

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

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA İLERİ ARITMA
PROSELERİ KULLANILARAK ORGANİK MADDE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAZLI DİNDAR

DENİZLİ, HAZİRAN - 2019

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



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA İLERİ ARITMA
PROSELERİ KULLANILARAK ORGANİK MADDE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAZLI DİNDAR

DENİZLİ, HAZİRAN - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

NAZLI DİNDAR tarafından hazırlanan "TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA İLERİ ARITMA PROSELERİ KULLANILARAK ORGANİK MADDE GİDERİMİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman



Prof. Dr. Vedat UYAK

Üye

Doç. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN

Üye

Doç. Dr. Şule Şehnaz KAPLAN BEKAROĞLU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 27/12..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) tarafından
2017FEBE063 nolu proje ile desteklenmiştir.**

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.

NAZLI DİNDAR

ÖZET

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA İLERİ ARITMA PROSELERİ KULLANILARAK ORGANİK MADDE GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAZLI DİNDAR

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, HAZİRAN - 2019

Toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin tekstil atıksularındaki konsantrasyon artışı günümüzde önemli bir sorun haline gelmiştir. Konvansiyonel biyolojik arıtma sistemleri, bu tür dirençli kirleticilerin biyolojik olarak gideriminde yetersiz kalmaktadır. Fizikokimyasal prosesler ise atıksulardan bu özellikteki kirleticilerin gideriminde etkin olarak uygulanabilen arıtma prosesleri olarak tanımlanmaktadır. Yüksek arıtma performansı sergileyen ileri oksidasyon prosesleri de bu tip kirleticilerin arıtılmasında uygulanan yöntemler arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada bir tekstil endüstrine ait atıksuya uygun pH ve sıcaklık değerlerinde fenton oksidasyonu, ozonlama ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi ileri arıtma prosesleri uygulanmış; bu kapsamda organik madde giderim parametreleri incelenmiştir.

Farklı günlerde ve zaman dilimlerinde alınan 5 farklı tekstil atıksuyu; fenton oksidasyonu, fenton + aktif karbon adsorpsiyonu, fenton + ozon, fenton+ ultraviyole (UV) ve fenton+UV/ZnFe₂O₄ olmak üzere 5 ayrı arıtma konfigürasyonu sürecine tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda fenton prosesi için optimum şartlar pH 3,0, FeSO₄.7H₂O/H₂O₂ oranı 30 mM/100 mM ve oksidasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Fenton+ Adsorpsiyon deneyleri için optimum şartlar için adsorbent konsantrasyonu 4000 mg/L ve adsorpsiyon süresi 2 saat olarak tespit edilmiştir. Fenton+ozonlama deneylerinde optimum değerler pH 11 ve temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Fenton+UV oksidasyonu için optimum temas süresi 120 dakika olarak elde edilmiştir. Fenton+UV/ZnFe₂O₄ prosesinde ise optimum koşullar FeSO₄.7H₂O/H₂O₂ oranı 30 mM/100 mM, fenton oksidasyon süresi 2 saat, ZnFe₂O₄ dozu 0,5 g/L ve UV temas süresi 30 dakika olarak seçilmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda fenton oksidasyonu, fenton+aktif karbon adsorpsiyonu, fenton+ozonlama, fenton+UV ve fenton+UV/ZnFe₂O₄ proseslerinde KOİ gideriminde %70'in üzerinde, UV₂₅₄ gideriminde ise %80' nin üzerinde verim elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Aktif karbon adsorpsiyonu, fenton oksidasyonu, ileri oksidasyon prosesleri, KOİ giderimi, ozonlama, UV, UV₂₅₄ giderimi

ABSTRACT

IMPLEMENTATION OF ADVANCED TREATMENT PROCESSES IN TEXTILE INDUSTRY WASTEWATERS FOR ORGANIC SUBSTANCE REMOVAL

MSC THESIS
NAZLI DİNDAR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, JUNE 2019

The increased concentration of toxic and organic substances in textile wastewater has become an important problem. Conventional biological treatment systems are inadequate in the biological removal of these pollutants. Physicochemical treatment processes, for example, coagulation-flocculation, filtration, activated carbon adsorption, air-stripping can be applied effectively to remove these contaminants from wastewater. Advanced oxidation processes, which exhibit high purification performance, are among the methods used in the treatment of such pollutants.

In this study, advanced oxidation processes such as Fenton oxidation, ozonation, and activated carbon adsorption has been tested on wastewater belonging to a textile factory that had a suitable pH and temperature values.

Five different textile wastewater taken on different days and time periods; Fenton oxidation, Fenton + active carbon adsorption, Fenton + ozonation, Fenton + ultraviolet (UV) and Fenton + UV / ZnFe₂O₄ processes. The results from studies showed that the optimum conditions for the process are as follow: Fenton; pH 3.0, FeSO₄.7H₂O/H₂O₂ ratio 30 mM / 100 mM and oxidation time 1 hour. Adsorption; concentration 4000 mg / L and adsorption time 2 hours. Fenton + ozonation process; pH 11 and contact time 120 minutes. In Fenton + UV / ZnFe₂O₄ process; FeSO₄.7H₂O / H₂O₂ ratio 30 mM / 100 mM, fenton oxidation time 2 hours, the ZnFe₂O₄ dose as 0.5 g / L and the UV contact time as 120 minutes.

As a result of experimental studies, fenton oxidation, fenton + active carbon adsorption, fenton + ozonation processes, fenton+UV and fenton+UV/ZnFe₂O₄ processes have yielded over 70% efficiency in COD removal and over 80% efficiency in UV₂₅₄ removal.

KEYWORDS: Activated carbon adsorption, fenton process, advanced oxidation processes, COD removal, ozone, UV, UV₂₅₄ removal

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tekstil Endüstrisi.....	2
1.2 Tekstil Endüstrisinde Organik Madde Oluşumunda Etkili Boyarmaddeler	3
1.2.1 Boyarmaddelerin Lif Türlerine Göre Sınıflandırılması	4
1.2.1.1 Selüloz Lifi.....	4
1.2.1.2 Yün Lifi.....	5
1.2.1.3 Akrilik Lifi	5
1.2.1.4 Poliester Lifi.....	6
1.3 Tekstil Endüstrisinde Atıksuların Özellikleri ve Kaynakları	6
1.3.1 Tekstil Atıksularındaki Kirletici Parametreler ve Özellikleri.....	8
1.3.1.1 Fiziksel Parametreler.....	8
1.3.1.2 Kimyasal Parametreler	8
1.3.1.3 Biyolojik Parametreler	9
1.4 Tekstil Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler	10
1.5 Fizikokimyasal Yöntemler	12
1.5.1 Adsorpsiyon	12
1.5.2 Membran Prosesi	13
1.5.3 İyon Değişimi	14
1.6 Biyolojik Yöntemler.....	14
1.6.1 Aerobik Yöntemler	14
1.6.2 Anaerobik Yöntemler	15
1.7 Kimyasal Yöntemler.....	15
1.7.1 Koagülasyon – Flokülasyon.....	16
1.7.2 İleri Oksidasyon Prosesi (İOP)	16
1.7.2.1 Ozon Oksidasyonu	19
1.7.2.2 O ₃ /H ₂ O ₂ Oksidasyon Yöntemi	22
1.7.2.3 O ₃ /UV Oksidasyon Yöntemi.....	22
1.7.2.4 O ₃ /UV/H ₂ O ₂ Oksidasyon Yöntemi	23
1.7.2.5 UV/TiO ₂ Oksidasyon Yöntemi	23
1.7.2.6 Fenton Oksidasyon Yöntemi.....	24
1.7.2.7 Foto-Fenton Oksidasyon Yöntemi	28
1.8 Katalitik Ozonlama.....	29
1.8.1 Homojen Katalitik Ozonlama	29
1.8.2 Heterojen Katalitik Ozonlama	30
1.9 Örnek Literatür Çalışmaları.....	31

