında veya son durulamalarda kirlilik yüküne katkıda bulunur. Ağartma atık suyu genellikle düşük BOİ seviyelerine sahip

yüksek katı madde içeriğine sahiptir. Bu atık sudaki çözülmüş oksijen içeriği, hidrojen peroksitin ayrışması nedeniyle olağandışı bir şekilde yüksek olabilir. Bununla birlikte, klorür veya hidrojen peroksit biyolojik arıtma işlemlerinde toksisite sorunlarına neden olabilir. % 100 sentetik veya yünlü ürünler işlenirken sadece hafif ağartma uygulandığından dolayı oluşan atık su önemli bir kirlilik kaynağı oluşturmaz (Correia, Stephenson, Judd, 1994).

Ağartma prosesi üç adımda gerçekleştirilir; (Birgül, 2006)

- 1.Kumaş, ağartıcı maddeler, aktifleştirici katkı maddeleri, stabilizator ve diğer gerekli kimyasallarla doyurulur.
- 2.Kumaşın yeterli sıcaklıkta yeterli süre ağartıcı ile teması sağlanır.
- 3.Kumaş yıkanır ve kurutulur. Tekstil atıksularında toplam BOİ'nin yaklaşık %5'i ağartma prosesinden gelmektedir.

2.5 Merserizasyon

Merserizasyon en çok, konsantre bir kostik soda banyosu ve bir nihai asit yıkama ile muamele edilen saf nötr pamuklu kumaşlar üzerinde gerçekleştirilir. Amacı parlaklık kazandırmak ve aynı zamanda boya afinitesini ve çekme mukavemetini arttırmaktır (Correia, Stephenson, Judd, 1994).

Pamuklu iplik düşük sıcaklıklarda (15°C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve daha sonra alkalinitesinin giderilmesi için çalkalanır. Kumaş ise proseste yıkanır ve sülfürik veya hidroklorik asit kullanımı ile nötralize edilir. Böylece çıkış suyunda aşırı deşarj önlenir (Birgül, 2006).

Merserizasyon atık suları düşük BOİ ve toplam katı seviyelerine sahiptir ancak nötralizasyondan önce yüksek oranda alkalidir. Düşük BOİ içeriği, yüzey aktif maddeler ve yardımcı kimyasallar olarak kullanılan nüfuz edici maddelerden kaynaklanır (Correia, Stephenson, Judd, 1994).

2.6 Boyama

Kumaş ve ipliğe gerekli renklerin verilmesi için bu proses kullanılır. Boyama işlemi birçok yolla ve yeni boyalar, yardımcı kimyasallar eklenerek yapılır. Boyama genelde sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen proseslerde daima bazı boya maddeleri çıkış suyunda görülür. Bu proseste kullanılan ve ürüne karışmamış boyanın oranı %40 seviyelerinde olacak kadar yüksek olabilir. Fakat bu oran proseste gerçekleştirilecek denemeler ve dikkatli uygulamalar ile %5 seviyelerine çekilebilir. Böylece hem maliyetten tasarruf sağlanır hem de çevresel etki azaltılabilir (Birgöl, 2006).

2.7 Baskı

Baskı boyamanın bir dalıdır. Genellikle "lokal boyama", yani tasarımı oluşturan kumaşın belirli bir kısmına doğrudan boyama olarak tanımlanır. Bu, söz konusu esas reaksiyonların boyama ile aynı olduğu bir boyama şeklidir. Boyamada, renk bir çözelti şeklinde uygulanırken, baskıda renk, boyanın kalın bir macunu şeklinde uygulanır. Renklerin baskıda sabitlenmesi, basılı malzemenin uygun bir son işlemle sağlanır (Babu, Parande, Raghu, Kumar, 2007).

Reaktif boya baskısında en yaygın kimyasal, yüksek kirlilik yüküne yol açan üredir. Atık su yükünü azaltmak için baskı patında üre kullanımını sınırlamak veya ortadan kaldırmak için birtakım girişimlerde bulunulmuştur. Geeta ve diğ. (2004) pamuklu kumaşlar üzerinde reaktif boyaların boyanmasında ve basılmasında kaprolaktam, PEG-400 ve PEG-600'ün üre kısmen veya tamamen değiştirdiği üre içermeyen bir süreç geliştirdiler. Birçok reaktif boyadaki kaprolaktam, ürenin tamamen yerini alabilir, PEG-400 ve PEG-600, fiksasyon için gereken boyaların yaklaşık % 50'sinin yerini almıştır. Üre için diğer ikame maddeleri arasında gliserin, sellosolve, sorbitol, polikarboksilik asit, PEG-200 ve PEG-4000 bulunur (Babu, Parande, Raghu, Kumar, 2007).

Baskı esas olarak düz veya döner bir elek ile yapılır ve her baskıdan sonra atık suda bir miktar artık macun kalmaktadır. Son zamanlarda, mürekkep püskürtmeli

baskı ve elektrostatik baskı gibi ekransız baskı yöntemleri, kirliliğin azaltılması için cazip bir yöntem olarak görülmektedir (Babu, Parande, Raghu, Kumar, 2007).

2.8 Apreleme

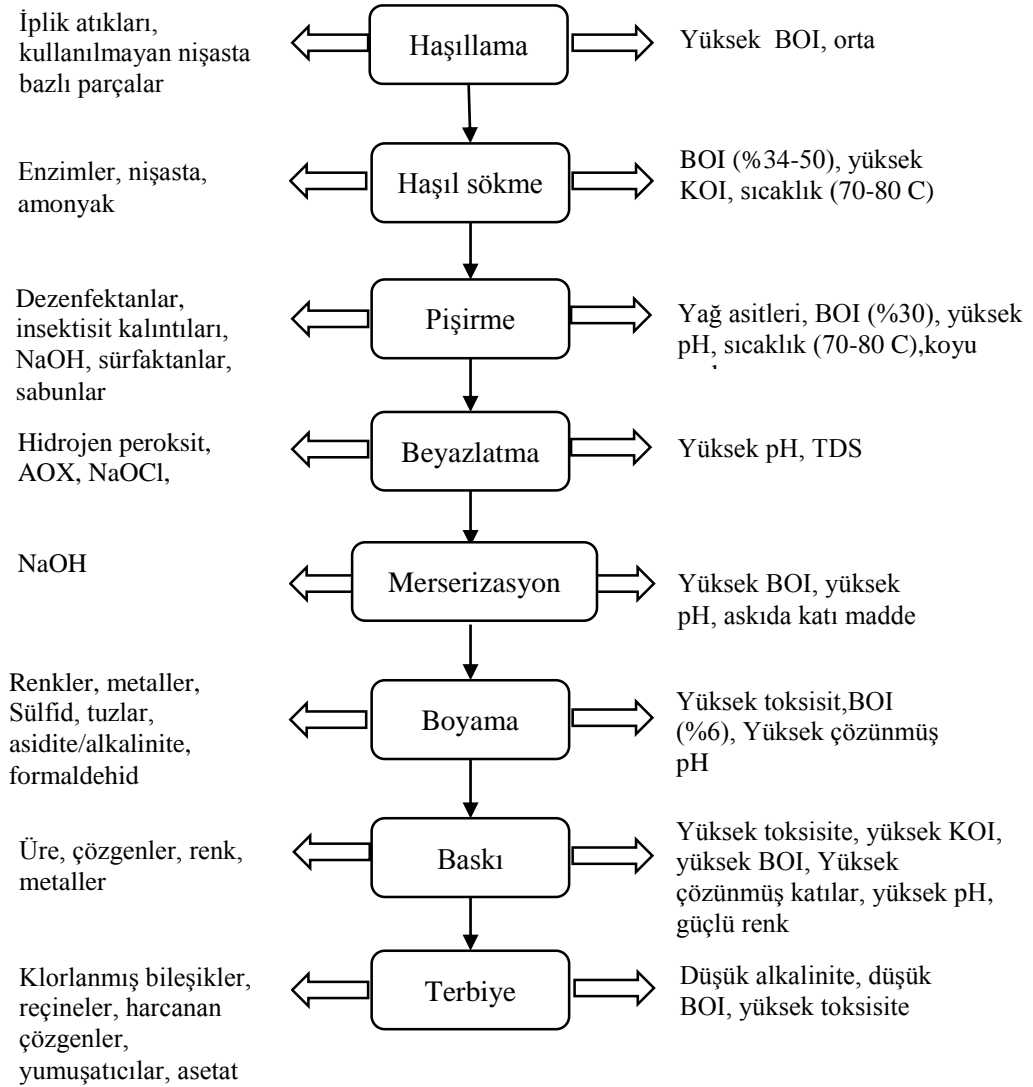
Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi apreleme olarak adlandırılır. Apreleme işlemi ile görünüş, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzsüzlük ve parlaklık gibi özelliklerin daha iyi olması sağlanır. Kullanılan maddeler; nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar içerir. Bu kimyasalların kullanımı ile aşınma kalitesi düzeltilir, su geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır (Birgöl, 2006).

Hacim düşük olmakla birlikte, bu son işlemlerden kaynaklanan atıklar bileşimde son derece değişkendir ve entaklorofenoller ve etilklorofosfatlar gibi toksik organik maddeler içerebilir (Correia, Stephenson, Judd, 1994).

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSU OLUŞUMU VE ATIKSU KARAKTERİZASYONU

Tekstil endüstrisinde, haşıl sökme, pişirme, ağartma, nötralizasyon, boyama, baskı ve yıkama işlemleri sırasında oldukça fazla miktarda su kullanılmakta, bu nedenle oluşan atık suyun debisi de çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir (Bahadır 2012).

Tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirletici bileşenleri aşağıdaki Şekil 3.1’de belirtilmiştir.



Şekil 3.1: Tekstil endüstrisinin farklı basamaklarında ana kirletici bileşenleri (Bahadır 2012).

Tekstil proseslerinde, hammaddenin ve ürünün niteliğine bağlı olarak çeşitli kimyasallar kullanılır. Bu kimyasalların bazıları farklı enzimler, deterjanlar, boyalar, asitler, sodalar ve tuzlardır. Kimyasallar, kumaş üzerinde % 100 tutulmadığından atıksu içeriğini oluşturur (Aslam, Baig, Hassan, Qazi, Malik, Saeed, 2004).

Boyanın lif içinde adsorpsiyonu ve tutulması, tekstil lifine ve boyaya bağlı olarak hem kimyasal, hem fiziksel faktörlere bağlıdır. Boyanın lif içinde adsorpsiyonu ve tutulması, tekstil lifine ve boyaya bağlı olarak kimyasal, fiziksel veya her ikisi olabilir. Adsorptif mukavemet, zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörler tarafından kontrol edilmektedir. Boyamada en sık kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’ de listelenmiştir (Correia, Stephenson, Judd, 1994).

Tablo 3.1: Boyamada en çok kullanılan yardımcı kimyasallar (Correia, Stephenson, Judd, 1994)

Tanımlama	Bileşim	Fonksiyon
Tuz	Sodyum klorit Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini notralize etme; geciktirici
Asit	Asetik ve sülfirik asit	pH Kontrol
Baz	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH Kontrol
Tampon	Fosfat	pH Kontrol
Ayırma maddesi	EDTA	Karmaşık sertlik, geciktirici
Dispersyon ve Yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve nanyonik	Dispers boyalar; Boya uygulamasını düzenleme; Yumuşatıcılar
Oksitleyici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Çözünmeyen boyalar
İndirgeyici ajanlar	Sodyum Hidrosülfid Sodyum sülfür	Çözünür boyalar; Reaksiyona girmeyen boyayı çıkarma
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Emilimi artırma

Tekstil işleme prosesleri ve bunların kirletici yüküne ilişkin nispi katkıları Tablo 3.2’ de her biri tarafından biyolojik olarak parçalanabilirlikleriyle birlikte atık su içinde bulunması muhtemel kirletici maddeleri listelemektedir.

Tablo 3.2: Tekstil ıslak işlemlerinden kaynaklanan kirleticilerin listesi

Proses/Lif	Maddeler		
	İnorganik	Organik	
Haşıl Sökme Pamuk Keten	Na ⁺ Ca ²⁺	SO ²⁻ Cl ⁻	Karboksümetil selüloz (SB); Enzimler (A); Yağlar (SB); Hemiselülozlar (A); Modifiye nişastalar (B); İyonik olmayan sürfaktanları (A); Yağlar (SB); Nişasta (B); Mumlar (SB)
Viskoz İpek Asetatlar	NH ₄ ⁺		
Sentetikler	Na ⁺ NH ₄ ⁺	CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Karboksümetil selüloz (SB); Enzimler (A); Yağlar (SB); Jelatin (A); Yağlar (SB); Polimerik boyutlar (NB); Polivinil alkol (A); Nişasta (B); Mumlar (SB)
Piştirme Pamuk	Na ⁺	CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Anyonik sürfaktanlar (A); Pamuk balmumları (NB); Yağlar (SB); Gliserol (B); Hemiselülozlar (A); İyonik olmayan yüzey aktif maddeler • (A); Peptik madde (A); Boyutlar (A); Sabunlar (A); Nişasta (A)
Viskoz Asetatlar Sentetikler	Na ⁺	CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Anyonik deterjanlar (B); Yağlar (SB); İyonik olmayan deterjanlar (B); Yağlar (SB); Boyutlar (B); Sabunlar (B); Mumlar (SB)
Yün (İplik ve kumaş)	Na ⁺ NH ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Anyonik sürfaktanlar (A); Anti statik ajanlar (NB); Yağlar (SB); İyonik olmayan sürfaktanlar (A); Yağlar (SB); Petrol ruhu (A); Boyutlar (B); Sabunlar (A); Mumlar (SB)
Yün (Gevşek elyaf)	Na ⁺ NH ₄ ⁺ K ⁺ Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻ Cl ⁻	Anyonik deterjanlar (A); Glikol (SB); Mineral yağlar (SB); Noniyonik deterjanlar (A); Sabunlar (A)
Ağartma Pamuk Keten Viskoz Jüt	Na ⁺ NH ₄ ⁺	ClO ⁻ Cl ⁻ O ₂ ²⁻ F ⁻ SiO ₃ ²⁻	Format (B)
Sentetik Asetat		SiO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻ F ⁻	
Yün	Na ⁺	O ₂ ²⁻	Oksalat (B)

Tablo 3.2: Tekstil ıslak işlemlerinden kaynaklanan kirleticilerin listesi (Devamı)

Merserize Pamuk Keten	Na ⁺ Mn ²⁺	Cl ⁻ CO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻	Alkol sülfatlar (A); Anyonik sürfaktanlar (A); Kresoller (A); 2- Siklohesanol (A)
Karbonizasyon Yün	Na ⁺ Mn ²⁺	Cl ⁻ CO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻	Suint (A); Sürfaktanlar (A); Yün yağı (SB)
Dinkleme Yün	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	Asetat (SB) (B); Biçim (B); Sabunlar (A); Suint (A); Yün yağı
Boyama Pamuk Viskoz Keten	Na ⁺ Cr ³⁺ Cu ²⁺ Sb ³⁺ K ⁺ NH ₄ ⁺	Cl ⁻ CO ₃ ²⁻ CO ₄ ²⁻ F ⁻ NO ₂ ⁻ O ₂ ²⁻ S ²⁻ S ₂ O ₃ ²⁻ SO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻	Naftal (A); Asetat (B); Naftalik asidin amidleri (B); Anyonik dağıtıcı ajanlar (A); Anyonik sürfaktanlar (A); Katyonik sabitleme ajanları (NB); Kloro aminler (SB); Formaldehit (A); Biçim (B); Nitro aminler (SB); Noniyonik yüzey aktif cisimleri; Artık boyalar (NB); Sabunlar (A); Çözünür yağlar (SB); Sülfatlanmış yağlar (A); Tannik asit (A); Tartrat (B); Üre (B)
Yün	Na ⁺ K ⁺ NH ₄ ⁺ Cr ³⁺ +Cu ²⁺ Al ³⁺ +Sb ³⁺	SO ₄ ²⁻ SO ₃ ²⁻ S ₂ O ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻ Cl ⁻	Asetat (B); Dispergatorler (U); Biçim (B); Laktat (B); Artık boyalar (NB); Sülfone yağları (A); Tartrat (B)
Polyamid	Na ⁺ Cl ⁻ CO ₃ ²⁻		Asetat (B); Biçim (B); Poliamid oligemler (U); Artık boyalar (NB); Sülfatlanmış yağlar (A)
Akrilik	Na ⁺ SO ₄ ²⁻ Cu ²⁺ NH ₄ ⁺		Asetat (B); Aromatik aminler (A); Biçim (B); Tesviye maddeleri (U); Fenolik bileşikler (A); Artık boyalar (NB); Geciktiriciler (U); Sürfaktanlar (A); Tioreia dioksit (A)
Polyester	Na ⁺ NH ₄ ⁺	S ₄ O ₆ ²⁻ ClO ⁻ NO ₃ ⁻ Cl ⁻ SO ₃ ²⁻	Asetat (B); Anyonik sürfaktanlar (A); Anti statik ajanlar (NB); Dispergatorler (A); Boya taşıyıcıları (SB); EDTA (NB); Etilen oksit kondensatları (U); Biçim (B); Mineral yağlar (SB); İyonik olmayan sürfaktanlar (A); Artık boyalar (NB); Sabunlar (A); Çözücüler (A)

Tablo 3.2: Tekstil ıslak işlemlerinden kaynaklanan kirleticilerin listesi (Devamı)

Dayanıklılık			
Pamuk	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Klor kauçuk (NB); Melamin reçinesi (NB); Sentetik reçine bağlayıcılar (U); Tetrabishidroksimetil-fosfonyum klorür (U); Tiyorea reçinesi (NB)
Yün	Na ⁺	F ⁻	
	Sb ³⁺	B ⁻	
	Ti ²⁺	Cl ⁻	
	Zn ²⁺	Br ⁻	
		NO ₃ ⁻	
Güveden koruma			
Yün	Na ⁺ K ⁺ Al ³⁺	F ⁻	Klorlu bileşikler (NB); Biçim (B); Pentaklor fenol laurat (NB)
Su Geçirmez			
Pamuk	Na ⁺	Cl ⁻	Asetat (B); Dispergatorler (U); Floroakrilik esterler (U); Biçim (B); Jelatin (B); Melamin reçineleri (NB); Parafin mumu (NB); Silikon reçineleri (NB); Stearamidimetil piridiniuriFlorür (NB); Stearat (B); Titanatlar (NB)
Yün	K ⁺	SO ₄ ²⁻	
	Al ³⁺		

B-Biyobozunur, A-İklimlendirme sonrası biyobozunur, U-Bilinmeyen, NB-Biyobozunur, SB, Yavaşça bozunur

Tablo 3.2., bir boya atık suyunda herhangi bir zamanda boyalar dışında çok çeşitli maddelerin bulunabileceğini göstermektedir. Atıksuyun bileşimi, farklı kimyasal sınıflara ait boyaların tek bir boyama işlemi için kullanılmasıyla daha da karmaşık hale gelir (Correia, Stephenson, Judd 1994).

Tablo 3.3: Renk giderimine göre boya sınıflandırması (Correia, Stephenson, Judd 1994)

Sınıflandırma	Boya sınıfı	Çözüm durumu	Teknoloji
Grup 1	Dispers	Negatif yüklü Kolloidal	Koagülasyon Membran Oksidasyon
	Azoik boya		
	Vat boyalar		
	Kükürt		
Grup 2	Asit	Anyonik Çözünür	Adsorpsiyon İyon değiştirme Membran Oksidasyon
	Reaktif		
	Direkt Boyalar		
	Mordant		
	Metal kompleksi		
Grup 3	Temel boya	Katyonik Çözünür	Adsorpsiyon İyon değiştirme Membran Oksidasyon

Tekstil endüstrisi atıksuları içerdikleri çeşitli kimyasallardan ve özellikle boyarmaddelerden dolayı arıtılması zor olan endüstriyel atıksulardır. Değişik organik madde, ağır metal, çözülmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren, yüksek pH' larda ve 60-70 °C'a varan sıcaklıklarda dış ortama verilen bu sular birinci derecede arıtma ihtiyacı duyulan atıksulardır. Boyarmadde ve kumaşın türüne ve özelliklerine göre boyama esnasında çeşitli yardımcı maddelerin ilave edilmesi bu atıksuların arıtma işlemlerini daha da güçleştirmektedir. Çok çeşitli türde olan bu maddeler genelde uzun, birden fazla aromatik halka, birden fazla çift bağ ve 21 değişik fonksiyon grupları taşımaları nedeniyle biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, dayanıklı ve kalıcı çoğu zehirli kimyasal maddelerdir (Bahadır 2012).

4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYALAR

Tekstil endüstrisinde boyama prosesinde boyar madde tipine bağlı olarak elyafa yapışmayan boyaların oranı %50'ye çıkabilmektedir. Bu boyar maddeler çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli özelliklerine göre birkaç farklı şekilde sınıflandırılmaktadırlar. Boyar maddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Tübitak Kamag Projesi El Kitabı, 2013);

- Küp boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler
- Dispers boyarmaddeler
- Direkt boyarmaddeler
- Asit boyarmaddeler
- Bazik boyarmaddeler

Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması aşağıdaki gibidir;

- Suda çözünen boyarmaddeler: Anyonik, katyonik ve noniyonik boyarmaddeler
- Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırması aşağıdaki gibi olmaktadır;

- Azo boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- Polimetin boyarmaddeler
- Arilmetin boyarmaddeler
- Aza (18) annulen boyarmaddeler
- Karbonil boyarmaddeler

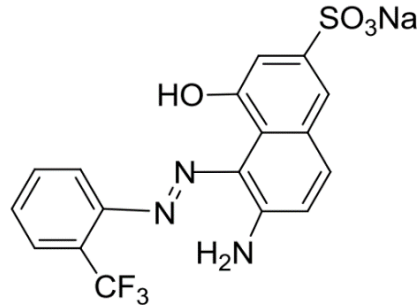
Azo boyarmaddeler, elyafların (pamuk, yün, naylon, ipek) içerisindeki OH-, NH- veya SH- grupları ile kovalent bağ oluşturan reaktif gruplarla karakterize edilirler.

Azo boyalar genellikle sarı, turuncu ve kırmızı renk elde edilmek amacıyla kullanılırlar ve hedef rengi elde edebilmek için genellikle bu renkler karıştırılarak boya banyosunda uygulanır. Bu renkleri elde etmek için kullanılan boyalar aynı kimyasal yapıda olmayabilir. En yaygın kullanılan gruplar; azo, ftalosiyanın ve antrakinonlardır. Antrakinon boyaları tekstil boyaları içerisinde azo boyalardan sonra ikinci önemli boya grubunu oluşturmaktadır. Bu boyalar genellikle violet, mavi ve yeşil renkler için uygulanmaktadır (Tübitak Kamag Projesi El Kitabı, 2013).

4.1 Azo Boyalar

Dünyada azo boyaların yıllık üretiminin yaklaşık 1 milyon ton olduğu görülmektedir. Azo boyalar doğada çeşitli formlarda bulunur. Günümüzde 2000'den fazla temel olarak farklı azo boyası kullanılmaktadır. Dünyada, küresel olarak boyama işlemlerinden yaklaşık olarak yılda 50.000 ton tekstil boyası deşarj edilmektedir. Azo boyaların sentezlenen tüm boyaların yaklaşık yarısını oluşturmakta ve ağırlıklı olarak tekstil, gıda, kağıt, baskı, deri ve kozmetik endüstrilerinde kullanılmaktadır (Benkhaya, El Harfi, 2017).

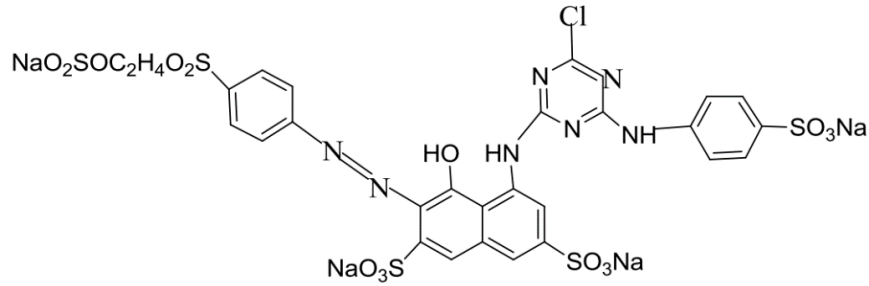
Azo boyalar yapılarına göre çeşitlilik gösterir, ancak en önemli özelliği azo bağının olmasıdır, yani N=N'dir. Azo bağı (-N=N-) birden fazla olabilir. Mono azo boyalarda bir azo bağı, Diazo boyalarda iki bağı ve triazo boyalarda üç bağı bulunur. Bazen azo gruplarına bağlı aromatikler de mevcuttur. Aynı boyanın farklı renk yoğunluklarının olması bu aromatik yan gruplardan kaynaklanır. Sülfonat grupları içeren azo boyalara sülfonatlı azo boyalar denir. Azo boyalarının örneği aşağıdaki Şekil 4,1'de gösterilmektedir (Benkhaya, El Harfi, 2017).



Şekil 4.1: Azo boya (Benkhaya, El Harfi, 2017).

4.2 Reaktif Boyalar

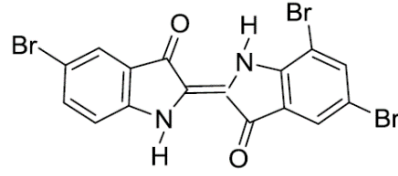
Yüksek seviyede ıslak mukavemet elde etmeyi sağlar, ancak her zaman iyi uyum sağlayamadıkları için kullanımları her zaman mümkün değildir. Reaktif boyalar uygulama işlemi sırasında substrat ile kovalent bağ oluşturmak üzere tasarlanmış tek tekstil renklendiricilerdir. Klor haslığı, vat boyalarından biraz daha düşüktür. Zayıf voya fiksasyonu reaktif boyalar için uzun süredir devam eden bir problem olmuştur. Pamuk için ilk ticari reaktif boyalar, dikloro-s-triazin reaktif grubuna dayanır. O zamandan beri birçok reaktif grup geliştirilmiştir. Reaktif boya örnekleri Şekil'4,2 de gösterilmektedir (Benkhaya, El Harfi, 2017).



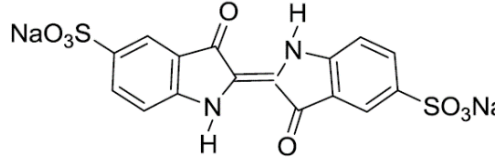
Şekil 4.2: Boya (C.I. Reactive Red 198) (Benkhaya, El Harfi, 2017).

4.3 Vat Boyaları

Vat boyarmaddelerinin, özellikle pamukta olan selülozik liflere, çeşitli ajanlara karakteristik olarak benzersiz bir haslık seviyesi göstermektedirler ancak diğer elyaf türlerinde çok az kullanılır. Alternatif boya sınıfları vat boyaları yerine tercih edilir. Gerçekten de sentetik elyaf bağlamında vat boyalarının sınırlı yayılma davranışlarından dolayı soluk tonlar oluştuğundan, bu tür substratlarda çok az kullanılır. Çoğunlukla halojenlenmiş indigo türevleri, indigoid ve tiondigoid, antrakinon dahil olmak üzere vat boyalarının sınıflarını oluşturur. En önemli doğal vat boyası indigo bitki çeşitli türlerinde indika olarak bulunan Indigo veya indigotindir. Vat boyaları çok yüksek ışık ve nem haslığı özelliklerinin gerektirdiği yerlerde kullanılır. Bu boyaların tipik kimyasal yapıları şekil 3'te verilmektedir (Benkhaya, El Harfi, 2017).



Vat Blue 5

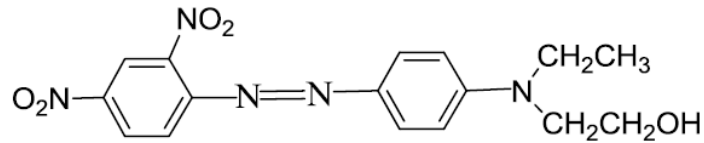


Acid Blue 74

Şekil 4.3: Vat boyalarının kimyasal yapıları (Benkhaya, El Harfi, 2017).

4.4 Dispers Boyalar

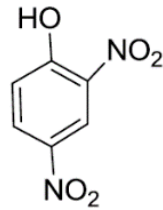
Dispers boyalar hidrofobik substratlar için sentetik boyarmaddelerdir ve genellikle tekstil boyamasında ticari karışımlar halinde uygulanır. Genel olarak yüksek miktarlarda kullanılır ve ilgili boyama işlemlerinden kalan su banyolarında yüksek miktarda atıksu oluşumuna neden olur. Bu boyalar suda çözünmez veya az miktarda çözünür, iyonik olmayan karakterdedir ve sulu bir dispersyonda hidrofobik liflere uygulanır. Ağırlıklı olarak polyester üzerinde kullanılırlar ancak bu substratlar üzerindeki boyaların nem haslığı özelliklerinin bir kısmı zayıf olmasına rağmen, naylon, selüloz ve akrilik elyaflarda uygulanmıştır. Tipik bir dispers boya yapısı aşağıdaki şekil 4.4'te gösterilmektedir (Benkhaya, El Harfi, 2017).



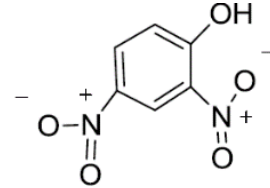
Şekil 4.4: C.I. Disperse Red 8' in kimyasal yapısı (Benkhaya, El Harfi, 2017).

4.5 Kükürt Boyaları

Selülozik elyaflar üzerinde kullanılan tüm boyaların hacminin yarısının, yaklaşık % 80'i siyah sülfür boyalarıdır. Sülfürizasyon, sübstitüsyon, halka oluşumu, indirgeme ve oksidasyon dahil olmak üzere çeşitli reaksiyonları içerir. Genellikle yaygın olarak en az bir nitro, nitrozo, amino, ikameli amino veya hidroksi grubu taşıyan benzen, naftalin, difenil, difenilamin, azobenzen vb. aromatik bileşenleri içerir. Kükürt boyaları esas olarak selülozik elyafların sentetik elyaflarla karışımlarının boyanmasında kullanılır, fakat aynı zamanda ipek, kağıt ve deri gibi malzemelerin boyanmasında spesifik uygulamaları bulunur. Sentetik boyalar arasında, kükürt boyaları tüm boya sınıflarının içinde en fazla renk aralığına sahiptir. Ucuzdur ve mükemmel yıkama ve ışık haslığı sergiler. Uygulama kolaylığı ile birlikte, kükürt boyalarının tüketiminin yüksek olmasına neden olur. Aşağıda literatürde bildirilen kükürt boyalarının bazılarını göstermektedir (Benkhaya, El Harfi, 2017).



Leuco Sulfur black 1



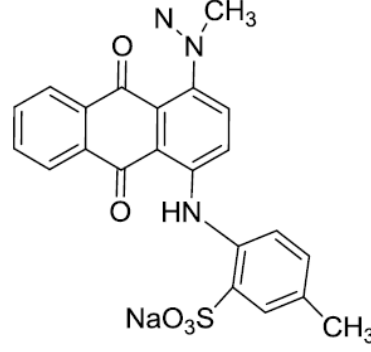
Sulfur black

Şekil 4.5: Çok kullanılan iki kükürt boyası (Benkhaya, El Harfi, 2017).