2. MATERYAL VE METOT	35
2.1 Materyal.....	35
2.2 Metot	36
2.2.1 UV ₂₅₄ Analizleri.....	36
2.2.2 KOİ Analizleri	37
2.3 Fenton Oksidasyonu	38
2.4 Fenton+Aktif Karbon Adsorpsiyonu.....	38
2.5 Fenton+Ozonlama Prosesi.....	39
2.6 Fenton+UV Prosesi	40
2.7 Fenton+UV/ZnFe ₂ O ₄ Prosesi	40
3. BULGULAR	41
3.1 Fenton Prosesi Optimizasyon Çalışmaları	41
3.2 Fenton+Aktif Karbon Adsorpsiyon Prosesi Optimizasyon Çalışmaları.....	44
3.3 Ozonlama Prosesinde pH Optimizasyonu	46
3.4 Ozonlama Prosesinde Temas Süresi Optimizasyonu	48
3.5 UV Işını Temas Süresi Optimizasyonu	50
3.6 Fenton + UV/ ZnFe ₂ O ₄ Prosesinde Optimizasyon Çalışması	52
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
5. KAYNAKLAR	58
6. ÖZGEÇMİŞ	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Klasik bir tekstil endüstrisi atıksu arıtma tesisi akım şeması.	10
Şekil 1.2: Aktif karbon prosesinin arıtma tesisindeki uygulaması.....	13
Şekil 1.3: Farklı İOP uygulanma aralığı (Hancock 1999).....	17
Şekil 1.4: Ozon oksidasyon prosesinin uygulaması.	20
Şekil 1.5: Fenton prosesi akım diyagramı (Şirin, 2010).	25
Şekil 2.6: UV-VS spektrofotometre.....	37
Şekil 2.7: KOİ analiz kitleri.	37
Şekil 2.8: KOİ kitlerinin termoreaktördeki görüntüsü.	37
Şekil 2.9: Ozon jeneratörü.....	39
Şekil 2.10: Oksijen konsantratörü.	39
Şekil 2.11: UV lambası.	40
Şekil 3.12: Fenton prosesi jar testi aşaması.	42
Şekil 3.13: Fenton oksidasyonu sonrası çökelen numuneler.	42
Şekil 3.14: Fenton prosesi KOİ giderim verimi grafiği (I no'lu çalışma).....	43
Şekil 3.15: Fenton prosesi KOİ giderim verimi grafiği (II no'lu çalışma).	44
Şekil 3.16: Aktif karbon adsorpsiyonu.....	45
Şekil 3.17: PAC eklenmiş çalkalayıcıdan sonra çökelmeye bırakılan numuneler.....	45
Şekil 3.18: Fenton + PAC prosesinde KOİ giderim verimleri.	46
Şekil 3.19: Ozon reaktörü.	47
Şekil 3.20: Ozon oksidasyonunda pH değerinin KOİ ve absorbans giderim verimine etkisi.	48
Şekil 3.21: Ozon oksidasyonunda temas süresinin KOİ ve absorbans verimine etkisi.	49
Şekil 3.22: UV deney düzeneği.....	51
Şekil 3.23: Fenton + UV oksidasyonunda temas süresinin KOİ, renk ve absorbans verimine etkisi I.....	51
Şekil 3.24: Fenton + UV oksidasyonunda temas süresinin KOİ, renk ve absorbans verimine etkisi II.	52
Şekil 3.25: Fenton + UV/ZnFe ₂ O ₄ KOİ giderim verimi grafiği (a).	54
Şekil 3.26: Fenton + UV/ZnFe ₂ O ₄ KOİ giderim verimi grafiği (b).	54

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Çeşitli tipteki boyarmaddelerin atıksular içerisindeki bileşimi (Watanabe ve diğ. 2000).	4
Tablo 1.2: Tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılan çeşitli proseslerin değerlendirilmesi (Vandervivere ve diğ. 1998).....	11
Tablo 1.3: Tekstil atıksuyunda kullanılan İOP'lerin avantaj ve dezavantajları (Cırık 2013).	18
Tablo 1.4: Fenton oksidasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları (Şirin 2010).	26
Tablo 2.5: Deneysel çalışmalarda kullanılan tekstil atıksuyunun özellikler	36
Tablo 3.6: Giriş atıksuları KOİ ve UV ₂₅₄ parametreleri.	43
Tablo 3.7: Fenton prosesi KOİ giderim verimi (I no'lu çalışma).	43
Tablo 3.8: Fenton prosesi KOİ ve UV ₂₅₄ giderim verimi (II no'lu çalışma). ...	44
Tablo 3.9: Giriş atıksuyu KOİ ve UV değerleri.	45
Tablo 3.10: Aktif karbon adsorpsiyonu öncesi fenton KOİ ve UV değerleri. ...	45
Tablo 3.11: Fenton + PAC sonrası KOİ ve UV değerleri.	45
Tablo 3.12: Fenton+ozon prosesinde giriş atıksuyu ve fenton prosesi KOİ ve UV ₂₅₄ parametreleri.	47
Tablo 3.13: Ozonlamada pH değerinin etkisi.	47
Tablo 3.14: Ozonlama prosesinde temas süresinin etkisi.	49
Tablo 3.15: Fenton+UV prosesinde giriş atıksuyu ve fenton prosesi KOİ ve UV ₂₅₄ parametreleri.	50
Tablo 3.16: Fenton prosesinde 60 dk oksidasyon süresi sonrası UV ışığında optimum temas süresinin belirlenmesi.	51
Tablo 3.17: Fenton prosesinde 120 dk oksidasyon süresi sonrası UV ışığında optimum temas süresinin belirlenmesi.	52
Tablo 3.18: Fenton+UV/ZnFe ₂ O ₄ prosesinde giriş atıksuyu ve fenton prosesi KOİ ve UV ₂₅₄ parametreleri.	53
Tablo 3.19: Fenton prosesinde 60 dk oksidasyon süresi sonrası UV/ZnFe ₂ O ₄ optimum temas süresi ve optimum ZnFe ₂ O ₄ dozunun belirlenmesi.	53
Tablo 3.20: Fenton prosesinde 120 dk oksidasyon süresi sonrası UV/ZnFe ₂ O ₄ optimum temas süresi ve optimum ZnFe ₂ O ₄ dozunun belirlenmesi.	54

SEMBOL LİSTESİ

KOİ	:	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	:	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ₅	:	5 Günlük Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	:	Toplam Organik Karbon
ÇOK	:	Çözünmüş Organik Karbon
AKM	:	Askıda Katı Madde
İOP	:	İleri Oksidasyon Prosesi
OH	:	Hidroksil Radikali
UV	:	Ultraviyole
H₂O₂	:	Hidrojen Peroksit
FeSO₄.7H₂O	:	Demir Sülfat Heptahidrat
H₂SO₄	:	Sülfürik Asit
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
ZnFe₂O₄	:	Çinko Demir Oksit
TiO₂	:	Titanyum Dioksit
O₃	:	Ozon
KI	:	Potasyum İyodür

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca engin ve tecrübeleriyle bana her zaman katkıda bulunan, destekleyen, yönlendiren ve büyük bir özveri gösterip bu çalışmanın şekillenmesi ve oluşmasını sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Vedat UYAK'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

2017FEBE063 nolu projeye bu çalışmama destek veren Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Deneyde kullanılan atıksu numuneleri ve desteği için Menderes Tekstil A.Ş. Ar-Ge Merkez Müdürü Sayın Süleyman İlker ERTUNA'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarında derin tecrübe, bilgi ve önerilerini benden esirgemeyen, deneysel çalışmalarımı yürütmek için bana yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımı yürütmek için bana yardımcı olan değerli arkadaşım Büşra DOLAN'a teşekkür ederim.

Yoğun tez çalışmam süresince gösterdiği büyük özveri, destek, sabır ve sonsuz anlayış için Burak DOĞANLI'ya teşekkür ederim.

Her zaman benim yanımda olan ve hiçbir konuda desteğini benden esirgemeyen canım aileme çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Endüstriyel atıksular, insan ve hayvan sağlığına, çevresel medyalara karşı ciddi bir tehlike arz etmeleri nedeniyle son yıllarda insanoğlunun üzerinde durduğu önemli bir konudur. Bu tür atıksular, ağır metaller, yağ emülsiyonları, organik ve inorganik bileşikler gibi suda çözünür ve çıkarılması zor olan bileşiklerden oluşmaktadır. Bu bileşikler yapılarında aromatikler, kükürt, azot, oksijen, çift bağ ve yüksek moleküller içermektedir. Biyolojik arıtmanın, bu tür endüstriyel atıksulardaki kalıcı ve toksik organik maddelerin arıtımında yetersiz kalması sebebiyle çıkış suyunda organik madde gideriminde istenilen sonuçlar alınamamaktadır (Çalışır 2010).

Son yıllarda ülkemizde tekstil ve hazır giyim endüstrisi hızla gelişen sanayi dallarından biri haline gelmiştir. Tekstil endüstrisinde proseslerde kullanılan farklı kimyasal yapıdaki boyarmaddeler, yüzey aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddelerinden dolayı bu sektörde üretilen atıksular miktar ve nitelik açısından değişkenlik arz etmektedirler. Bu özellikteki atıksularda, fazla miktarda organik ve inorganik kimyasal maddelerin çözüldüğü rapor edilmektedir. Aynı zamanda değişik yapıda boyarmaddelerin de bulunduğu bu sularda renk, Toplam Organik Karbon (TOK) ve KOİ parametrelerinin konsantrasyon değerlerinin yüksek olduğu belirtilmektedir. (Sevimli 2000).

Günümüzde fazla su tüketimi ve kirlilik, temiz su kaynaklarımızın tükenmesine neden olmaktadır. Tekstil endüstrisinde boyama proseslerinde aşırı su tüketimi çevreye karşı ciddi bir tehlike arz etmektedir. Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek renk ve KOİ içeriğine sahiptirler. Bu tip suların nihai şekilde arıtılması ve çıkan suyun tesis içinde tekrardan kullanılabilir olması yeni ve etkili arıtma proseslerinin uygulanmasını zorunlu hale getirmiştir (Eren 2009).

Tekstil sektöründe atıksuların arıtımında en çok fizikokimyasal prosesler kullanılmaktadır. Ancak boyarmadde içeren tekstil atıksuları düşük BOİ₅ (biyokimyasal oksijen ihtiyacı), yüksek KOİ, ve yüksek renk değerlerine sahip oldukları için fizikokimyasal ve biyolojik arıtma gibi klasik arıtma proseslerinin kirlenici gideriminde yetersiz kaldığı belirtilmiştir (Forgacs ve diğ. 2004).

Fizikokimyasal yöntemlerden biri olan koagülasyon prosesinin, dispers boya gibi çözünmeyen boyaları kolaylıkla arıtabilirken, çözünebilir boyaların gideriminde yetersiz kaldığı görülmüştür. Ayrıca bu tip klasik arıtma sistemlerinde kirliliği su fazından katı faza geçirme sonucu çamur oluşumu bu prosesin dezavantajı olarak gösterilmektedir. Boyarmaddelerin aerobik biyolojik arıtmaya gösterdikleri dirençten dolayı biyokimyasal oksidasyon prosesleri bu maddelerin gideriminde yetersiz kalmaktadır. Ayrıca renkli atıksu üreten tekstil endüstrisi tesislerinde kullanılan azor boyarmaddelerin anaerobik parçalaması sonucu daha renksiz fakat potansiyel olarak kanserojenik aminlerin oluştuğu bilinmektedir. Bundan dolayı, özellikle bu tip boyarmaddeleri içeren atıksuları uygun ve güvenli arıtma yöntemleri ile toksik olmayan kararlı son ürünlere dönüştürebilen ve elde edilen suyu tesis içinde yeniden kullanılabilir duruma getirebilecek etkili arıtma yöntemlerinin kullanılması bir gereklilik arz etmektedir. Tekstil, kağıt, gıda gibi renkli atıksu üreten sektörlerin atıksu parametrelerindeki değişkenlik, renkli atıksuya sahip tüm endüstriler için “tek tip arıtma yöntemi” bulmayı zorlaştırmaktadır. Bu nedenle özellikle biyolojik olarak parçalanmayan bileşikler söz konusu olduğunda ileri oksidasyon prosesleri ile endüstriyel atıksuyun arıtılmasında alternatif ve etkin bir seçenek olarak kullanılmaktadır (Cırık 2013).

Bu çalışma kapsamında, tam entegre bir tekstil fabrikasının fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yapan atıksu arıtma tesisinin giriş yapısından alınan numunelere ileri arıtma proseslerinden fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), fotokatalitik oksidasyon (UV), ozon (O_3), UV/ $ZnFe_2O_4$ ve aktif karbon adsorpsiyon işlemleri uygulanarak organik madde giderimi araştırılmış ve elde edilen sonuçlara göre en iyi arıtma prosesi belirlenmiştir.

1.1 Tekstil Endüstrisi

Tekstil, doğal, yapay ve sentetik lifler kullanılarak kumaş ve diğer tekstil maddelerini oluşturan bir sanayi dalıdır. Doğal ve yapay ipliklerin hazırlanması; dokuma veya örgü kumaş gibi tekstil maddelerinin elde edilmesi, elde edilen tekstil maddelerinin yüzeyine uygulanan kasar, boya, apre, yıkama vb. terbiye prosesleri tekstil endüstrisinin adımlarıdır (Göknil ve diğ., 1984; Tünay ve diğ., 1996, Vardar 2006).