4.6 Asit Boyaları

Asit boyaları 3.0-7.0 pH aralığındaki naylon, yün veya ipeğe uygulanabilir. Bu boyaların ıslaklığı orta ila iyi arasında değişmektedir ve ışık haslığı genellikle mavi ölçek 5.0-6.0 arasındadır. Boyalar genellikle bireysel boya özelliklerine bağlı olarak asitlik derecesi ile asidik koşullar altında (formik asit veya asetik asit kullanılarak) uygulanır. Asit boyalar genellikle parlaktır ve yıkamaya karşı değişken bir haslığa sahiptir. Yapısal olarak boya molekülleri büyük ölçüde değişir ve bazı metal kompleksleri içerir. Grubun belirleyici özelliği sülfonlu grupların varlığıdır, bunlar suda çözünürlük sağlar. Yüne bağlanma kısmen, bu sülfonlu gruplar ile yün elyafı üzerindeki amonyum grupları arasındaki etkileşime bağlı olarak meydana gelir. Ek

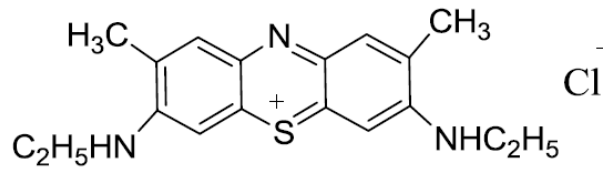
bağlama etkileşimi Van der Waals tarafından sağlanır. Etkileşim derecesi ve dolayısıyla renk haslığı derecesi boya molekülünün büyüklüğüne göre değişir. Asit boyalar, bir ila dört sülfonat grubunun sokulmasıyla suda çözünen azo kromofik sistemler (en önemli grup) antrakinon, trifenilmetan veya bakır ftalosiyanindir. Bu boyların örneği aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Benkhaya, El Harfi, 2017).



Şekil 4.6: C.I. Acid Blue 25 (Benkhaya, El Harfi, 2017).

4.7 Bazık Boyalar

Bu boyalar genellikle akrilik, kâğıt ve naylon yüzeylere uygulanır, ancak bazı modifiye edilmiş polyester yüzeylerde de kullanılabilir. Bazık boyalar genellikle zayıf dağılma özelliği nedeniyle geciktiricilerle kullanılır. Bazık boyalar suda çözünür ve çözeltide renkli katyonlar üretir; bu katyonlar elektrostatik olarak negatif yüklü substratlara çekilir. Bazık veya katyonik boyalar, bir amonyum grubu üzerinde lokalize pozitif yüke sahip olabilir veya birçok triarilmetan, akridin boyalarında bulunan boya katyonu üzerinde delokalize edilmiş bir yük olarak dağıtılabilir. Bazık boya örneği aşağıdaki şekilde verilmiştir (Benkhaya, El Harfi, 2017).

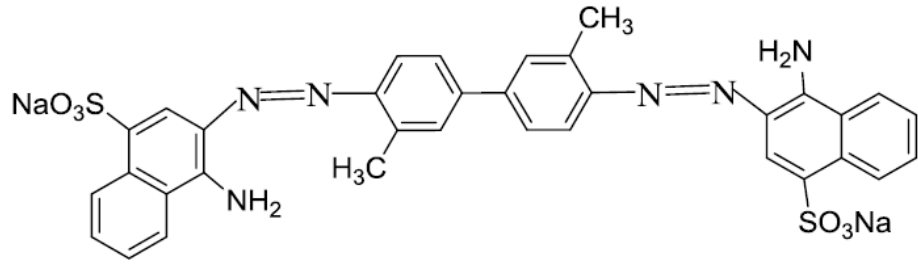


Basic blue 24

Şekil 4.7: Basic Blue 22 (Benkhaya, El Harfi, 2017)

4.8 Direkt Boyalar

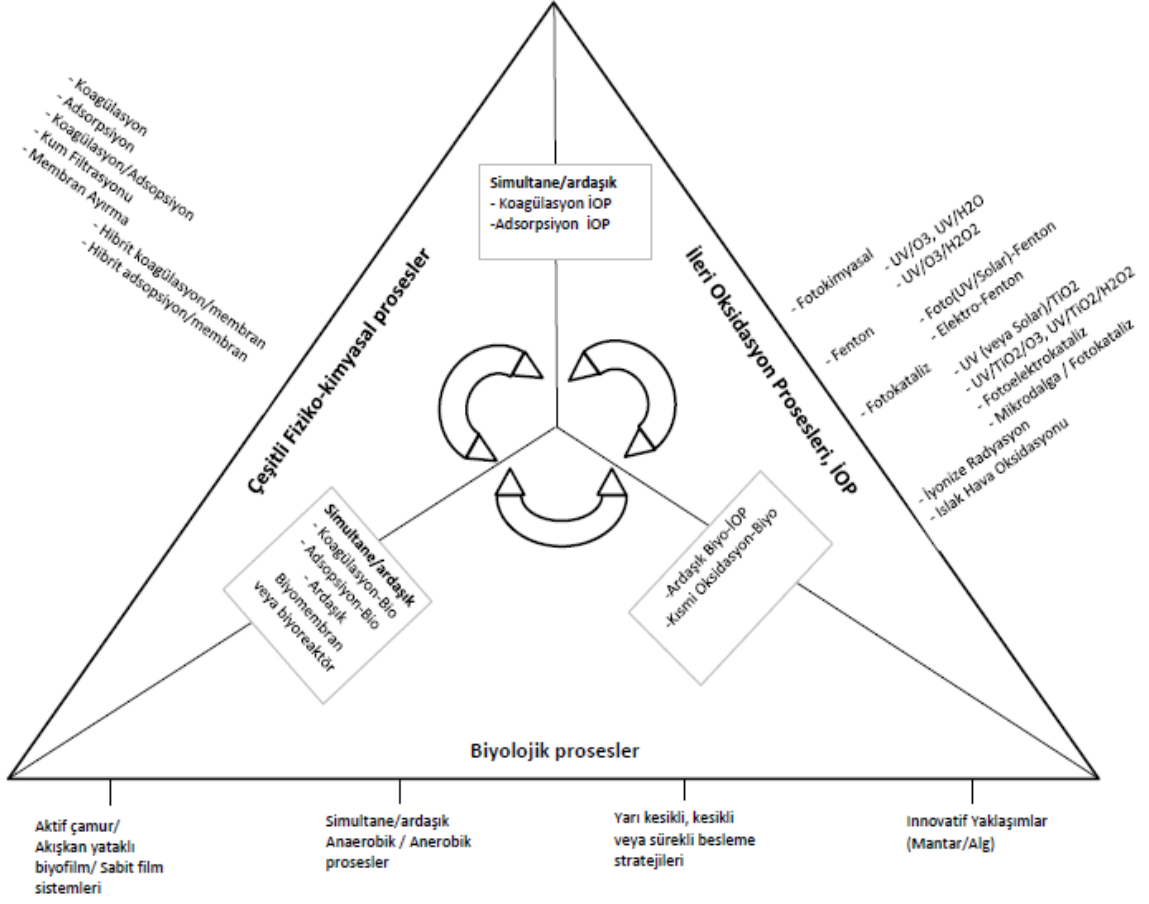
Direkt boyalar kromofor, haslık özellikleri veya uygulama karakteristikleri gibi birçok parametreye göre sınıflandırılmıştır. Başlıca kromoforik tipler şunlardır: azo, stilben, hthalosiyenin, dioksazin ve formazan, anrakionon, kinolon ve tiyazaol gibi diğer küçük kimyasal sınıflar. Bu boyaların uygulanması kolay ve geniş bir renk gamına sahip olmalarına rağmen, yıkama haslığı performansları orta düzeydedir. Bu boyların yerine selülozik substratlar üzerinde çok daha yüksek ıslaklık ve yıkama haslığı sağlayan reaktif boyalar tercih edilmektedir. Direkt boya örneği aşağıda verilmiştir (Benkhaya, El Harfi, 2017).



Şekil 4.8: C.I. Direct Red 2 (Benkhaya, El Harfi, 2017).

5. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITIMI İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER

Tekstil endüstrisinde yüksek miktarlarda su tüketimi olmakta ve bu tüketilen suyun neredeyse tamamı atıksu olarak deşarj edildiği için önemli bir çevresel problem oluşturmaktadır. Bu sebeple tekstil atık sularının arıtılması için çeşitli yöntemler geliştirilmekte ve çalışmalar devam etmektedir (Açıkgöz, 2019).



Şekil 5.1: Boyama prosesi atık suları arıtımında kullanılan arıtma prosesleri diyagramı (Açıkgöz, 2019).

5.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri:

Adsorpsiyon, iyon değişimi, UV, filtrasyon gibi fiziksel yöntemler tekstil atıksu arıtımında en uygun yöntemlerdir. Bu yöntemler endüstride yüksek boya giderme potansiyeli ve düşük işletme maliyetiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Boya emici arıtma işlemlerinde aktif karbon ve kömür, uçucu kül, silika, ahşap, kil malzemesi ve pamuk atıkları gibi bazı adsorbanlar kullanılmaktadır (Gosavi, Sharma, 2013).

Aktif karbon, düşük konsantrasyonlarda bile organik maddelerin bağlanması için güçlü bir afiniteye sahip olduğundan, organik yüklü atık suların arıtılmasında ilk yöntem haline gelmiştir. Aynı zamanda istenmeyen düzeyde organik kirletici içeren suların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Cooney, 1999).

UV işlemi, geniş aralıkta düşük hacimde renk gidermek için daha uygundur, fakat tekstil atıklarındaki boyanın bozulması için çok yüksek çözünmüş oksijen gereklidir. İyon değişimi, tekstil atıksularındaki boyaların giderilmesinde büyük bir role sahiptir. (Gosavi, Sharma, 2013).

5.2 Kimyasal Arıtma Yöntemleri:

Fiziksel yöntemler, boyanın tekstil atıklarından tamamen giderilmesi için yeterli değildir. Kimyasal yöntemlerin kendi dezavantajları vardır, ancak kolaylık ve maliyeti düşük olduğu için yaygın olarak kullanılır. Organik kirleticileri uzaklaştırmak için flokülasyon ve koagülasyon tekniği gibi kimyasal yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Koagülasyon tekniği, çözünmeyen boyaların ayrıştırılmasında etkisi yüksektir, fakat tekstil atıksularındaki çözünür boyalar için etkili değildir. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajı, çamur üretimi ve bu çamurun giderilmesi için gereken ek maliyettir. Bu etkenler prosesin toplam işletme maliyetinin artmasına yol açar (Gosavi, Sharma, 2013).

5.3 Biyolojik Arıtma Yöntemleri:

Fiziksel ve kimyasal yöntemler, yüksek maliyet, düşük verimlilik, doğada son derece spesifik olduğundan, tekstil atıklarından boyaların uzaklaştırılması için yeterli değildir. Biyolojik yöntemler, tekstil atık suyunun arıtımında minimum maliyet ve optimum çalışma süresi açısından önemlidir. Biyolojik yöntem, kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) ve bulanıklığı etkili bir şekilde giderebilir. Tekstil atık sularının anaerobik ve ardından aerobik işleme tabi tutulması, biyolojik arıtımda renk giderimi için en uygun yöntemdir (Gosavi, Sharma, 2013).

5.4 İleri Arıtma Yöntemleri:

İleri oksidasyon yöntemleri, atık suda bulunan organik kirleticilerin giderimini sağlayan yüksek derecede oksitleyici türler ve hidroksil radikali üretmektedir. Bu radikallerin oksidasyon potansiyeli ($E < 2.72$ ve NHE) yüksektir, bu da kirleticilerle yüksek reaktiviteye neden olur. Bu radikallerin organik kirleticilerle reaksiyonu, içinde bulunan fonksiyonel gruba bağlıdır. İleri oksidasyon prosesi, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürür. Bu prensibe göre, atık suda bulunan organik kirleticilerin giderimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (mineralizasyon işlemi). (Gosavi, Sharma, 2013).

5.4.1 Fotokimyasal Yöntemler

5.4.1.1 Ozonlama:

Ozonlama işlemleri reaktif boyaların bozulması, KOİ'nin azaltılması, toksik kirleticilerin tekstil atıksularından giderilmesinde etkisi yüksektir. Ozonlamanın en büyük dezavantajı kısa yarılanma ömrüdür. Atıksuyun asidik olması ozonlama için daha uygundur, böylece tekstil atıksuyu pH'ının dikkatli bir şekilde ayarlanması gerekir (Gosavi, Sharma, 2013).

5.4.1.2 Elektrokimyasal:

Tekstil atıksularından boyarmaddenin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlem, toksik ve inorganik kirleticinin doğrudan veya dolaylı oksidasyon yoluyla tekstil atıksularının arıtımında çok etkilidir. Elektrokimyasal işlemin çoğu, cıva elektrod, demir, bor katkılı elmas elektrot, platin folyo, Al, anot olarak titanyum/platin tekstil atığının işlenmesinde katot olarak SS304 içeren boyarmaddenin parçalanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem çok az miktarda kimyasal kullanım gerektirdiği için çok ekonomik ve kolaydır (Gosavi, Sharma, 2013).

5.4.1.3 Ozonlama (O₃) / Hidrojen peroksit (H₂O₂):

Ozon ve hidrojen peroksitin kombine işlemi, tekstil atıksularından boyaların giderilmesinde etkili bir yöntemdir. Tekstil atık sularına H₂O₂ ve O₃ ilaveleri O₃'nun aktivitesini arttırmakta ve hidroksil radikallerinin oluşumunu hızlandırmaktadır. Alkali durumda, hidrojen peroksit ve ozon arasında yavaş reaksiyon görülürken, 5'ten daha yüksek pH'da hızlı bir ivme gözlenmiştir. Daha yüksek pH'da, hidrojen peroksit hidroksil radikallerine ayrılır (Gosavi, Sharma, 2013).

5.4.1.4 Fenton Oksidasyonu:

+2 değerli demirin hidrojen peroksit ile reaksiyonu fenton oksidasyonu olarak bilinir. Fenton işlemi, fenton reaktifinin koagülasyon ve katalitik oksidasyon özelliklerinden dolayı reaktif boyaların bozunmasında yaygın olarak kullanılır. Fenton prosesi, organik bir kirleticinin bozulması için çok ekonomik, kullanımı kolay ve etkilidir. Fenton işleminin en büyük avantajı, H₂O₂'yi aktive etmek için enerji gerektirmemesidir. Fenton prosesi, yüksek miktarda kimyasal oksidasyon ihtiyacının azaltılması gerektiğinde çok etkili bir procestir (Gosavi, Sharma, 2013).

Temel olarak, Fenton işlemi su/ atıksu arıtımı için birkaç önemli avantaja sahiptir (Oturun ve Aaron, 2014):

- Mevcut tesislerde kolay uygulamaya izin veren basit ve esnek bir uygulama;
- Kullanımı kolay ve nispeten ucuz kimyasallar;
- Enerji girişine gerek yoktur.

Bununla birlikte, aşağıdaki dezavantajlar da not edilmiştir (Oturun ve Aaron, 2014):

- H_2O_2 'nin depolanması ve taşınması nedeniyle oldukça yüksek maliyet ve riskler;
- Arıtmadan önce atıksuyun pH 2-4'te asitleştirmek ya da nötralize etmek için önemli miktarda kimyasal madde ihtiyacı;
- Arıtma sonucu demir içerikli çamurun bertaraf edilmesi;
- Fe(III) – karboksilik asit komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak toplam mineralizasyonun imkansızlığı, bu kütlenin OH ile etkin bir şekilde yok edilememesi.

Bu dezavantajları en aza indirmek için bazı çözümler önerilmiştir. Örneğin, H_2O_2 konsantrasyonunu optimize ederek ilave edilen miktar azaltmak mümkündür. Ayrıca, demir içerikli çamur zeolitler, alümina, demir ile modifiye edilmiş killer, demir oksitler, iyon değiştirici reçineler veya membranların kullanımı ile önlenabilmektedir. Fenton yöntemi aynı zamanda koagülasyon, membran filtrasyonu ve biyolojik oksidasyon gibi çeşitli yöntemlerle kombine edilmektedir (Oturun ve Aaron, 2014).

5.4.2 Fotolitik Kimyasal Yöntemler

5.4.2.1 Homojen Fotolitik kimyasal işlem:

5.4.2.1.1 Ultraviyole lamba (UV):

Esas olarak UV işlemi, hidrojen peroksit gibi oksitleyici ajanı UV radyasyonunun yoğunluğundan etkilenen boyarmaddenin bozunmasını başlatmak için kullanılır. Temelde UV işlemi 254 nm prensip dalga boyu ile düşük basınçta çalıştırılır. Güçlü oksitleyici ajan, tekstil atıksındaki boyayı bozmak için UV ışığı varlığında hidroksil radikalini üretir. Bu işlemin en büyük avantajı, işlemden sonra çamur oluşumunun olmamasıdır (Gosavi, Sharma, 2013).

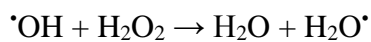
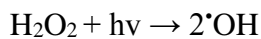
5.4.2.1.2 O₃ / H₂O₂ / UV:

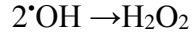
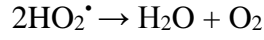
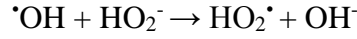
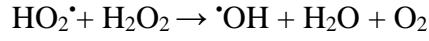
Hidroksil radikallerinin üretilmesinde, O₃ / H₂O₂ içine hidrojen peroksit eklendiğinde kayda değer bir artış sağlar. Bu OH radikal üretim süreci, kirleticilerin mineralizasyonu için çok etkili ve hızlıdır. Tekstil çıkış suyuna O₃ / H₂O₂ / UV işlemleri uygulandığında tam olarak renk giderimi sağlandığı gözlemlenmektedir (Gosavi, Sharma, 2013).

5.4.2.1.3 Foto-fenton İşlemi:

Foto-fenton işleminde, hidroksil radikal oluşumu UV işlemi ile büyük ölçüde arttırılır. Tekstil atıksuyunun fenton işlemiyle renk giderimi foto-fenton işlemine benzerdir, ancak foto-fenton işleminde mineralizasyon işlemi oldukça gelişmiştir. (Gosavi, Sharma, 2013).

Hidrojen peroksit, 200 ile 300 nm arasındaki dalga boylarında emilen UV radyasyonları ile fotolize edilebilir ve H₂O₂ molekülünün o-o bağının homojen yayılımını sağlar ve H₂O₂'nin ayrışmasına katkıda bulunabilecek OH radikallerinin oluşumunu sağlar. Reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir (Oturam ve Aaron, 2014).





5.4.2.1.4 Heterojenik Fotolitik İşlem:

Yarı iletken iki enerji bandı, yüksek enerji iletimi ve düşük enerji değerlik bandından oluşur. Yarı iletken duyarlı fotolitik kimyasal oksidasyon, heterojen süreçlerde OH radikalının oluşumu için kullanılır (Gosavi, Sharma, 2013).

5.4.2.1.5 Foto-Katalitik Yöntem:

Foto-katalizör işlemi, tam mineralizasyon elde edilebildiği için boyarmaddelerin tekstil atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO_2 ve ZnO , atıksudan organik kirletici ve boyarmaddenin giderilmesi için bir foto katalizör olarak yaygın olarak kullanılır (Gosavi, Sharma, 2013).

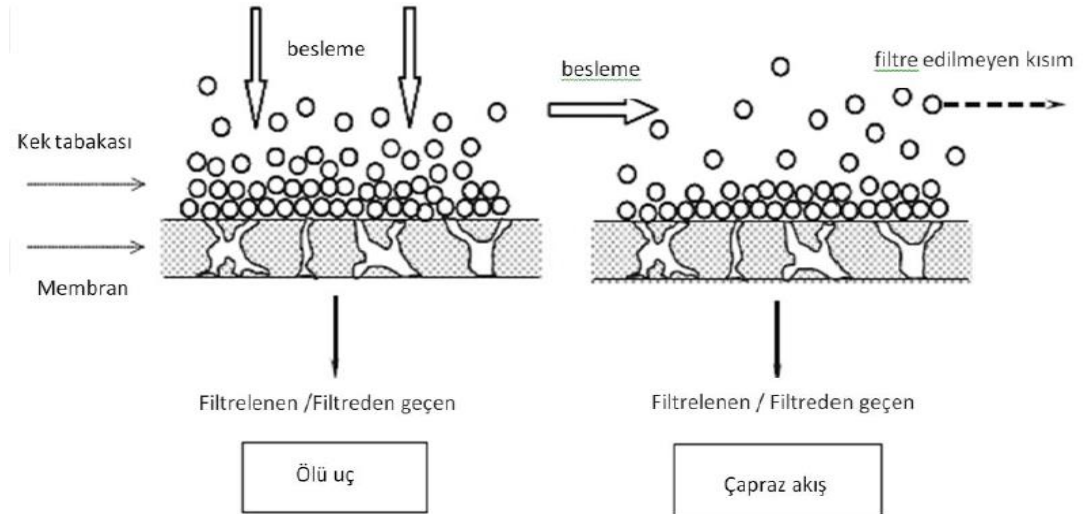
5.5 Membran Prosesler (MF):

Membran biyoreaktör arıtım sistemleri biyolojik arıtım metotlarından biri olan aktif çamur prosesini membran ayırma prosesiyle birleştiren sistemlerdir. Reaktör, konvansiyonel bir aktif çamur prosesine benzer şekilde işletilmektedir. Bu arıtma yönteminde son çöktürme tankına ve kum filtrasyonu gibi üçüncül arıtma işlemlerine ihtiyaç duyulmamaktadır. Membran prosesi hidrolik ve çamur alıkonma sürelerinin birbirinden farklı olmasını olanaklı kılmaktadır. Böylece tüm çamur membran içinde tutulabilmekte ve çamur yaşının yeterince uzun olması sağlanabilmektedir. Bu arıtma yöntemi, arıtılmış çıkış suyu kalitesinin reaktör içerisindeki biyokütlenin çökebilme özelliklerinden etkilenmesi de olanaksızdır (Gürel, Büyükgüngör, 2011).

Membran teknolojisi, endüstriyel atıksuların arıtılması ve geri kullanılmasında günümüzde kullanımı yaygınlaşmıştır. Membranlar, tekstil atıksu geri kazanımı ve arıtılmasında kullanılan ileri arıtma, geri kazanım ve yeniden kullanım yöntemlerinden

biridir. Membran arıtma prosesleri, deniz ve kuyu suyu arıtmalarında, endüstriyel proseslerde oluşan atıksuların arıtılarak üretime geri döndürülmesinde kullanılmakta ve atıksular için belirlenen deşarj standartlarındaki parametrelere ait aralıklara uygun arıtılmasını sağlamaktadır. Membran prosesleri gelişen bir teknolojiye sahiptir. Modüler olarak kullanılabilir, taşınabilir, fazla çalışma alanı gerektirmez, yüksek konsantrasyonlarda faaliyet gösterir, değişken sıcaklık değişimlerine karşı fazla tepki göstermez, kaliteli çıkış suyu sağlanır, çevreye olumsuz etkileri olmaz ve ilk yatırım ve işletme maliyetinin düşüktür. Bu gibi avantajları olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Süren, 2019).

Atıksuların geri kullanılmasında tekstil, metal, boya, gıda gibi endüstriler tarafından membran teknolojileri tercih edilmektedir. Yüksek miktarda atıksu kullanılan proseslere sahip olan endüstriler için önemli bir teknolojidir. Ayrıca kirlilik yükleri yüksek olan tekstil endüstrisi atıksuların arıtılması oldukça problemlidir. Bu sebeple arıtma tesisine giden atıksuyun kirlilik yükünün azaltılması ve bazı kimyasal maddelerin geri kazanılması için membran sistemleri ekonomik bir yöntem olduğu görülmektedir (Süren, 2019).



Şekil 5.2: Membranların çalışma modları (Karaçiray, 2019)

Ayırma mekanizmalarına, kullanım alanlarına ve sürücü kuvvetlerine göre membran teknolojileri sınıflarına ayrılmaktadır; mikrofiltrasyon (MF), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF), ters osmoz (RO) ve elektrodializ (ED)'dir.

Tablo 5.1: Atıksu arıtımında yoğunluk ve gözenek özelliklerine göre membranlar (Stephenson, Judd, Jefferson, Brindle, 2000)

Yoğunluk	Gözenek
Membran prosesleri	
<u>Ters Osmoz (RO), ya da hiperfiltrasyon</u>	<u>Ultrafiltrasyon (UF)</u>
Suda çözünen maddelerin farklı çözünürlükleri ve difüzyon hızları sayesinde (EMBR işlemlerinde kullanıldığı gibi) ayırma	Çözünen moleküllerin hem de askıda kalmış kolloidal partiküllerin tutularak ayrılması
<u>Elektrodiyaliz (ED)</u>	<u>Mikrofiltrasyon (MF)</u>
Çözünen iyonların farklı iyonik boyutu, yükü ve yoğunluğu sayesinde iyon değiştirme zarı kullanılarak elde edilen ayırma	Askıda katı maddelerin boyutlarına göre ayrılması
<u>Nanofiltrasyon (NF)</u>	
Organik çözeltilerin içindeki askıda katı maddelerin ve iyonların ayrılması	
Membran metaryalleri	
Polimerik malzemelerle sınırlıdır	Hem polimerik hem de inorganik malzemeler mevcuttur

Tablo 5.2: Membran proseslerinin özellikleri (Süren, 2019).

Proses	İtici Güç	Süzüntü	Tutulan
Mikrofiltrasyon	Basınç	Su, koloidal	Su, çözünmüş sıvılar
Ultrafiltrasyon	Basınç	Su, Büyük moleküller	Su, küçük moleküller
Nanofiltrasyon	Basınç	Küçük moleküller,	Tek değerlikli
Osmoz	Kimyasal Potansiyel	Çözünen, su	Su
Ters Osmoz	Basınç	Tüm çözünenler, su	Su
Diyaliz	Konsantrasyon Farkı	Su, büyük moleküller	Su, küçük moleküller
Elektrodiyaliz	Voltaj/Akım	Su, iyonik olmayan	Su iyonik çözünenler

5.5.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon, basınç kuvveti altında çalışan ve verimliliği en düşük olan membran teknolojisidir. Mikrofiltrasyon ile çözeltideki mikron ve daha büyük boyutlardaki partiküller ayrıştırılmaktadır. Mikrofiltrasyon membranlarının delik çapı, 0,05 ile 5 µm arasındadır. Membran ortalama olarak 2 bar'a kadar olan basınçlarda çalıştırılarak optimum verim sağlanmaktadır. Mikrofiltrasyonlarda, akım membran yüzeyine paralel olarak uygulanmaktadır. Membrandan geçemeyen konsantre, membran üzerinde birikerek membran yüzeyinde direnç artışı gerçekleşir. Membranda akı değerinde düşüş gözleendiğinde membran temizlenmeli ya da değiştirilmelidir. Arıtma sistemlerinde kimyasal maddelerin oluşturduğu toksik etkilerden dolayı, son zamanlarda kimyasal madde kullanımı azalmakta mikrofiltrasyon uygulamaları artış göstermektedir. Mikrofiltrasyon sistemlerinde herhangi bir kimyasal madde kullanımı olmamaktadır. Mikrofiltrasyonların diğer bir uygulama alanı ise nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarından önce ön arıtma olarak kullanılmaktadır. Ayrıca suların geri kazanılmasında mikrofiltrasyonlar nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarından önce ön arıtma olarak kullanılmaktadır. (Demiral, 2008).

5.5.2 Nanofiltrasyon (NF)

Düşük basınçlı ters osmoz veya membran yumuşatma olarak da adlandırılan nanofiltrasyon, yumuşatma işlemlerinde çok değerlikli iyonların (kalsiyum ve magnezyum) uzaklaştırılması için membran seçiciliği açısından ters osmoz ve ultrafiltrasyon arasında kalır. Daha yakın zamanlarda, organiklerin kontrolü için de nanofiltrasyon kullanılmamıştır. Nanofiltrasyonlarda, tek değerlikli iyonların membran tarafından uzaklaştırması zayıftır. Bu da nanofiltrasyonun ters osmoz ile karşılaştırıldığında çok daha düşük bir ozmotik basınca yol açtığını açıklar. Sonuç olarak, NF'de kullanılan işletme basıncı RO'dan çok daha düşüktür (Mallevalle, Odendaal, Wiesner, 1996).

5.5.3 Ultrafiltrasyon (UF)

Su arıtımında ultrafiltrasyon membranlar, arıtma ve dezenfeksiyon işlemi olarak tanımlanabilir. Ultrafiltrasyon membranları gözeneklidir ve sadece en kaba çözünenlerin değil virüs, bakteri gibi mikroorganizmaların uzaklaştırılmasını sağlar (50 ila 500 kPa) (Mallevalle, Odendaal, Wiesner, 1996).

5.5.4 Ters Osmoz (RO)

Ters osmozda, atıksuyu, partiküllerinden geçirgen membranlar vasıtasıyla ayrılarak yüksek basınçta pompalanır. Besleme atıksuyu, membranları tıkayacak parçacıkları gidermek için ön işlemden geçirilir. Arıtılan suyun kalitesi basınca, beslenen atıksudaki partiküllerin konsantrasyonuna ve membranların partikül geçirgenlik sabitine bağlıdır. (Sonune, Ghate, 2004).

5.5.5 Elektrodializ (ED)

Elektrodializ, iyonların elektriksel bir potansiyelin etkisi altında iyon seçici zarlardan geçirildiği işlemdir. Elektrodializin en önemli büyük ölçekli uygulaması tuzlu sudan içme suyu üretimidir. Daha yakın zamanda gıda işlemeden nitrat çıkarılması ve deniz suyunda tuz üretimi için ilk elektrodializ ünitesi İtalya'da kurulmuştur (Mallevalle, Odendaal, Wiesner, 1996).

6. LİTERATÜR TARAMASI

Gipavas ve diğ. (2017), endüstriyel tekstil atıksuyunu, ileri oksidasyon süreci (AOP: Fenton veya Fotofenton) ile kimyasal bazlı bir teknik (koagülasyon–flokülasyon, K-F) kullanılarak arıtılmıştır. K-F sırasında koagülant olarak $Al_2(SO_4)_3$ kullanılmıştır ve optimum dozu jar testi kullanılarak belirlenmiştir. Organik madde uzaklaştırmayı maksimize eden K-F işletim koşulları belirlenmiştir: pH: 9.96'da 700 mg/L $Al_2(SO_4)_3$. Böylece, K-F bulanıklığın % 98'ini, Kimyasal Oksijen İhtiyacının (KOİ) % 48'ini gidermeyi ve $BOI_5 / KOİ$ oranının 0.137'den 0.212'ye yükselmesini sağlamıştır. Performanslar, bir Box-Behnken deneysel tasarımı ile birleştirilmiş Yanıt Yüzey Metodolojisi ile optimize edilmiştir. Hem Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2) hem de Foto-Fenton ($Fe^{2+} / H_2O_2 / UV$) proseslerinin aşağıdaki optimal koşulları bulunmuştur: Fe^{2+} konsantrasyonu 1 mM, H_2O_2 dozu: 2 mL/L (19.6 mM) ve pH:3. Optimize edilmiş koşullarda, K-F ön işleminin Fenton reaktifi ile kombinasyonu, işlemin 90 dakikası boyunca KOİ'nin % 74'ünün giderilmesini sağlamıştır. Foto-Fenton prosesi ile K-F, aynı zamanda KOİ gideriminin % 87'ye ulaşmasını sağlamıştır. Ayrıca, $BOI_5 / KOİ$ oranı, Fenton ve Foto-Fenton işlemleri kullanılarak sırasıyla 0,212'den 0,68'e ve 0,212'den 0,74'e yükselmiştir. Böylece, fiziko-kimyasal işleme biyolojik olarak parçalanabilirliğin arttığı kanıtlanmıştır.

Cüce, Yakut ve Özak (2018) halı yıkama firmasından elde edilen atıksuyun klasik fenton prosesi ile arıtımı üzerine yapılan bir çalışma yürütmüşlerdir. Araştırmanın genel amacı halı yıkama atık sularında bulunan kalıntı organik kirleticilerin giderilmesi için ileri oksidasyon tekniğinin etkisini değerlendirmektir. Fenton prosesi için uygulanan deneysel aşamalarda, pH, hidrojen peroksit (H_2O_2), demir sülfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ve kinetik çalışmalar uygulanmıştır. Fenton prosesinde demir ve hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonları için pH=3 değerinde optimizasyon gerçekleştirildikten sonra sonuçların doğruluğunu kanıtlamak amacıyla kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri 0.5N, 1N ve 6N konsantrasyonlarında kullanılmıştır. Sonuç olarak, 100 mg/L Fe^{2+} / H_2O_2 oranı, 1/7 olduğu görülmüş olup, KOİ giderim verimi % 80 olduğu tespit edilmiştir. Uygulanan arıtma verimi sayesinde alıcı ortama deşarjı gerçekleştiğinde düşük kirlilik yükü oluşumunu sağlayacaktır.