Tekstil sektöründeki ürünler 3 ana kategoriye ayrılır;

- Giyim; Giyilecek ürünlerin üretildiği bir bölümdür. Örnek olarak triko, elbise, pantolon vb. ürünler verilebilir.
- Ev Tekstili; tekstil sektörünün bu bölümü evde kullanılan ürünleri oluşturmaktadır. Bu ürünler; çarşaf, nevresim, perde, halı, her çeşit örtüleri ve havlu gibi ürünlerden oluşmaktadır.
- Teknik Tekstiller; fonksiyonellik anlamında özellikler katılarak üretilmiş ürünlerdir. Astronot giysileri, sıcak fırınlar karşısında çalışan işçilerin ısıdan korunma giysileri ve dalgıçları soğuktan koruyan su geçirmez dalış giysileri teknik tekstil ürünlerine örnek olarak verilebilir.

1.2 Tekstil Endüstrisinde Organik Madde Oluşumunda Etkili Boyarmaddeler

Tekstil ürünlerinin boyanma işlemleri her açıdan geniş kapsamlı ve çok çeşitli işlemlerden oluşmaktadır. Öncelikle bir boyama işlemini etkileyen faktörlerin sayısı oldukça fazladır. Örneğin; boyanacak lifin cinsi, boyarmaddenin cinsi, yardımcı kimyasal maddelerin kullanımı, boyama yöntemi, boyama sıcaklığı ve süresi gibi faktörler boyama prosesini etkilemektedir (Çoban 1999).

Farklı lif materyalleri için farklı boya maddeleri kullanılır. Boya maddelerinin farklı olmasının sebebi, liflerin kimyasal yapılarından dolayı boya almayı sağlayan reaktif gruplarının farklı olmasıdır (Wulfhorst, Demir 2003). Tablo 1.1'de çeşitli tipteki boyarmaddelerin atıksu içerisindeki bileşimleri verilmiştir.

Tablo 1.1: Çeşitli tipteki boyarmaddelerin atıksular içerisindeki bileşimi (Watanabe ve diğ. 2000).

Boya Tipi	Atıksu İçerisindeki Bileşimi
Direkt boyarmadde	Su içerisinde boya, tuz, sodyum karbonat iyonlarının oluşumu
Reaktif boyarmadde	Atıksuda renk, sodyum fosfat, sodyum hidroksit, sodyum hidrokarbonat iyonlarının oluşumu
Asidik boya	Renk, sülfürik asit, amonyum sülfat, yüzey aktif madde
Metal Kompleks Tuz boyarmadde	Renk, sodyum asetat, sülfürik asit amonyum sülfat, yüzey aktif madde
Katyonik boya	Boya, sodyum asetat, sodyum karbonat, amonyum asetat, yüzey aktif madde
Sülfür boyaları	Boya, sodyum sülfid, sodyum asetat, mirabilite
Dispers boya	Boya, taşıyıcı (çeşitli), hidrosülfid, yüzey aktif madde
Pigment	Pigment, amonyum, sodyum alginat, reçine, mineral yağlar

1.2.1 Boyarmaddelerin Lif Türlerine Göre Sınıflandırılması

1.2.1.1 Selüloz Lifi

Pamuk, viskon, keten gibi başlıca selüloz liflerinin açık elyaf olarak boyanmaları çok ender yapılan işlemlerdir. Tekstilde selüloz liflerini boyamak için kullanılan boyarmaddeler % 49 reaktif, % 16 küp, % 15 kükürt, % 12 direkt ve % 6,5 inkişaf boyarmaddelerden oluşmaktadır. Aşağıda selüloz lifi için boyarmadde türleri verilmiştir (Çoban 1999).

- Direkt (substantif) boyarmaddesi
- Diazo boyarmaddesi
- Aşındırma (developman) boyarmaddesi
- Küp boyarmaddesi
- Reaktif boyarmaddesi
- Sülfürlü boyarmaddesi
- İnkişaf (naftol)
- Pigment

1.2.1.2 Yün Lifi

Selüloz liflerinde boyarmaddelerin liflere bağlanması öncelikle adsorpsiyon yolu ile olurken yün lifinde elektrostatik çekim kuvvetleri önemli rol oynamaktadır. Yünün boyanmasında iyon bağlarının önemi büyüktür. Genellikle yün boyamacılığı asidik ortamda yapılmaktadır. Aşağıda yün lifi için boyarmadde türleri verilmiştir.

- Asidik
- Metal kompleks
- Krom boya

1.2.1.3 Akrilik Lifi

Poliakrilonitril (akrilik), 1950 yıllarında orlon adı ile kesiksiz elyaf şeklinde; 1952' de ise yine orlon adı ile kesikli elyaf hâlinde isimlendirilmektedir. Poliakrilonitril lifleri petrol sanayisinde akrilonitril polimerinin organik bir çözücüde polimerizasyonu sonucu kuru ve yaş eğirme prosesleri ile üretilir. Akrilik lifler, boyanması zor olan kimyasal yapıya sahiptir. Aşağıda akrilik lifi için boyarmadde türleri verilmiştir.

- Dispersiyon boyarmaddesi
- Katyonik boyarmaddesi

1.2.1.4 Poliester Lifi

Genelde küçük molekül yapısına sahiptirler. Poliester liflerinin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler suda çözülmezler. Poliester lifin boyanmasında dispersiyon boyarmaddesi kullanılmaktadır.

1.3 Tekstil Endüstrisinde Atıksuların Özellikleri ve Kaynakları

Türkiye’de tekstil sektöründe boya ve apre kullanımı son yıllarda önemli oranda artmaktadır. Bu gelişme, değişik boyalar ile yardımcı kimyasallara sahip, karmaşık yapı içermesi sebebiyle biyolojik ve fizikokimyasal olarak arıtılması zor olan atıksu problemini de beraberinde getirmiştir. Tekstil atıksuları tehlikeli ve toksik bileşiklerden oluşmaktadır. Bu atıksular diğer endüstriyel sektörlerden kaynaklanan atıksulara göre hacim ve bileşenler olarak çok daha yüksek kirletici parametrelere sahiptir.

Tekstil endüstrisinde çoğu işletme; haşıl prosesi, haşıl sökme, merserize, yıkama ve baskı gibi işlemlere sahiptirler. Tüm proseslerde kullanılan kimyasal maddeler doğrudan atıksuyun karakteristik özelliklerini de belirlemektedir. Boya kullanılan endüstrilerde atıksular yüksek renk, pH, sıcaklık, BOİ, KOİ, AKM, toplam çözünmüş katı ve iletkenliğe sahiptirler. Boyalı atıksuların en büyük dezavantajı kuvvetli renk içeriğine sahip olmalarıdır. Tekstil endüstrisi atıksu karakteristiği pamuğun türü, tesiste uygulanan yöntemler ve kimyasal maddelere bağlı olarak günden güne veya gün içerisinde farklılık gösterir. Bu durum KOİ ve renk parametresinin sık sık değişim göstermesine sebep olur. Bu atıksular özellikle kullanılan boya ve diğer kimyasal maddelere bağlı olarak organik madde ve ağır metal olarak fazla miktarda kirletici parametreleri bulundurmaktadır. Tekstil atıksuyu pH değeri 2.0 - 12.0 arasında değişebilir. Bu değişim, boyama prosesinde değişik türlerde boyaların ve farklı türde kimyasalların kullanılmasından kaynaklıdır. Bu durum ile oluşan pH değerlerindeki dalgalanma, kimyasal arıtımda ve aktif çamur proseslerinde sıkıntı yaratmaktadır (Lin ve diğ. 1995).