Junior ve diğ. (2013) tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında koagülasyon ve flokülasyonun etkisi üzerine bir çalışma yürütmüştür. Bu çalışma, kimyasal koagülant alüminyum sülfat ve doğal koagülant Tanin'in koagülasyon, flokülasyon ve sedimentasyon süresinin optimizasyonunu araştırılmıştır. İşlemin ekonomik analizi gerçekleştirilmiş, renk, bulanıklık, KOİ ve metaller, BOİ₅ ve toplam katılar kullanılarak verimlilik analiz edilmiştir. Analiz, farklı karıştırma süreleri ve çökeltme süreleri kullanılarak jar testi gerçekleştirmiştir. Hızlı ve yavaş karıştırmayı sağlamak için gereken süre, incelenen pıhtılaştırıcılar için sırasıyla 2 ve 20 dakika, optimum konsantrasyon Tanin için 400 mg L⁻¹ ve Alüminyum Sülfat için 600 mg L⁻¹ dir. Analiz edilen parametreler için, optimizasyon testine göre, alüminyum sülfat kullanılarak KOİ, renk ve bulanıklık için sırasıyla % 93,12, 99,06 ve % 99,29'dur. Tanin kullanılarak KOİ, renk ve bulanıklık için % 94,81, 99,17 ve % 99,65 giderim yüzdeleri elde edilmiştir.

Öztürk (2019), radikal oluşumuna dayalı bir ileri oksidasyon prosesi olan Peroksimonosülfat (PMS) oksidasyonu kullanılarak tekstil endüstrisi atıksuyundan renk giderimi üzerine bir çalışmıştır. Radikal oluşumunu aktive etmek amacıyla 3-3,5 pH aralığında çalışılmıştır. Fe(II) ve sıcaklık olmak üzere iki katalizörün etkisi incelenmiş ve proses koşulları optimize edilmiştir. Proses koşullarının optimizasyonu için Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Fe(II)'nin kullanıldığı uygulamada en uygun proses koşulları 3Mm PMS, 3mM Fe(II) olduğu görülmüştür. Sürenin etkisi incelendiğinde 30 dakika optimum olarak belirlenmiştir. Renk giderim verimi % 97,03'tür. Sıcaklığın katalizör olarak uygulandığı ikinci uygulamada 3 mM 3 PMS, 80 °C sıcaklık en uygun proses koşulları olarak görülmüş, 30 dk süre ise optimum süre olduğu tespit edilmiştir. Renk giderim verimi %90,50'tir. İki uygulama karşılaştırıldığında Fe(II) katalizörünün sıcaklıktan daha etkili olduğu görülmüştür.

Bougdoor ve diğ. (2020), gerçek bir tekstil atıksuyunun renk giderilmesi ve mineralizasyonu üzerine çalışmışlardır. Bunun için S₂O₈²⁻/ Fe²⁺/UV prosesi uygulanmıştır. Optimum koşullar, S₂O₈²⁻ = 4 mM, Fe²⁺= 0,2 mM, pH = 3 ve Sıcaklık = 23 ± 1,9 C. Elde edilen sonuçlar proses sırasıyla 30 ve 180 dakika sonra renk giderme ve mineralizasyon verimlilikleri %100 ve %87 olduğunu göstermiştir. İleri oksidasyon teknolojileri deneyleri, S₂O₈²⁻/ Fe²⁺/UV'nin gerçek tekstil atık suyu için iyi arıtma sağladığı görülmüştür

Racyte, Rimeika ve Bruning (2009) UV/H₂O₂ ile reaktif boyalarla kirlenen ham tekstil atıksularının renk gideriminde pH'ın etkisini incelemiştir. Tüm deneyler, atık suyun orijinal yüksek pH'ına sahip laboratuvar ölçekli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Renk giderimi 5 saat sürmüştür. Renk giderme işleminde optimum pH'ın 3 olduğu görülmüştür. Daha sonra 2 saatte tam olarak renk giderimi sağlanmış ve KOİ azaltımı % 70 olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen reaksiyon hızı sabitleri: pH 11.4'te, 0.0065 dak⁻¹; pH 7'de, 0,0044 dk⁻¹ ve pH 3, 0,019 dk⁻¹'de. UV / H₂O₂ oksidasyon işlemi için pH'ın önemini kanıtlamıştır. Bu çalışmadan elde edilen ana sonuç: UV / H₂O₂ - AOP reaktif boyama atık suyu ile optimum renk giderimi elde etmek için düşük / asidik bir pH önerilmektedir.

Barredo-Damas ve diğ. (2005) Tekstil atık suyunun fiziksel-kimyasal arıtımı üzerindeki preozonasyon etkisinin incelenmesi üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmada bir boyama, baskı ve terbiye endüstrisinden gelen tekstil atık sularında ozonlamanın koagülasyon- flokülasyon süreci üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu nedenle, bir ozonlama işleminden önce ve sonra atıksu kullanılarak 30-60 dakikalık reaksiyon süreleri ile birkaç jar testi gerçekleştirilmiştir. Kısa süreli preozonasyonun pıhtılaşma sürecini arttırdığı, çökeltme sonrası KOİ ve %95 oranında bulanıklık azalması sağlandığı vurgulanabilir. Daha sonra, su iletkenliğini ve KOİ'yi azaltmak için ozon ve fiziksel-kimyasal aşamalardan sonra NF membranı test edilmiştir. NF deneyleri, 120 cm² etkili alana sahip bir düzlem modül içeren bir laboratuvar tesisinde gerçekleştirilmiştir. Test edilen membranlar Osmonics'ten Desal DK-5 ve Dow Chemical'dan NF-90 dır. Sonuçlar, nanofiltrasyon membranlarının KOİ ve iletkenliğinin NF-90 membran ile sırasıyla 100 mg / L ve 0.5 mS / cm civarında olduğu tespit edilmiştir. Su kalitesi gerekli standartları karşıladığından NF-90 membranları ile tekstil fabrikasında durulama suyu olarak yeniden kullanılabilir. (KOİ <100 mg / L ve İletkenlik <1.0 mS / cm). Nihai sonuç olarak, ozon, fiziksel-kimyasal arıtma ve nanofiltrasyon yoluyla, endüstride yeniden kullanılacak yeterli kalitede su elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür.

Han ve diğ. (2016), tekstil atık suyunun arıtılması ve yeniden kullanılması için ileri ozmoz (FO) sürecinin koagülasyon/ flokülasyon (KF) ile yeni bir kombinasyonunu deneysel olarak bir tasarımı üzerine çalışmışlardır. FO, atıksuyun geri kazanımı için kullanılır ve böylece önemli ölçüde atık boya konsantrasyonun

ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra KF çok daha yüksek verimlilik ve azaltılmış kimyasal dozaj ile FO artımında elde edilen konsantredeki boya için çöktürmek için uygulanmıştır. FO/KF hibrit sistemi , yüksek su akışı ve geri kazanım oranı, yüksek verimlilik ve minimum çevresel etki gibi avantajların olduğu görülmüştür. Laboratuvar yapımı ince film kompozit (TFC) FO membran kullanılarak %99,9'luk verim sağlanmış, $36,0 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ 'lik başlangıç su akışı, 2 M NaCl kullanılmıştır. Atık suyun geri kazanım oranı% 90'a ulaştığında bile J_w $12,0 \text{ L m}^{-2} \text{ sa}^{-1}$ gibi yüksek bir değerde tutulabilmektedir. Membran kirlense bile herhangi bir kimyasal kullanmadan fiziksel yıkama ile ilk değerine döndürüldüğü gözlenmiştir. FO konsantre atıksu akışındaki yüksek boya konsantrasyonu nedeniyle, KF prosesi, 500-1000 ppm'de küçük bir koagülant ve flokülant dozajı ile %95'ten fazla boya giderimi sağlamıştır. Yeni geliştirilen FO/KF hibrit süreci, tekstil atıksularının etkili arıtımı ve yeniden kullanımı için alternatif teknolojilerin yeni keşiflerine yol açabileceği görülmüştür.

Mert ve diğ. (2018) tekstil endüstrisinde bütünleşik membran sistemi ile su geri kazanımı ve hibrit ileri oksidasyon/membran filtrasyonu üzerine çalışmışlardır. Tekstil suyu 3 kademeli membran filtrasyonu ile UH050 membranda 5. Günün sonunda $50 \text{ L/m}^2 \text{ sa}$ süzüntü akısında % 91,6 KOİ, %90,5 TOK, NF270 membran ile 4. Gün sonunda $60 \text{ L/m}^2 \text{ sa}$ 'lik akıda %96,7 KOİ, %95,5 TOK giderimi, son olarak LFC-3 membranla $80 \text{ L/m}^2 \text{ sa}$ süzüntü akısında %98,8 KOİ giderimi ile KOİ değeri 4 mg/L 'ye, % 96,8 TOK giderimi ile TOK değeri 1.7 mg/L 'ye kadar düşürülmüştür. Büyük sistemde UH050/NF270/LFC-3 membran konfigürasyonu ile % 80 oranlarında su geri kazanımı elde edildikten sonra, optimum koşullarda sırasıyla Fenton, foto-Fenton (UVA) ve foto- Fenton (UVC) ile oksidasyon işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen membran konsantrelerinin bütünleşik IOP/batık UF membran ile arıtımında organik madde giderimi ve süzüntü akı değerleri dikkate alındığında, ardaşık işletimli foto-Fenton (UVC-254)/UH50) hibrit prosesinin $9,88 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{TOK}$ ve $7,27 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ oranlarında, $44 \text{ l/m}^2 \text{ sa}$ 'lik süzüntü akısında % 86 KOİ ve %74,2 TOK giderim verimi ile 167 mg/L KOİ ve 104 mg/L TOK çıkış değerlerinin olduğu tespit edilmiştir.

Amin ve diğ. (2008), tekstil atık suyunun ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılması hakkında çalışmışlardır. Çalışmada $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sistemi kullanılmıştır. Deneyde arıtılacak atıksu mavi kükürt boyası kullanılarak elde edilmiştir. Reaksiyon oranını belirleyen farklı parametreler test edilmiştir (UV yoğunluğu $18,36$ ve 54 W ,

başlangıç boya konsantrasyonu 70,80,90,100 ppm, pH 3, çözeltilinin orijinal pH'ı 7.29,10). Renk giderme verimini belirlemek için absorban değeri ölçülmüştür ve renk gidermeye bozunmanın eşlik ettiğinden emin olmak için optimum koşullarda reaksiyonlar için toplam organik karbon ölçülmüştür. İlk olarak H₂O₂/UV işlemi uygulanmadan önce TOK 700 mg/dm³ olarak belirlenmiştir. Ardından H₂O₂/UV sisteminin optimum koşulları altında gerçekleştirildi: H₂O₂ dozu 10 cm³ (ağırlıkça % 3,9), pH 7,29, başlangıç boya konsantrasyonu 70 ppm, UV yoğunluğu 54 W. 5 saat sonra TOK 105 mg / dm³ olarak belirlenmiş, arıtma verimi % 85 olduğu tespit edilmiştir. Renk giderme verimliliğinin % 100'e ulaşmasına rağmen TOK gideriminin bu yüzdeye ulaşamadığı sonucuna varılmıştır. Reaksiyon süresi uzatılarak TOK'nun tamamı giderilebilir.

7. DENİZLİ ORGANİZE SANAYİ BÖLGESİ ATIKSU ARITMA TESİSİ

Arıtma tesisi 28.836 m² tarıma elverişli olmayan arazi üzerine 42.000 m³/gün kapasitede projelendirilmiştir. Arıtma tesisinin kuruluş amacı bölgedeki sanayi kuruluşlarından kaynaklanan evsel ve endüstriyel nitelikli atıksuların arıtılarak, 2872 sayılı Çevre Kanunu'na bağlı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Standartlarında alıcı ortam olan kuru dere yatağına (Sarıçay) deşarj edilmektedir.

Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi, bölgede oluşan evsel ve endüstriyel nitelikli atıksuların arıtılması için seçilen proses düzeni aşağıdaki gibidir:

- Atıksu girişi ve su alma yapısı
- Otomatik temizlemeli kaba ızgara ve debi ölçüm kanalı
- Kum ve yağ tutucu
- Dengeleme havuzu
- Terfi istasyonu
- İnce ızgara
- Kimyasal arıtma ünitesi
- Kimyasal çöktürme havuzu
- Havalandırma havuzu
- Biyolojik çökeltme havuzu
- Arıtılmış deşarj suyu ve deşarj noktası
- Çamur yoğunlaştırma ve susuzlaştırma ünitesi
- Burgu pres

Arıtılan atık su, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 19' a göre alıcı ortama deşarj edilmektedir. Deşarj limit değerleri Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1: SKKY* Tablo 19, Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları
(Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektör Belirlemesi Yapılmayan Diğer Sanayiler)

SIRA NO	PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
1	KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/l)	400	300
2	ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/l)	200	100
3	YAĞ VE GRES	(mg/l)	20	10
4	TOPLAM FLOR	(mg/l)	2	1
5	TOPLAM KROM	(mg/l)	2	1
6	KROM (Cr ⁺⁶)	(mg/l)	0,5	0,5
7	KURŞUN (Pb)	(mg/l)	2	1
8	TOPLAM SİYANÜR (CN ⁻)	(mg/l)	1	0,5
9	KADMİYUM (Cd)	(mg/l)	0,1	---
10	DEMİR (Fe)	(mg/l)	10	---
11	FLORÜR (F ⁻)	(mg/l)	15	---
12	BAKIR (Cu)	(mg/l)	3	---
13	ÇİNKO (Zn)	(mg/l)	5	---
14	CİVA (Hg)	(mg/l)	---	0,05
15	SÜLFAT (SO ₄)	(mg/l)	1500	1500
16	TOPLAM KJELDAHL-AZOTU (*)	(mg/l)	20	15
17	BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	---	10	10
18	pH	---	6 -9	6-9
19	RENK	PtCo	280	260

Aşağıdaki tabloda Organize Sanayi Bölgesi içinde faaliyet gösteren sektörlerin dağılımı gösterilmiştir.

Tablo 7.2: Denizli Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren sektörler

SIRA NO	FAALİYET ALANLARI	ADET
1	Enerji Üretimi	2
2	Tekstil Boya-Terbiye	12
3	Tekstil-Dokuma-Konfeksiyon	74
4	Ayakkabı İmalatı	1
5	Döküm	1
6	Mermer	7
7	Hücre ve Panel Üretimi	1
8	Boya Teli İmalatı	1
9	Temizlik Kâğıtları	1
10	Oto cam İmalatı	1
11	Cam	1
12	Katı Yakıtlı Isı Cihazları İmalatı	1
13	Kimyasal	2
14	Oluklu Mukavva	2
15	İnşaat Tesisatı	1
16	Plastik Ürünlerin İmalatı	2
17	Ferforje	2
18	Demir Çelik Sanayi	2
19	Makine İmalatı	4
20	Tarım Ormancılık Makinalarının İmalatı	1
21	Çivi	1
22	Elektrikli Bisiklet	1

Tablo 7.2 de görüldüğü gibi Denizli Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren firmalar sektörlerine göre sınıflandırılmıştır. Tekstil sektörü ise faaliyet alanının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Tekstil boya-terbiye alanında faaliyet gösteren 12, tekstil-dokuma– konfeksiyon alanında faaliyet gösteren 74 adet firma bulunmaktadır.

8. MATERYAL METOT

8.1 Materyal

8.1.1 Tekstil Fabrikasının Genel Özellikleri

Bu çalışma için Denizli ili sınırı içerisinde faaliyet gösteren tekstil firmasının boyahanesine ait çökeltme havuzunun çıkışından numune alınmıştır. Çalışma yapılan tekstil firması, Türkiye'nin ilk 500 büyük şirketi listesine dahil olup, örme, boya-baskı-bitim işlemleri, serim-kesim fabrikaları ve irtibat ofisleriyle dünya çapında 100.000 m² kapalı alan ve yaklaşık 3000 çalışanlı, en büyük marka ve tedarikçilerden biri olarak faaliyetine devam etmektedir.

Tesis organize sanayi bölgesinde faaliyet göstermektedir. Tesis içinde evsel atıksu hattı ile endüstriyel atıksu hattı birbirinden ayrılmaktadır. Evsel atıksu direk Denizli Organize Sanayi Bölgesi'ne ait kanalizasyon hattına deşarj edilirken, proses sonucu oluşan endüstriyel atıksu (4x11x5) 220 m³ kapasiteye sahip çökeltme havuzundan geçer. Çökeltme havuzu çıkışında kaba ızgara ile atıksuyun içindeki elyaf atıkları tutulur ve oradan Denizli Organize Sanayi Bölgesi'ne ait kanalizasyon sistemine deşarj edilerek Denizli Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisine gönderilir.

8.1.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Atıksuların Karakterizasyonu

Atıksu analizinde kullanılan numuneler, Denizli ili sınırları içinde organize sanayi bölgesinde kurulu bir tekstil firmasının atıksu çıkış kanalından alınmıştır. Numune alımı hidrojen peroksit ve potasyum persülfat için iki defa, anlık numune tekniğe ile alınmıştır. Atıksu numunelerinin karakterizasyonu Tablo 8.2' de verilmiştir.

Tablo 8.2: Deneysel çalışmada kullanılan tekstil atık suyunun 2019 yılında akredite laboratuvar tarafından yapılan atıksu analiz sonucu

Parametre	Değer	Birim
Sıcaklık	20/40	⁰ C
Askıda Katı Madde (AKM)	76,6	mg/l
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	402,6	mg/l
pH	8,5	-
Renk [m^{-1}]	23; 22,5; 29,6	m^{-1}
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅)	141,8	mg/l
Amonyum Nitrojen	1	mg/l
Yağ ve Gres	1,58	mg/l
Toplam Azot	43,4	mg/l
Toplam Fosfor	0,58	mg/l

8.1.3 Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Laboratuvar çalışmasında kullanılan kimyasal çözeltiler hazırlanırken distile su kullanılmıştır. Jar testi, $FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O_2$ ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O - K_2SO_8$ stok çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Atıksu pH ayarlama işlemlerinde NaOH ve H_2SO_4 kimyasal çözeltileri kullanılmıştır. KOİ analizi sırasında sülfirik asit - gümüş sülfat çözeltisi, potasyum dikromat – civa sülfat çözeltisi, demir amonyum sülfat ve ferroin indikatörü kullanılmıştır.

8.1.4 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Laboratuvar çalışmalarında kullanılan cihazların marka ve modeli aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 8.3: Laboratuvar çalışmalarında kullanılan cihazlar

Cihaz Adı	Marka	Model
Santrifüj	Hettich	Universal 320
Termoreaktör	WTW	CR 2200
Spektrofotometre (UV vsisble)	Harch Lange	DR5000
Jar Testi	Velp	JTL6
Isıtcılı Manyetik Karıştırıcı	Velp	F20520162
Spektrofotometre	Merck	Nova 60
pH metre	WTW	pH 720
Titratör (Pistonlu Büret)	Titronic Basic	-
Hassas Terazi (220 gr)	Precisa	XB 220 A
Distile Su Cihazı	Şimşek	SS 200

8.1.5 Deneysel Çalışmalar ve Çalışma Düzenekleri

8.1.6 Jar Testi

Kimyasal koagülasyon-flokülasyon prosesi için jar testi uygulanmıştır. 500 ml'lik numuneler beherlere konulmuştur. Her numune kabına optimum koagülant dozunun belirlenmesi için farklı dozlarda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile %35'lik H_2O_2 çözeltisi ilave edilip pH' ı 3-3,5 aralığına indirmek için 1N H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. pH'ları ayarlanan numuneler jar düzeneğine yerleştirilip; 1dk, 150 rpm ile hızlı karıştırma; 59 dk, 25 rpm'de yavaş karıştırma yapılmıştır.

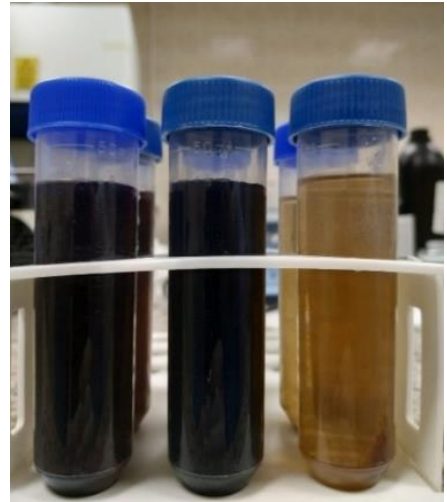


Şekil 8.1: Jar testi düzeneği

Çökeltme sonrası her numune pH 7-7,5 aralığına getirmek için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Numuneler santrifüj tüplerine alınarak 3500 rpm' de 10 dk çalıştırılarak çökelmeye bırakılmıştır



Şekil 8.2: Santrifüj cihazı



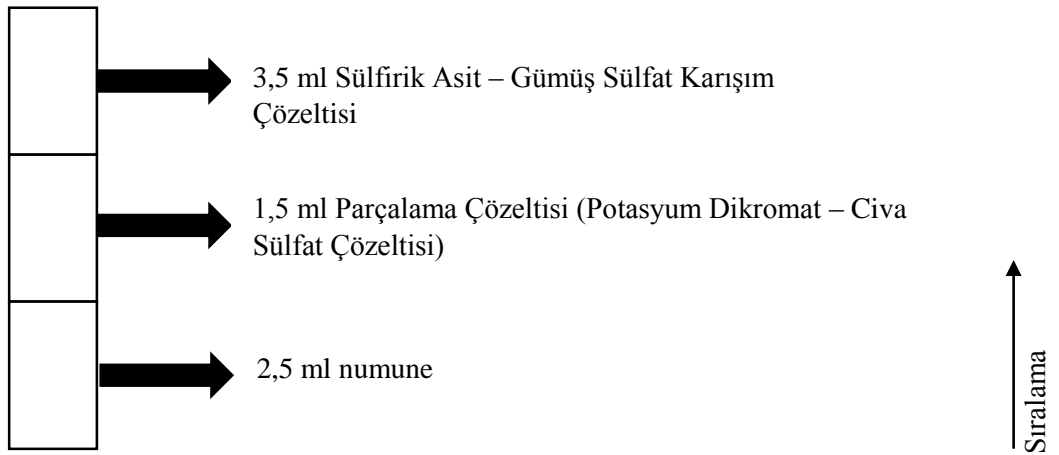
Şekil 8.3: Santrifüj işlemi sonrası

8.1.7 Renk Analizi

Renk ölçümünde 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Numunelerin renk ölçümü yapılmadan önce saf su ile okutularak sıfırlama yapılmıştır. Deney çalışmalarında kullanılan ham atıksu okutularak baskın dalga boyu belirlenmiştir. Okutma sonucunda ham atıksuyun 0,278 abs 384 nm peak değerinde olduğu görülmüştür. Jar testi sonrasında santrifüj işlemi uygulanan numunelerin renk analizi için spektrofotometreye 384 nm dalga boyu girilerek ölçüm yapılmıştır. KOİ analizi sonrası numunelerin absorbans değerlerini ölçmek için spektrofotometreye 600 nm dalga boyu girilerek ölçüm gerçekleştirilmiştir.

8.1.8 KOİ Analizi

Santrifüj işlemi tamamlanan numuneler, termoreaktör tüplerine sırasıyla 2,5 ml numune üzerine 1,5 ml parçalama çözeltisi ve 3,5 ml H₂SO₄ çözeltisi ilave edilmektedir (Standart Metot, 1989, 5220 D.). Tüplerin ağızları kapatılarak, termoreaktör 148 C⁰'de 2 saat ısınmaya bırakılır. 2 saat sonunda hazır numuneler yaklaşık 20 dakika bekletilip tüpler oda sıcaklığına getirildikten sonra 600 nm dalga boyunda spektrofotometrede absorbansları okunur. Elde edilen sonuçlar ile kalibrasyon eğrisi elde edilir. Elde edilen kalibrasyon eğrileri ile KOİ konsantrasyonu bilinmeyen numunedeki KOİ konsantrasyonları elde edilir.



8.1.9 Yanıt Yüzey Metodu

Yanıt Yüzey Yöntem (YYM) süreçlerinin geliştirilmesi, iyileştirilmesi için kullanılan istatistiksel ve matematiksel tekniğe denir. Bu yöntem, mevcut ürünlerin iyileştirilmesinin yanı sıra yeni ürünlerin tasarımında, geliştirilmesinde ve formülasyonunda önemli uygulamalara sahiptir (Akay, 2013)

Khuri ve Cornell (1996)'a göre Yanıt Yüzey Metodu iki amaçla oluşturulmuştur:

1. Bir veya daha fazla ölçülebilir yanıt değişkeninin değerleri ile yanıtı etkilediği varsayılan bir grup deneysel faktörlerin arasındaki ilişkiyi belirlemek ve ölçmek için
2. En iyi yanıt değerini veya en iyi değerlerini üreten deneysel faktörlerin ayarlarının bulunmasıdır.

Değişkenlerin taranması, çok sayıda değişken, incelenen sistemin yanıtını etkileyebilir ve her birinden küçük katkıları belirlemek ve kontrol etmek pratik olarak imkânsızdır. Bu nedenle, büyük etkileri olan bu değişkenlerin seçilmesi gereklidir. Çeşitli deneysel değişkenlerden hangisinin ve bunların etkileşimlerinin daha önemli etkiler sunduğunu belirlemek için tarama tasarımları yapılmalıdır. Bu amaç için tam veya kesirli iki aşamalı faktöriyel tasarımlar kullanılabilir (Bezerra diğ., 2008)

Deney tasarımı seçimi, YYM'da kullanılacak en basit model doğrusal bir fonksiyona dayanmaktadır. Uygulanması için, elde edilen yanıtların aşağıdaki denkleme tam olarak uyması gerekir (Bezerra diğ., 2008).

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon, \quad (1)$$

Burada k değişken sayısıdır, β_0 sabit terimdir, β_i doğrusal parametrelerin katsayılarını temsil eder, x_i değişkenleri temsil eder ve ε deneylerle ilişkili kalıntıdır. Bu nedenle yanıtlar herhangi bir eğrilik göstermemelidir. Eğriliği değerlendirmek için ikinci dereceden bir model kullanılmalıdır. Birinci dereceden etkilerin tahmininde iki seviyeli faktöriyel tasarımlar kullanılır, ancak ikinci dereceden etkiler gibi etkiler önemli olduğunda başarısız olurlar. Bu nedenle, iki seviyeli faktöriyel tasarımlarda

merkezi bir nokta eğriliği değerlendirmek için kullanılabilir. Polinom modelinin bir sonraki seviyesi, farklı deneysel değişkenler arasındaki etkileşimi tanımlayan ek terimler içermelidir. Bu şekilde, ikinci dereceden bir etkileşim için model aşağıdaki gibidir (Bezerra diğ., 2008):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

β_{ij} , etkileşim parametrelerinin katsayılarını temsil eder. Kritik bir nokta (maksimum, minimum) belirlemek için, polinom fonksiyonunun aşağıda sunulan denkleme göre ikinci dereceden terimler içermesi gerekir (Bezerra diğ., 2008):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

β_{ij} ikinci dereceden parametrenin katsayılarını temsil eder.

Denklemdaki parametreleri tahmin etmek için (3), deneysel tasarım, incelenen tüm değişkenlerin en az üç faktör seviyesinde sağlamalıdır. Böylelikle iki modellemede, simetrik yanıt yüzey tasarımları mevcuttur. Daha bilinen ikinci derece simetrik tasarımlar arasında üç seviyeli faktöriyel tasarım, Box-Behnken tasarımı, merkezi kompozit tasarım ve Doehlert tasarımı bulunmaktadır. Bu simetrik tasarımlar, deneysel noktaların seçimi, değişkenler için seviye sayısı ve çalıştırma ve blok sayısı bakımından birbirinden farklıdır (Bezerra diğ., 2008).

Değişkenin seviyelerinin kodlanması, incelenen her gerçek değer, deneysel uzaydaki lokalizasyonu orantılı olması gereken boyutsuz değerlere sahip bir ölçek içinde koordinatlara dönüştürülmesinden oluşur. Belirli bir deneysel tasarıma göre gerçek bir değeri (z_i) kodlanmış bir değere (x_i) dönüştürmek için aşağıdaki denklem uygulanabilir (Bezerra diğ., 2008):

$$x_i = \left(\frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \right) \beta_d \quad (4)$$

burada Δz_i , merkezi noktadaki gerçek değer ile bir değişkenin üst veya alt seviyesindeki gerçek değer arasındaki mesafedir, B_d her değişken için matristeki en büyük kodlanmış sınır değeridir ve z^0 merkez noktadır (Bezerra diğ., 2008).

Seçilen bir tasarımın her deneysel noktası ile ilgili verileri elde ettikten sonra, çalışılan değerlerin düzeylerine göre cevabın davranışını açıklamak için matematiksel denklemi uyarlamak gerekir. Diğer bir deyişle, Denklem (1)-(3) 'ün b parametrelerinin tahminleri olmalıdır. Bu nedenle matris gösteriminde denklem (1)-(3) şu şekilde temsil edilebilir (Bezerra diğ., 2008):

$$y_{m \times 1} = X_{m \times n} b_{n \times 1} + e_{m \times 1}, \quad (5)$$

burada y yanıt vektörü, X seçilen deneysel tasarımın matrisidir, b modelin parametreleri tarafından oluşturulan vektördür, e kalıntıdır ve m ve n sırasıyla matrislerden satır ve sütun sayılarını temsil eder (Bezerra diğ., 2008).

Denklem (5), en küçük kareler yöntemi (MLS) [6] adı verilen istatistiksel bir yaklaşım kullanılarak çözülür. MLS, matematiksel bir modeli mümkün olan en düşük artığı üreten bir dizi deneysel veriye uydurmak için kullanılan çoklu regresyon tekniğidir. Denklem (5) 'in matematiksel dönüşümlerinden sonra, parametreleri içeren bir vektör b aşağıdaki denklemle elde edilebilir (Bezerra diğ., 2008):

$$b_{n \times 1} = (X_{n \times m}^T X_{m \times n})^{-1} (X_{n \times m}^T y_{m \times 1}) \quad (6)$$

Denklem (6), deneysel alanda yanıtın davranışını tanımlayan yanıt yüzeyinin yapımında kullanılır. Denklem (6) 'nın en büyük avantajı, b katsayılarını belirlemesini sağlar.

Hataların sıfır ortalamaya ve ortak bilinmeyen varyansa sahip rastgele bir dağılım profili sunduğu ve bu hataların birbirinden bağımsız olduğu varsayılır. Bu şekilde, vektör b 'nin her bir bileşenine yönelik varyans tahmini, genellikle Denklem 4'e göre merkezi noktanın otantik tekrarları ile elde edilir. (7) (Bezerra diğ., 2008):

$$\hat{V}(b)_{n \times n} = (X_{n \times m}^T X_{m \times n})^{-1} s^2 \quad (7)$$

Böylelikle, $\hat{V}(b)$ 'nin her bir bileşeni için karekök çıkarmak, yanıt yüzeyinin denklemini oluşturan b katsayıları için standart hataların elde edilmesini sağlamaktadır (Bezerra diğ., 2008).

Yapılan tez çalışmasında tekstil endüstrisi atıksularının sülfat radikali kullanılarak ileri kimyasal arıtımı hedeflenmiştir. Yapılacak deneysel çalışmada kullanılan hem (H_2O_2/Fe^{+2}) hem de ($K_2S_2O_8/Fe^{+2}$) kimyasal miktarlarını optimize etmek için Stat-Ease uygulamasıyla Yanıt Yüzey Metodunun (YYM) kompozit tasarımı uygulanmıştır. Değişken birleşiklerin değerlendirilmesi varyans analizi (ANOVA) ile yapılmaktadır. Modelde, R^2 ifadesi istatistiksel olarak anlamlılığı göstermektedir. Fit modelinin kalitesini belirlemek için F testi uygulanmıştır. Yanıt yüzey metodunun modeli ile gerçek verileri karşılaştırmak amacıyla hem (H_2O_2/Fe^{+2}) hem de ($K_2S_2O_8/Fe^{+2}$) için on üçer adet deney noktasıyla çalışılmıştır. Yanıt Yüzey Metodu'na göre belirlenen deney noktaları aşağıdaki tablo 8.4 ve tablo 8.5.de ki gibidir.