Tekstil endüstrisi atıksularında yüksek miktarda kirlilik yükü getiren prosesler aşağıda belirtilmiştir.

Haşıl Prosesi ve Haşıl Sökme: Haşıl prosesinde kullanılan maddeler, doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayrılır. Doğal kaynaklı haşıl maddeleri, nişasta ve türevleri, selüloz türevleri ve yumurta akıdır. Yapay kaynaklı haşıl maddeleri ise; stiren-maleik asit kopolimerleri, polivinilalkoller (PVA), poliakrilatlarıdır. Nişasta biyolojik olarak kolayca parçalanabilir fakat polivinilalkoller biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir. Haşılama prosesinde kullanılan kimyasal maddeler, atıksulardaki en fazla kirlilik kaynağını oluşturmaktadır. Bu tür atıksuların debisi düşük olmasına rağmen fazla miktarda KOİ, BOİ₅ ve AKM değerlerine sahiptir.

Yıkama: Tekstil ürünü üzerinde bulunan ve bir sonraki işlemi rahatsız eden veya bir sonraki kullanım sırasında ürün özelliklerini olumsuz etkileyen maddelerin yıkanarak kumaştan uzaklaştırılmasıdır. Bu proste kullanılan kimyasallar atıksuya karışarak yüksek miktarda kimyasal ve toksik madde oluşturmaktadır. Yıkama prosesinden çıkan atıksular yüksek KOİ içeriğine sahip olup pH değeri 10-11 arasında alkali yapıdadır.

Ağartma (kasar): Kasar işlemi ile kumaşa bulunan kahverengi pigmentlerin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Kasar maddeleri genellikle yükseltgeyici maddelerden oluşmaktadır. Sodyum hipoklorit (NaOCI), sodyum klorit (NaCIO₂) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) gibi kimyasallar ağartma maddeleri olarak kullanılmaktadır. Dünyada aktif kloro sahip kasar maddelerinin kullanımına yasak getirilmiştir. Bu süreçte oluşan atıksu düşük BOİ₅ ve yüksek katı madde içeriğine sahiptir.

Merserizasyon İşlemi: Pamuklu kumaşı veya ipliği derişik sodyum hidroksit (NaOH) ortamında kısa süreli şişirmek ve gerdirmektir. Merserizasyon işleminden çıkan atıksuyun pH'ı çok yüksek olup, BOİ₅ ve katı madde içeriği düşüktür.

Boyama: Liflere renk verme işlemidir. Boyama prosesinde yüksek miktarda su tüketilmektedir. Boyama prosesinde boyanın liflere bağlanması için metaller, sülfür, tuzlar, formaldehit, yüzey aktif maddeler gibi atıksu içerisinde kirliliği arttıran kimyasallardır. Bu prosten çıkan atıksu çoğunlukla renk değeri yüksek ve organik madde içeriği düşük atıksuları oluşturmaktadır.

1.3.1 Tekstil Atıksularındaki Kirletici Parametreler ve Özellikleri

Atıksu karakteristik özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere 3 ana kategoriye ayrılır. Bu atıksu parametreleri aşağıda açıklanmıştır.

1.3.1.1 Fiziksel Parametreler

Atıksudaki fiziksel parametreler katı konsantrasyonu, sıcaklık, pH, renk ve bulanıklıktan oluşmaktadır. Atıksudaki toplam katı madde, çökebilir katı madde, askıda katı madde ve çözünmüş katı maddelerden oluşmaktadır. Askıda katı maddeler kaba kirleticilerden meydana gelmekte olup, fizikokimyasal yöntemlerle (kaba, ince ızgara) kolaylıkla arıtılabilmektedir. Çökebilir katı maddeler, yer çekimi kuvveti ile çökelmekte olup, atıksuyun membran filtrelerden geçirilmesi ile uzaklaştırılmaktadır. Çözünmüş katı maddeler (ÇKM) ise atıksular içerisinde çözünmüş halde bulunan ve herhangi bir filtrasyon yöntemi ile tutulamayan bileşiklerden oluşmaktadır. Sıcaklık ve pH değerleri nehir ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik yaşamı etkileyen en önemli fiziksel parametrelerden biridir. Bu iki fiziksel parametre, çözünmüş oksijen ve BOİ gibi birçok kirlilik parametrelerinin belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Atıksuda katı madde konsantrasyonunun belirlenmesinde bulanıklık derecesine bakılmaktadır. Bulanıklık parametresi, atıksu içerisindeki katı maddelerin belirli şiddetteki ışığı absorbe edebilme veya ışığı dağıtma kapasitesi anlamına gelmektedir. Sudaki askıda koloidal katı maddelerin suya vermiş olduğu renge "zahiri renk" denmektedir ve gri tonundadır. Tekstil endüstrisinde en önemli kirletici parametrelerden birisi renktir (Tan 2006).

1.3.1.2 Kimyasal Parametreler

Atıksuyun kimyasal parametrelerini, çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azot ve fosfor içeriğine sahip bileşikler belirlemektedir. Atıksu içerisinde bulunan organik maddeler; BOİ, KOİ ve TOK (toplam organik karbon) en önemli kimyasal parametrelerdir. (Tan 2006).

Aerobik şartlarda mikroorganizmaların sudaki organik maddeyi ayrıştırabilmeleri için gerekli oksijen miktarı biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) parametresi ile belirlenmektedir. BOİ'nin tek başına düşünülüğünde olumsuz etkisi yoktur; ancak atıksudaki oksijen seviyesini düşürerek zararlı bir etki yaratmaktadır. Arıtma tesislerinin tasarımı ve işletilmesi, deşarj limitlerinin uygunluğunun kontrolü ve biyolojik arıtma sistemlerinin performansının ölçülmesinde BOİ parametresine bakılmaktadır (Birgöl 2006).

Kimyasal Oksijen ihtiyacı (KOİ), atıksu içerisindeki organik maddelerin kimyasal yollarla oksitlenmeleri için ihtiyaç duyulan oksijen miktarını göstermektedir. Asidik şartlarda organik maddenin oksidasyonu, potasyum bikromat ve katalizör (gümüş sülfat) ile gerçekleşmektedir. Kimyasal Oksijen İhtiyacı parametresinin en önemli avantajı, analizin 2 saatte sonuçlanmasıdır. Fakat biyolojik olarak bozunabilen veya bozunamayan organik maddeleri gideriminde yetersiz kalması bu parametrenin dezavantajıdır. Ayrıca atıksu içerisinde bulunan inorganik indirgeyici organik maddeler (sülfür, metal iyonları) ve klorürler KOİ testinde girişim yaparak değerleri yüksek çıkarmaktadır (Birgöl 2006).

Toplam Organik Karbon (TOK) atıksu içerisindeki organik (karbon bazlı) maddelerinin ölçümünü ifade etmektedir. Atıksu içerisindeki organik kirletici maddeler çözülmüş oksijeni kullanarak kirliliğin artmasına sebep olmaktadır.