Tablo 8.4: Yanıt yüzey metodunda H_2O_2/Fe^{+2} için belirlenen deney koşulları

Deney No	A: H_2O_2 mM	B: Fe mM
1	27,50	1,00
2	11,59	1,59
3	27,50	3,00
4	43,41	1,59
5	27,50	3,00
6	5,00	3,00
7	27,50	5,00
8	50,00	3,00
9	27,50	3,00
10	27,50	3,00
11	27,50	3,00
12	11,59	4,41
13	43,41	4,41

Tablo 8.5: Yanıt yüzey metodunda $K_2S_2O_8/Fe^{+2}$ için belirlenen deney koşulları

Deney No	A: $K_2S_2O_8$ mM	B: Fe mM
1	10,00	3,00
2	6,46	1,59
3	10,00	3,00
4	6,46	4,41
5	10,00	3,00
6	5,00	3,00
7	10,00	3,00
8	10,00	1,00
9	13,54	4,41
10	13,54	1,59
11	10,00	3,00
12	15,00	3,00
13	10,00	5,00

9. BULGULAR VE TARTIŞMA

9.1 Fenton Prosesi Kullanımının KOİ ve Renk Giderimine Etkisi

Hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanımının tekstil atıksuyunun artımı üzerine etkisini belirlemek için Kimyasal Oksijen İhtiyacı KOİ % verimi ve Renk % verimi dikkate alınmıştır. KOİ ve renk değerlerinin yüksek olması atıksuyun arıtılma veriminin yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla verim olarak KOİ ve renk parametreleri dikkate alınmıştır.

Tablo 9.1: Fenton prosesi kullanılarak yürütülen çalışmada KOİ için yanıt yüzey modeli tablosu (ANOVA)

Kaynak	Karelerin Ortalaması	F - Değeri	P - Değeri
Model	528,83	25,13	0,0002
A-H ₂ O ₂	1293,45	61,46	0,0001
B-Fe	465,98	22,14	0,0022
Kalan	21,03		
R ²	0,9472		
Düzeltilmiş R ²	0,9095		
Yeterli Hassasiyet	16,6294		

Tablo 9.1’ de P < 0,001 olduğundan model ve parametrelerin anlamlı olduğu görülmektedir. R² katsayısının % 94,72 olması elde edilen modelin deneysel verilere yeterli bir şekilde uyarlandığını göstermektedir.

Yanıt Yüzey Metodu ile A ve B değişkenleri kullanılarak model oluşturulmuştur. Elde edilen model aşağıdaki gibidir.

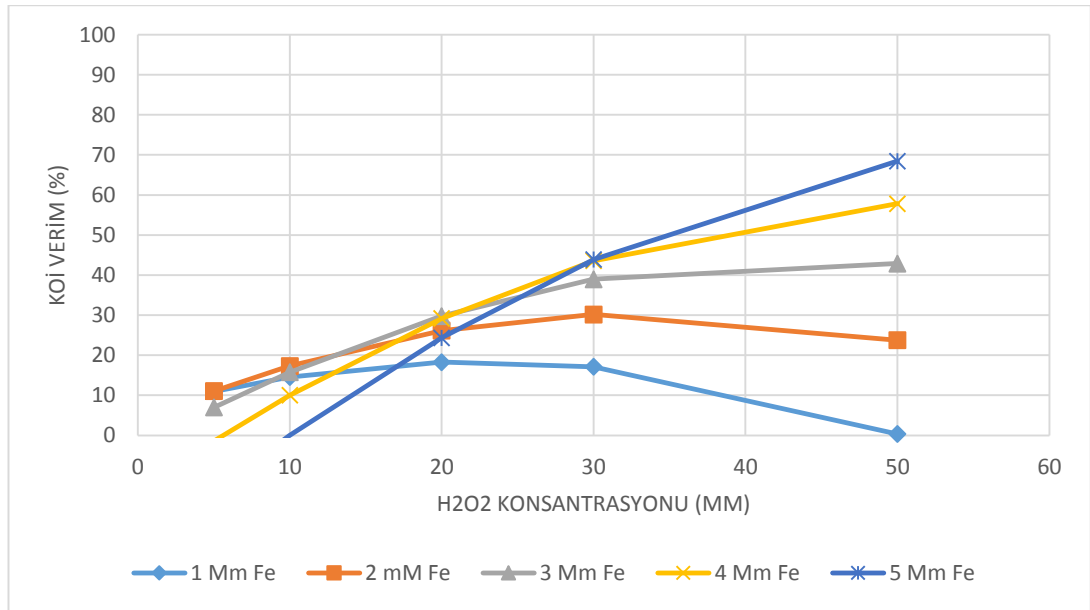
$$KOI = 4,279791 + (0,575075 * A) + (3,919769*B) + (0,517 *A * B) - (0,02413 * A^2) - (2,12344 * B^2)$$

Elde edilen model ile hesaplanan değerler (beklenen değerler) ile deneyler sonucunda elde edilen değerler (gözlenen değerler) Tablo 9.2. de verilmiştir.

Tablo 9.2: Fenton prosesi kullanılarak yürütülen çalışmalarda elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen KOİ verimlilikleri (%) – Fenton

Deney No	Gözlenen Değerler	Beklenen Değerler
1	24,72	18,70
2	14,20	17,45
3	37,15	37,15
4	13,48	16,35
5	37,15	37,15
6	6,54	2,67
7	35,84	39,30
8	46,58	35,89
9	37,15	37,15
10	37,15	37,15
11	37,15	37,15
12	13,60	7,3
13	59,41	55,46

Beklenen ve gözlenen KOİ verim değerleri arasındaki farkın çok düşük olduğu görülmektedir. Deney sonuçlarının model verileri ile uyumlu olduğunu ve modelin kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 9.1: KOİ veriminin Fe fonksiyonu olarak artan H₂O₂ in artan konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 9.1'de Fe konsantrasyonunun artışı ve farklı H₂O₂ konsantrasyonları kullanıldığında elde edilen KOİ verimlerini göstermektedir. Fe ve H₂O₂ konsantrasyonlarının artışı KOİ verimini arttırmaktadır. En yüksek KOİ verimi 5 mM Fe ve 50 mM H₂O₂ konsantrasyonu uygulandığında % 68,47 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değer fenton prosesinin KOİ giderimi açısından verimli olmadığını göstermektedir. Blanco, Torrades, Varga ve Montano (2012), tarafından yapılan araştırmada elde edilen KOİ giderim veriminin benzer nitelikte olduğu görülmektedir.

Tablo 9.3: Fenton prosesi kullanılarak yürütülen çalışmada renk için yanıt yüzey modeli tablosu (ANOVA)

Kaynak	Karelerin Ortalaması	F - Değeri	P - Değeri
Model	706,28	87,28	0,0001
A-H₂O₂	396,76	49,03	0,0002
B-Fe	1177,57	145,52	0,0001
Kalan	8,09		
R²	0,9842		
Düzeltilmiş R²	0,9729		
Yeterli Hassasiyet	27,664		

Tablo 9.3' te P < 0,001 olduğundan model ve parametrelerin anlamlı olduğu görülmektedir. R² katsayısının % 98,42 olması elde edilen modelin deneysel verilere yeterli bir şekilde uyarlandığını göstermektedir.

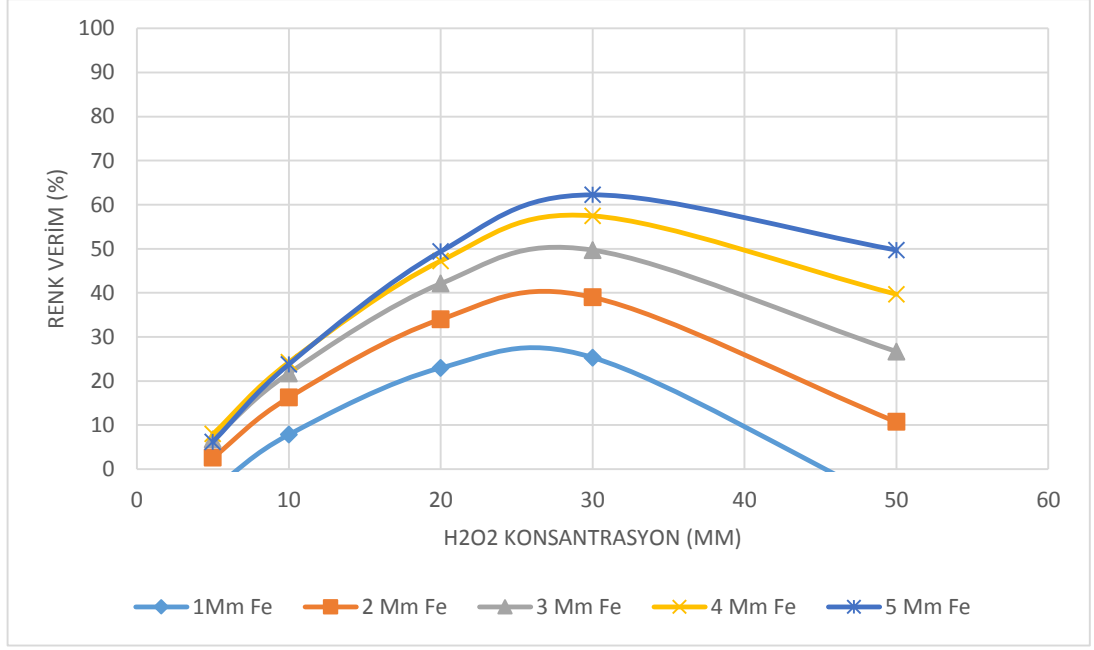
Yanıt Yüzey Metodu ile A ve B değişkenleri kullanılarak model oluşturulmuştur. Elde edilen model aşağıdaki gibidir.

$$\text{Renk} = - 28,81690 + (3,16241 * A) + (10,26609 * B) + (0,26244 * A * B) - (0,063765 * A^2) - (1,48406 * B^2)$$

Tablo 9.4: Fenton prosesi kullanılarak yürütülen çalışmalarda elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen renk verimlilikleri (%) - Fenton

Deney No	Gözlenen Değerler	Beklenen Değerler
1	27,98	25,92
2	15,65	16,67
3	49,02	49,02
4	17,74	18,98
5	49,02	49,02
6	5,39	6,77
7	55,67	60,24
8	25,57	26,69
9	49,02	49,02
10	49,02	49,02
11	49,02	49,02
12	32,79	29,09
13	58,5	54,95

Beklenen ve gözlenen renk verimlilik değerleri arasındaki farkın çok düşük olduğu görülmektedir. Deney sonuçlarının model verileri ile uyumlu olduğunu göstermekte, modelin kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 9.2. : Renk veriminin Fe fonksiyonu olarak artan H₂O₂ in artan konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 9.2’de Fe konsantrasyonunun artışı ve farklı H₂O₂ konsantrasyonları kullanıldığında elde edilen renk verimlerini göstermektedir. Fe ve H₂O₂ konsantrasyonlarının artışı renk verimini arttırdığı görülmektedir. En yüksek renk verimi 5 mM Fe ve 30 mM H₂O₂ konsantrasyonu uygulandığında % 62,26 olarak hesaplanmıştır. 30 mM H₂O₂ konsantrasyonundan fazlası girişim yapmasına yol açarak renk giderimini olumsuz etkilediği gözlenmektedir. Elde edilen bu değer fenton prosesinin renk giderimi için etkili bir yöntem olmadığını göstermektedir. Koparal (2018) ‘ de yaptığı çalışmada renk ve KOİ giderim verim aralığı elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

9.2 Persülfat Kullanımının KOİ ve Renk Giderimine Etkisi

Persülfat K₂S₂O₈ kullanımının tekstil atıksuyunun artımı üzerine etkisini belirlemek için Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) % verim ve Renk % verim dikkate alınmıştır. KOİ ve renk değerlerinin yüksek olması atıksuyun arıtılma veriminin yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla verim olarak KOİ ve renk parametreleri dikkate alınmıştır.

Tablo 9.5: Persülfat kullanılarak yürütülen deneylerde KOİ için yanıt yüzey modeli tablosu (ANOVA)

Kaynak	Karelerin Ortalaması	F - Değeri	P - Değeri
Model	1792,06	142,63	0,0001
A-K₂S₂O₈	4189,94	333,47	0,0001
B-Fe	2204,98	175,49	0,0001
Kalan	12,56		
R²	0,9903		
Düzeltilmiş R²	0,9309		
Yeterli Hassasiyet	32,795		

Tablo 9.5' te $P < 0,001$ olduğundan model ve parametrelerin anlamlı olduğu görülmektedir. R^2 katsayısının % 99,03 olması elde edilen modelin deneysel verilere yeterli bir şekilde uyarlandığını göstermektedir

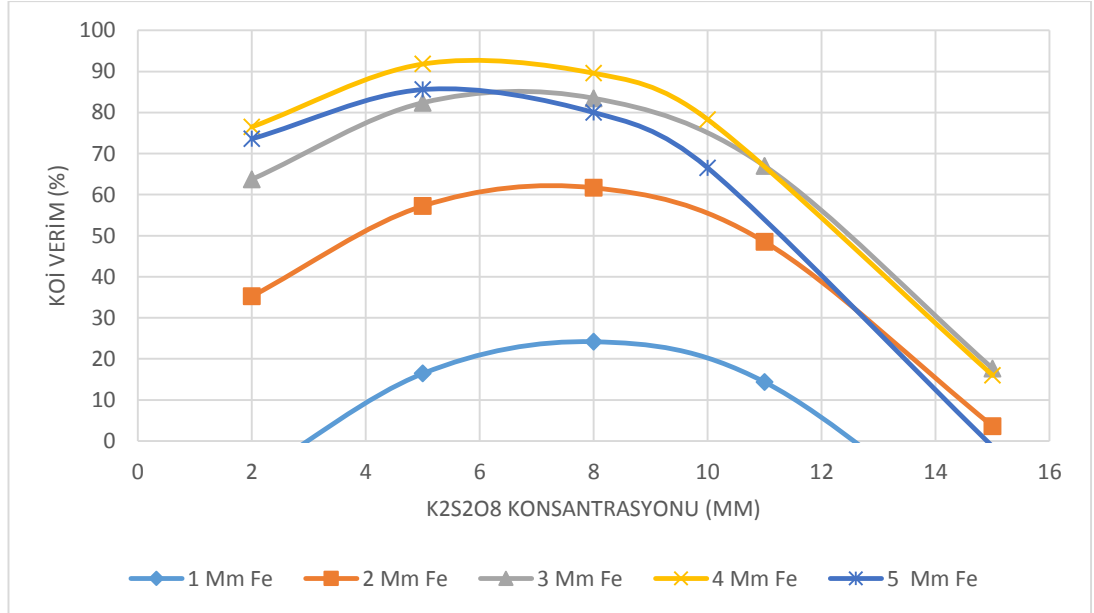
Yanıt Yüzey Metodu ile A ve B değişkenleri kullanılarak model oluşturulmuştur. Elde edilen model aşağıdaki gibidir.

$$KOİ = - 97,61255 + (16,38052 * A) + (69,91056 * B) - (1,11050 * A * B) - (0,97610 * A^2) - (7,84437 * B^2)$$

Tablo 9.6: Persülfat kullanılarak yürütülen deneylerde elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen KOİ verimlilikleri (%) - Persülfat

Deney No	Gözlenen Değerler	Beklenen Değerler
1	74,4	74,4
2	45,81	47,39
3	74,4	74,4
4	90,93	91,58
5	74,4	74,4
6	82,66	82,36
7	74,4	74,4
8	22,9	19,54
9	30,54	34,66
10	7,63	12,64
11	74,4	74,4
12	22,9	17,63
13	68,71	66,50

Tablo 9.6.'da görüldüğü gibi beklenen ve gözlenen KOİ verim değerleri arasındaki farkın çok düşük olduğu görülmektedir. Deney sonuçlarının model verileri ile uyumlu olduğunu göstermekte, modelin kullanılabilirliğini sağlamaktadır.



Şekil 9.3: KOİ veriminin Fe fonksiyonu olarak artan K₂S₂O₈ in artan konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 9.3' de Fe konsantrasyonunun artışı ve farklı K₂S₂O₈ konsantrasyonları kullanıldığında elde edilen KOİ verimlerini göstermektedir. Fe ve K₂S₂O₈ konsantrasyonlarının artışı KOİ verimini arttırmaktadır. En yüksek KOİ verimi 4 mM Fe ve 5 mM K₂S₂O₈ konsantrasyonu uygulandığında %91,80 olarak hesaplanmıştır. KOİ veriminin en yüksek olduğu konsantrasyonlardan fazla artış sağlandığında verimin düşüşe geçtiği görülmektedir. Sonuçlar persülfat kullanımının KOİ gideriminde etkili olduğunu göstermiştir. Bougdour, Tiskatine, Bakas ve Assabbane (2020)'de yaptığı çalışma sonucunda elde edilen KOİ giderim verimi ile benzerlik göstermektedir.

Tablo 9.7: Persülfat kullanılarak yürütülen deneylerde renk için yanıt yüzey modeli tablosu (ANOVA)

Kaynak	Karelerin Ortalaması	F - Değeri	P - Değeri
Model	80,89	22,72	0,0003
A-K₂S₂O₈	329,90	92,67	0,0001
B-Fe	29,18	8,20	0,0242
Kalan	3,56		
R²	0,9420		
Düzeltilmiş R²	0,9005		
Yeterli Hassasiyet	15,197		

Tablo 9.7' te P < 0,001 olduğundan model ve parametrelerin anlamlı olduğu görülmektedir. R² katsayısının % 94,2 olması elde edilen modelin deneysel verilere yeterli bir şekilde uyarlandığını göstermektedir

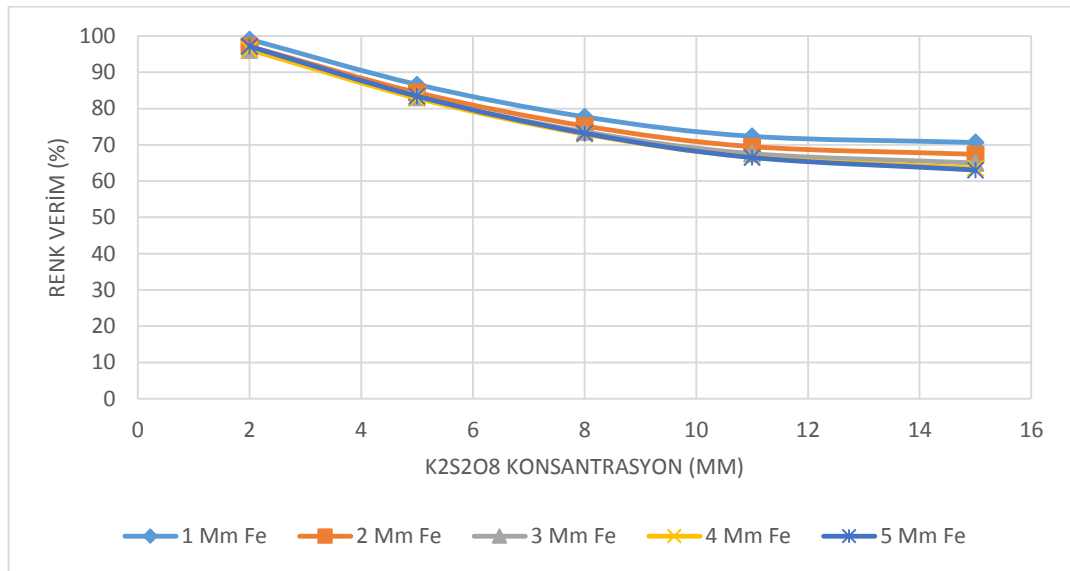
Yanıt Yüzey Metodu ile A ve B değişkenleri kullanılarak model oluşturulmuştur. Elde edilen model aşağıdaki gibidir.

$$\text{Renk} = 111,82983 - (5,39651 * A) - (3,202947 * B) - (0,11 * A * B) + (0,19551 * A^2) + (0,46319 * B^2)$$

Tablo 9.8: Persülfat kullanılarak yürütülen deneyler sonucunda elde edilen ve yanıt yüzey metodunun modelinden beklenen renk verimlilikleri (%) - Persülfat

Deney No	Gözlenen Değerler	Beklenen Değerler
1	69,2	69,19
2	80	80,35
3	69,18	69,19
4	80,2	77,64
5	69,2	69,19
6	82	83,16
7	69,2	69,19
8	74,83	73,74
9	66	63,68
10	68	68,59
11	69,2	69,19
12	64,2	65,00
13	66,50	68,34

Tablo 9.8.'de görüldüğü gibi beklenen ve gözlenen renk verimlilik değerleri arasındaki farkın çok düşük olduğu görülmektedir. Deney sonuçlarının model verileri ile uyumlu olduğunu göstermekte, modelin kullanılabilirliğini sağlamaktadır.



Şekil 9.4: Renk veriminin Fe fonksiyonu olarak artan $K_2S_2O_8$ in artan konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 9.4'te Fe konsantrasyonunun artışı ve farklı $K_2S_2O_8$ konsantrasyonları kullanıldığında elde edilen KOİ verimlerini göstermektedir. Fe konsantrasyonu arttığında ve $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu minimum tutulduğunda renk giderim veriminin yükseldiği görülmektedir. En yüksek KOİ verimi 5 mM Fe ve 2 mM $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu uygulandığında % 97,15 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar persülfat kullanımının renk gideriminde etkili olduğunu göstermiştir. Bayraktar (2012), tarafından yapılan araştırmada çıkan sonuçlarda renk giderim veriminin benzer nitelikte olduğu görülmektedir.

10. EKONOMİK ANALİZ

Hidrojen peroksit ve potasyum persülfatın en yüksek KOİ verimliliklerinin sağlandığı konsantrasyonlar göz önüne alınarak maliyetleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 10.1: Hidrojen peroksit, potasyum persülfat ve demir'in maliyetleri

Kimyasal Çözeltileri	Fiyat	En Yüksek Giderim Kons.	Denizli Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Debisi	Maliyet
Hidrojen Peroksit	39,00 TL/l	50 mM (8,5 ml)	42.000 m ³ /gün	127,5 TL/m ³
Demir II Sülfat	25,00 TL/kg	5 mM (50 ml)	42.000 m ³ /gün	27 TL/m ³
			Toplam	154,5 TL/m ³
Potasyum Persülfat	80,00 TL/kg	5 mM (0,1395 ml)	42.000 m ³ /gün	67,16 TL/m ³
Demir II Sülfat	25,00 TL/kg	4 mM (8 ml)	42.000 m ³ /gün	21,6 TL/m ³
			Toplam	88,76 TL/m ³

1 TL= 0,12 USD

DeneySEL çalışmalarında elde edilen en yüksek konsantrasyon giderimini sağlayan miktarlar göz önüne alınarak elde edilen maliyetler yukarıda Tablo 10.1'de görüldüğü gibidir. Elde edilen sonuçlar maliyet açısından potasyum persülfatın daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

11. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yürütülen tez kapsamında biyolojik olarak zor ayrışan ve biyolojik arıtmayı olumsuz etkileyen tekstil endüstrisi atıksularının sülfat radikali kullanılarak ileri kimyasal arıtım yöntemiyle deneysel çalışma yürütülmüştür. Deneysel çalışmada H_2O_2/Fe ve $K_2S_2O_8/Fe$ kullanılarak KOİ ve renk giderme verimlilikleri, işletme koşulları ve maliyet açısından karşılaştırılarak en uygun yöntem belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 11.1’de özetlenmiştir.

Tablo 11.1: H_2O_2/Fe ve $K_2S_2O_8/Fe$ KOİ ve renk giderim verimlilikleri sonuçları

H_2O_2/Fe		Verim	Konsantrasyon aralıkları
En yüksek KOİ giderim konsantrasyonu	50 Mm H_2O_2 ve 5 Mm Fe	% 68,47	H ₂ O ₂ için 5-50 mM, Fe için 1-5 mM
En yüksek renk giderim konsantrasyonu	30 Mm H_2O_2 ve 5 Mm Fe	% 62,26	
$K_2S_2O_8/Fe$		Verim	Konsantrasyon aralıkları
En yüksek KOİ giderim konsantrasyonu	5 Mm $K_2S_2O_8$ ve 4 Mm Fe	% 91,80	K ₂ S ₂ O ₈ için 2-15 mM, Fe için 1-5 mM
En yüksek renk giderim konsantrasyonu	2 Mm $K_2S_2O_8$ ve 5 Mm	% 97,15	

Yüzey Yanıt Metodunun verdiği hidrojen peroksit için 5-50 mM, demir için 1-5 mM konsantrasyon aralıklarında çalışılmıştır. En yüksek KOİ verimi için 50 mM H_2O_2 ve 5 mM Fe konsantrasyonu uygulandığında % 68,47 olarak hesaplanmıştır. En yüksek renk verimi 30 mM H_2O_2 ve 5 mM Fe konsantrasyonu uygulandığında % 62,26 olarak hesaplanmıştır.

Yüzey Yanıt Metodunun verdiği potasyum persülfat için 2-15 mM, demir için 1-5 mM konsantrasyon aralıklarında çalışılmıştır. En yüksek KOİ verimi 5 Mm $K_2S_2O_8$ ve 4 mM Fe konsantrasyonu uygulandığında % 91,80 olarak hesaplanmıştır. En yüksek renk verimi 2 mM $K_2S_2O_8$ ve 5 mM Fe konsantrasyonu uygulandığında % 97,15 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen KOİ ve renk giderim verimleri incelendiğinde sırasıyla % 91,8 ve % 97,15 ile potasyum persülfatın, hidrojen peroksite göre daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir. Her iki kimyasal maliyet açısından karşılaştırıldığında potasyum persülfatın daha avantajlı olduğu görülmektedir.

12. KAYNAKLAR

Açıköz, Ç., “Tekstil Atıksularından Farklı Özellikteki Boyar Maddelerin Membran Biyoreaktör (MBR) Sisteminde Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Anabilim Dalı (2019).

Akay, U., (2013) “ Tekstil Endüstrisindeki Atıksulardan Renk ve KOİ Gideriminin Yanıt Yüzey Yöntemi ile Eniyilenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, (2013).

Amin, H., Amer, A., El Feck, A. and Ibrahim, I., “Treatment of Textile Waste Water Using H₂O₂/UV System”, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 42,17-28, (2008).

Arık, P., *Pamuklu Tekstil Endüstrisinde Uygun Atıksu Arıtma Teknolojisi Seçimi*, (2012)

Aslam, M.M., et al, “Textile Wastewater Characterization and Reduction of Its COD & BOD By Oxidation”, Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, 3(6), 804-811, (2004).

Aygün, A., “Tekstil Endüstrisi Reaktif ve Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesi ile Arıtımı: Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu”, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Denizli, (2012).

Babu, B.R., Parande, A.K., Raghu,S. And Kumar, T.P., “An Overview of Wastes Produced During Cotton Textile Processing and Effluent Treatment Methods”, Journal of Cotton Science, 11(3), 110-122, (2007).

Bahadır, E.B., “Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularda Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, (2012).

Bayraktar, İ., “Tekstil Boya Banyosu Atıksularının Ozon, Persülfat ve Peroksimonosülfat Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, (2012).

Barredo-Damas, S., Iborra-Clar, M.I., Bes-Pia, A., Alcaina- Miranda, M.I., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A. “ Study of Preozonation Influence on the Physical-chemical treatment of textile wastewater”, *Desalination*, 182, 267-274, (2005).

Benkhaya, S., El Harfi, S., El Harfi, A., “Classifications, Properties and Applications of Textile Dyes: A Review”, *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 311-320, (2017)

Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, M.A. and Escaleira, L.A., “ Response Surface Metahodology (RSM) As A Tool For Optimization İn Analytical Chemistry”, *Talanta*, 76, 965-977, (2008).

Birgöl, A., “Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, (2006).

Bougdoor, N., Tiskatine, R., Bakas, I., Assabane, A., “Photocatalytic Degradation of Industrial Textile Wastewater Using $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ ”, *Materials Today*, 22, 69-72, (2020).

Blanco, J., Toraades, F., Varga, M., Gracia-Montano, J., “Fenton and Biological-Fenton Coupled Processes for Textile Wastewater Treatment and Reuse”, *Desalination*, 286, 394-399, (2012).

Büyükkamacı, N., Baycan, N., *Endüstriyel Atıksuların Yönetimi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, No: 341, (2012).

Cırık, K., ve diğerleri, *Boyar Madde İçeren Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı*, Ankara: Tübitak, 1-276, (2013).

Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S.J, *Environmental Technology* (1994).

Cüce, H., Yakut, Ş.M., ve Özak, E., “Halı Yıkama Atıksularının İleri Oksidasyon Prosesi ile Arıtımı”, *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 339-348, (2018).

Demiral, N., “Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, (2008).

Gilpavas, E., Dorosz-Gomez, I. and Gomez-Garcia, M.A., “Coagulation-Flocculation Sequential With Fenton Or Photo-Fentonprocesses As An

Alternative For The Industrial Textile Wastewater Treatment”, Journal of Environmental Management, 191, 189-197, (2017).

Gosavi Dinkar, V., Sharma, S., “A general review on various treatment methods for textile wastewater”, Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology, 3(1), 29-39, (2013).

Gürel, L., “Atıksu Arıtımında Membran Biyoreaktörler”, İTÜ Dergisi, 21(1),13-23, (2011).

Han, G., Liang, C.Z., Chung, T.S., Weber, M., and Staudt, C., “Combination of Forward Osmosis (FO) Process With Coagulation/Flocculation CF) For Potential Treatment Of Textile Wastewater”, Water Research, 91, 361-370, (2016).

Junior, O.M.C., Barros, M.A.S.D. and Curvelo, N., “ Study on Coagulation and Flocculation for Terating Effluents of Textile Industry”, 35(1), 83-88, (2013).

Karaçıray, E., “Tekstil Atık Sularından Farklı Özellikteki Boyar Maddelerin Membran Biyoreaktör (MBR) Sisteminde Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Anabilim Dalı, (2019).

Khuri, A.I., Cornell, J.A., *Response Surfaces Desings and Analyses* (1996).

Kırıl Mert, B., Doğan, E.C., Balcı, E., Tilki, Y.M., Aksu, Ş., Gören, A.Y. ve Aydın, C., “Tekstil Endüstrisinde Bütünleşik Membran Sistemi İle Su Geri Kazanımı ve Hibrit İleri Oksidasyon/ Mmbran Filtrasyonu ile Konsantrelerin Arıtımı Ve Yönetimi”, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(3), 468-475, (2018).

Koparal, A.S., “Sulardan Ultrases, Fenton ve Sono-Fenton Prosesleri ile Renk Giderimi”, 6(2), 164-176, (2018).

Mallevalle, J., Odendaal, P.T., Wiesner, M.R., *Water Treatment, Membrane Processes*, 1.6-18.23, (1996).

Oturan, M.A., Aaron, J.J., “Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review.”, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2577-2641, (2014).

Öztürk, A., “Tekstil Endüstrisi Atıksularının Sülfat Radikali Kullanılması ile Arıtılması” Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, (2019).

Racyte, J., Rimeika, M. and Bruning, H., “pH Effect on Decolorization Of Raw Textile Wastewater Polluted With Reactive Dyes By Advanced Oxidation With UV/H₂O₂” Environment Protection Engineering, 35(3), 167-178, (2009).

Roos, S., “Towards Sustainable Use of Chemical in the Textile Industry”, Master Thesis, Chalmers University of Technology, Department of Chemistry and Chemical Engineering, (2015).

Sonune, A., Ghate, R., “Developments in Wastewater Treatment Methods”, Desalination, 55-63, (2004).

Süren, E.T., “Tekstil Atıksularının Elektrodializ Arıtma Yöntemi ile Tuzsuzlaştırılması ve Geri Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Cerrah Paşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, (2019).