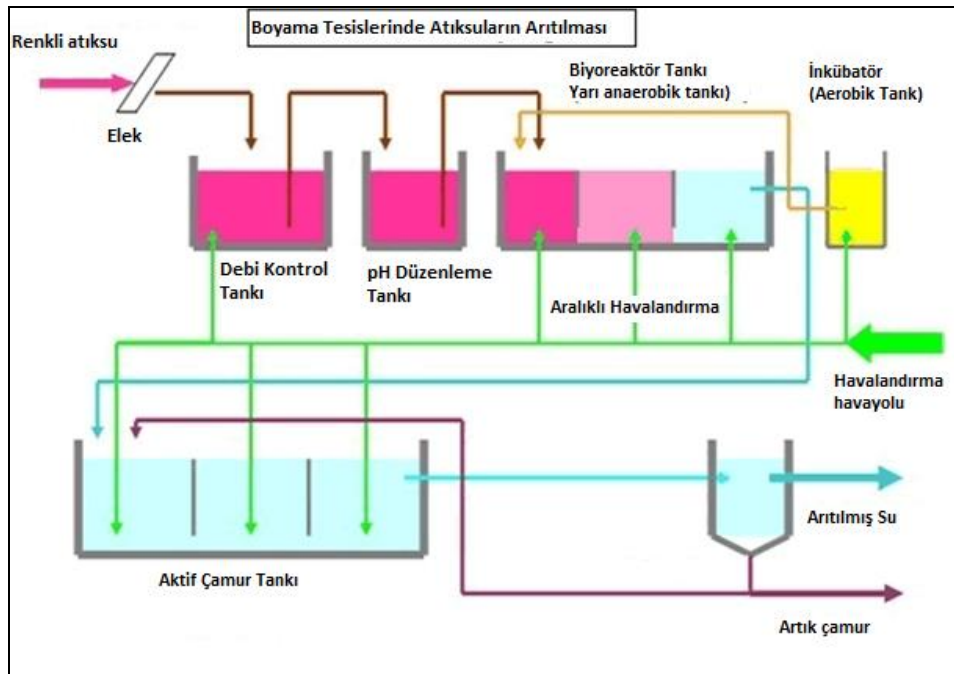
1.3.1.3 Biyolojik Parametreler

İçme suyu ve atıksuların kalite standartlarını belirlemek amacıyla bakteriyolojik testler yapılmaktadır. Bakteriyolojik testler ile sulardaki tek hücreli veya çok hücreli patojenik mikroorganizmaların miktarı tespit edilir. Koli basili ve streptokok en çok karşılaşılan patojen mikroorganizma türleridir. Bu parametreler insan sağlığına zarar vermeden suyun kullanılabilmesi için büyük bir önem arz etmektedir (Tan 2006).

1.4 Tekstil Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler

Tekstil endüstrisindeki atıksular, üretimdeki prosesler, boyarmaddelerdeki farklılıklar ve yardımcı kimyasal maddelerin değişikliğinden ötürü tanımlanması en zor atıksu türüdür. Fakat ortak bazı kirletici parametreler, bütün tekstil endüstrisi atıksularının karakteristik özelliklerini oluşturmaktadır. Bu parametreler; renk, çözülmüş katı madde (ÇKM), KOİ ve geniş pH aralığıdır (Dokuzoğlu 2008). Alıcı ortama deşarj edilen atıksuyun çevresel etkilerinin fazlalığı ve deşarj standartları ile ilgili günden güne katılan yasal kısıtlamalar en uygun arıtma prosesinin seçilmesini bir zorunluluk haline getirmiştir (Köseoğlu 2004).

Tekstil endüstrisi atıksularını diğer endüstriyel atıksulardan ayıran en önemli farklılık renk parametresidir. Renk hariç kirleticilerin birçoğu, fizikokimyasal, kimyasal ya da biyolojik arıtma yöntemleriyle arıtılabilmektedir. Bu yüzden, tekstil endüstrisinde boyama prosesinde kullanılan kalıntı boyaların oluşturduğu atıksuların arıtılmasında daha etkili arıtma yöntemleri seçilmesi gerekmektedir (Birgül 2006). Şekil 1.1' de klasik tekstil endüstrisindeki atıksu arıtma tesisi akım şeması verilmiştir.



Şekil 1.1: Klasik bir tekstil endüstrisi atıksu arıtma tesisi akım şeması.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan prosesler, performansları ve dezavantajları Tablo 1.2'de verilmiştir. Kimyasal çöktürme, aktif

karbon adsorpsiyonu, doğal absorbenler, polikatalitik oksidasyon, ozonlama ve fenton oksidasyonu tekstil atıksularından KOİ ve renk giderimi için birçok araştırmaya konu olmuş arıtma yöntemleri arasında yer almaktadır (Tantak ve diğ 2006, Doğru 2003).

Tablo 1.2: Tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılan çeşitli proseslerin değerlendirilmesi (Vandervivere ve diğ. 1998).

Proses	Uygulanma Yeri	Performans	Dezavantajları
Fenton oksidasyonu	Ön arıtma	Renk giderimi, düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti	Toksik çamur oluşumu
Elektroliz	Ön arıtma	Ucuz ve iyi renk giderimi.	Köpük oluşturması, kısa elektrot ömrü
Membran	İkincil Arıtma/ İleri arıtma	Yüksek performans, su ve kimyasal geri kazanımı.	Konsantrenin bertarafı zor, pahalı
Aktif çamur	İkinci Arıtma	KOİ ve azot giderimi	Yüksek kalıcı, KOİ, azot, renk ve yüzey aktif madde
Anaerobik + Aerobik	İkincil Arıtma	KOİ, renk ve toksik madde giderimi	Yüksek kalıcı KOİ ve renk
Koagülasyon-Flokülasyon	Ön arıtma, ikincil arıtma/ İleri arıtma	Renk giderimi, suyun geri kazanımı	Çamur problemi
Ozon oksidasyonu	İleri arıtma	Renk giderimi, suyun geri kazanımı	Pahalı ve aldehit oluşumu
Adsorpsiyon	Ön ve son arıtma	Etkili ve ucuz adsorbentler, suyun geri kazanımı	Yüksek bertaraf ve rejenerasyon maliyeti

1.5 Fizikokimyasal Yöntemler

Fiziksel yöntemler 3 grupta sınıflandırılır:

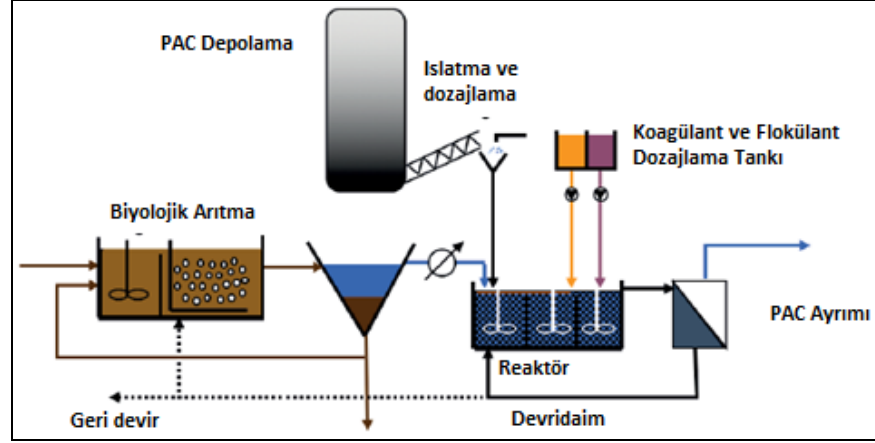
- Adsorpsiyon
- Membran prosesler
- İyon değişimi

1.5.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi tek tip arıtma yöntemleriyle arıtılması zor olan toksik, koku ve renk kirliliğine sebep olan kimyasal maddelerin, bu maddeleri tutabilecek yapıda olan katı maddelerin yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutulma prosesidir. İstenmeyen kirleticileri tutma özelliğine sahip katı maddelere adsorbent denir. Adsorbent tarafından tutulabilen maddelere ise adsorbat denilmektedir. Adsorpsiyon prosesi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır (Giray 2014).

Fiziksel adsorpsiyon yönteminde, adsorplanmış molekülleri adsorbentin yüzeyinde tutan Van der Waals kuvvetidir. Adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığına sahiptir (Göde 2002).

Kimyasal adsorpsiyon yönteminde adsorbatlar, adsorbent yüzeyine kovalent bağla tutunmaktadırlar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek molekül kalınlığına sahiptir (Göde 2002). Şekil 1.2'de aktif karbon prosesinin arıtma tesisindeki uygulama şeması verilmiştir.



Şekil 1.2: Aktif karbon prosesinin arıtma tesisindeki uygulaması.

Silika jel, aktif kömür, zeolit, selüloz, bentonit ve odun ucuz ve kolaylıkla ulaşılabilen katı adsorbent maddelerdir. En çok kullanılan adsorbent aktif karbondur. Adsorpsiyon yönteminde ilk yatırım maliyetinin pahalı olduğundan, adsorbent madde gerektiğinde yeniden kullanılmalı ya da değiştirilebilmelidir. Bu sebeple adsorpsiyonla renk giderim proseslerinde ekstra işletme maliyeti de oluşmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde renk giderimi için ek bir işletme maliyetine oluşmaması için doğal kil, çeşitli ağaç yaprakları, mısır koçanı ve pirinç kabuğu gibi maddeler adsorbent olarak kullanılabilir (Giray 2014).

1.5.2 Membran Prosesi

Tekstilde boyarmadde içeren atıksular, yüksek miktarlarda tuz ve organik madde içermektedir. Tuz konsantrasyonu yüksek miktarda olan maddeler, boyarmaddeyi elyafa iyi bağladığı için daha iyi adsorbe olurlar. Tuz oranı yüksek olan atıksuların arıtımı zor olması nedeniyle atıksuya karışan tuzun kaynağında ayrılması önem taşımaktadır. Böyle bir ayırma işleminin yapılabileceği en etkili arıtma yöntemi membranlardır (Topacık ve diğ, 1998).

Membran ayırma yöntemleri; ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, elektrodializ ve ters osmozdur (Van der Zee 2002). Ultrafiltrasyon ve ters osmoz prosesinde, çapraz akışlı filtrasyon tekniği uygulanmaktadır. Diğer proseslere göre en önemli avantajları sistemin ani sıcaklık değişimlerine, kimyasallara ve mikrobiyal aktivitelere karşı direnç göstermesidir (Machenbach 1998).

Membran filtrasyonu ile yapılan araştırmalar sonucunda, tekstil endüstrisinde az miktarda boyarmadde içeren atıksuların arıtılarak yeniden kullanılabilceği tespit edilmiştir. Konsantre atığın bertarafı zor olması ve işletme maliyetlerinin yüksek olması sistemin dezavantajlarındanır (Giray 2014).

1.5.3 İyon Değişimi

İyonların katı bir yüzeyden çözeltiliye veya çözeltiliden katı bir yüzeye taşınmasını sağlayan proses iyon değişimidir. Bu proses, su içerisinde bulunan iyonların, katı yüzeye elektrostatik bağlarla bağlı aynı yüklü iyonların değişimi sonucu oluşmaktadır. Katyon değiştirici reçinelerin birçoğu aktif grup olarak $-SO_3H$ oluşan sentetik polimerik bileşiklerden meydana gelmektedir. Anyon değiştirici reçineler ise sentetik reçine aminlerinden oluşmaktadır. Bu tepkimeler, kimyasal denge sonucunda aktif merkezin farklı bir iyon ile seçici olarak yer değişirmesine dayanmaktadır.

1.6 Biyolojik Yöntemler

Biyolojik yöntemler 2 grupta sınıflandırılır:

- Aerobik yöntemler
- Anaerobik yöntemler

1.6.1 Aerobik Yöntemler

Aerobik arıtma, mikroorganizmaların yaşamlarını devam ettirebilmeleri için ortamda bulunan organik ve inorganik maddeleri çözünmüş oksijen ile parçalayarak stabil hale getirmesine denir. Mikroorganizmalar ortamda bulunan oksijen ile karbonlu bileşikleri parçalayarak karbondioksit ve suya dönüştörebilmektedirler. Azotlu bileşikler ise, ilk aşamada amonyağa, ardından nitrat formuna dönüşmektedirler.

Aerobik arıtma prosesleri askıda büyüme ve bağlı büyüme olarak iki kısımda sınıflandırılabilir. Askıda büyüme prosesleri aktif çamur sistemleri, havalandırmalı lagünler, stabilizasyon havuzları, oksidasyon hendekleri gibi bölümlere ayrılmaktadır. Bağlı büyüme aerobik prosesler ise biyodisk üniteleri ve damlatmalı filtre sistemleri olarak iki sınıfta incelenmektedir. Biyolojik arıtımda en yaygın kullanılan proses aktif çamur sistemleridir (Koçyiğit 2008).

Boyarmaddelerin ayrışmaya karşı dirençli yapıda olmaları ve mikroorganizmalara karşı toksik etki oluşturmasından dolayı renk gideriminde verim oldukça düşük olmaktadır. Bu sebeple azo boyarmaddeye sahip atıksular da renk giderimi için tek başına aerobik proseslerin kullanımında yeterli olmamaktadır. Bu nedenlerden dolayı aerobik reaktörlerin anaerobik arıtma ile birlikte kullanımının tekstil endüstrisi atıksularında renk giderimi için etkili olabileceği düşünülmektedir (Giray 2014).

1.6.2 Anaerobik Yöntemler

Anaerobik ayrışma, oksijensiz ortamda mikroorganizmaların organik maddeleri parçalanmasıdır. Anaerobik proseste ilk etapta katı organik bileşikler, sistemdeki mikroorganizmaların hücre dışı enzim salgılarıyla, hidrolize edilerek kolay, çözünebilir organik bileşikler haline getirilir. Oluşan bu fermentasyon ürünleri asidojenik bakteriler tarafından tüketilip ve asetik asit, karbon dioksit ve moleküler hidrojen oluşturur. Metanojenik bakteriler ise asetik asit ve karbondioksiti gaz formdaki metana dönüştürür. Anaerobik arıtma, çoğunlukla organik madde kirliliği fazla olan atıksuların arıtılmasında uygulanmaktadır (Filibeli ve diğ, 2000).

Aerobik arıtmaya göre anaerobik sistemler, oksijene ihtiyaç duymaması, metan gazı oluşturması ve az miktarda çamur oluşturması sebebiyle daha avantajlı sistemlerdir.

1.7 Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemler; tekstil endüstrisi atıksularında uzun yıllardır en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntemlerin tercih edilmesindeki en önemli

neden atıksu kompozisyonunda oluşan değişimler kimyasal madde veya kullanılan kimyasal dozunda yapılan değişikliklerle kolaylıkla arıtılabilmektedir (Erol 2007). Kimyasal proses özellikle renkli veya ince dağılmış katı taneciklere sahip atıksularda kullanılmaktadır. Kimyasal yöntem uygulanan atıksularda genellikle büyük hacimlerde çamur oluşmaktadır (Yavuz 1998). Tekstil atıksularının arıtılmasında uygulanan kimyasal yöntemlerin arasında, koagülasyon-flokülasyon ve ileri oksidasyon prosesleri gösterilmektedir.

1.7.1 Koagülasyon – Flokülasyon

Atıksu arıtma tesisine gelen suların birçoğu, kolloidal kil ve silt taneciklerinden oluşmaktadır. Bu tanecikler elektrostatik bir yüke sahiptirler. Elektrostatik yüke sahip olması sebebiyle, tanecikler sürekli hareket halinde oldukları için bir araya gelmeleri engellenmektedir. Koagülantlar (yumaklaştırıcılar) ve yardımcı koagülantlar olarak bilinen (en yaygın yumaklaştırıcı alum $Al_2(SO_4)_3$ ve kireç) kimyasal bileşikler atıksuya karıştırılmaktadır. Öncelikle bu ince taneciklerin yükleri nötralize edilir. Böylece bu ince taneciklerin yapışkan, birleşebilir kütleler haline gelmesi sağlanır. Bu şekilde tanecikler birleşerek, büyük, hızlı çökebilen tanecikler oluşturabilirler.

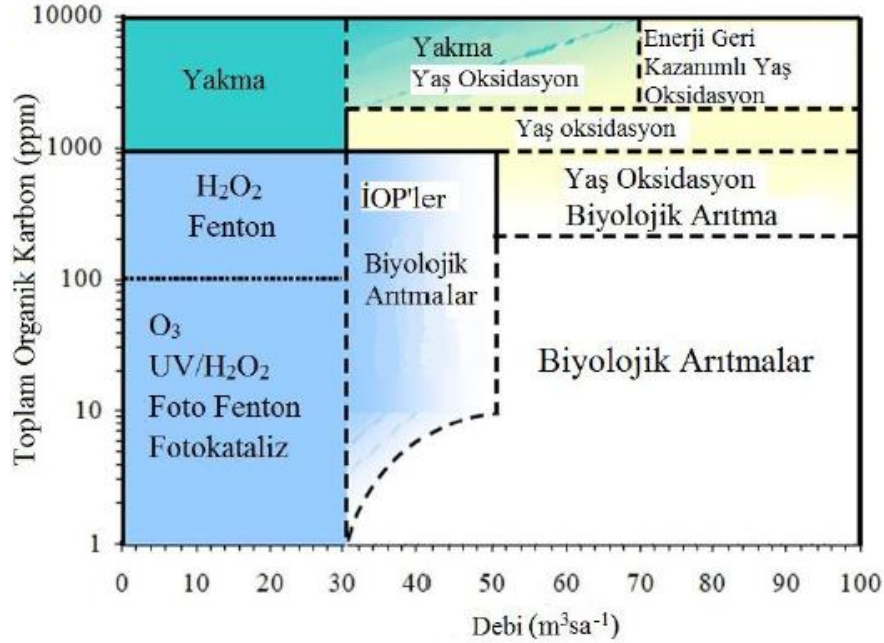
Koagülasyon prosesi, suda kolay çökebilen iri taneciklerin oluşumunu sağlayarak, suyun askıda kolloidal bileşiklerden uzaklaştırılmasıdır (Giray 2014). İri taneciklerin daha fazla büyütülmesi için uygulanan fiziksel işleme ise “flokülasyon” adı verilmektedir.

1.7.2 İleri Oksidasyon Prosesi (İOP)

İleri arıtma teknolojilerinden biri olan ileri oksidasyon prosesi (İOP); farklı reaksiyon ile aynı kimyasal özelliğe sahip sistemlerin kullanıldığı, hidroksil radikallerinin ($OH\bullet$) üretimine dayalı bir sistemdir. Hidroksil radikallerinin ($OH\bullet$)

oluşumunu sağlayan ileri oksidasyon prosesleri (İOP), çok sayıdaki organik maddeyi hızlı ve seçici olmadan oksitlemesinden dolayı son yıllarda klasik arıtma proseslerine alternatif olarak gösterilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri kullanılarak yapılan farklı çalışmalar ile atıksuyun toksik madde içeriğinin minimize edilmesi, renk ve organik madde giderimi ile bu proseslerin etkinliği ispatlanmıştır. Başlıca ileri oksidasyon prosesleri, hidrojen peroksit (H_2O_2), ozonlama (O_3), UV ışırma, fenton prosesi (H_2O_2/Fe^{+2}) ve bu proseslerin kombine kullanıldığı sistemlerden oluşmaktadır (Cırık 2013).

Atıksu debisi ve atıksuyun toplam organik karbon miktarına göre Şekil 1.3’de farklı ileri oksidasyon proseslerinin uygulanma aralığı verilmiştir. Şekil 1.3.’de görüldüğü gibi UV ışırma ve ozonlama proseslerinde, az miktarda atıksu debisi ve düşük organik maddelerde çalışılması gerekirken, yakma veya ıslak oksidasyon prosesleri ise yüksek organik madde içeriğine sahip atıksularda debiye bağılı olarak seçilmelidir. Ayrıca, yüksek debili fakat düşük organik madde içeriğine sahip atıksularda öncelikle biyolojik arıtma tercih edilmelidir.



Şekil 1.3: Farklı İOP uygulanma aralığı (Hancock 1999).

Atıksuda renk gideriminde en çok kullanılan ileri oksidasyon proseslerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 1.3’de kısaca belirtilmiştir.

Tablo 1.3: Tekstil atıksuyunda kullanılan İOP'lerin avantaj ve dezavantajları (Cırık 2013).

İOP	Avantaj	Dezavantaj
UV/O₃	Gaz formunda beslenir, özellikle reaktif boyarmadde olmak üzere hemen hemen tüm boyarmaddelerde etkili renk giderir, çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresinde etkili renk giderimi sağlar, arıtılan suyun geri kullanılması durumunda ozon kararsız olduğu için problem oluşturmaz	Nötr veya bazik pH değerinde etkili, disperse boyalar için renk giderimi zayıf, KOİ giderimi zayıf, kullanım alanı yakınında üretim gerekliliği (ozon kararsızdır), zehirli bir gazdır, çalışma ortamı iyi havalandırılmalıdır, yüksek maliyet (ozon jeneratörü, UV, sıvı oksijen /hava), bulanıklık artışı
UV/H₂O₂	Çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresi, KOİ giderimi, sıvı formda ve kararlı, tekstil endüstrisinde kullanılması	Tüm boyarmaddeler için uygulanamaz, radikal üretimi için UV, ozon veya metal ile kullanılmasının gerekliliği, etkili UV nüfuzu için AKM gideriminin gerekliliği, düşük pH'larda daha etkili etkili UV nüfuzu için UV lambanın quartz ceket içinde atıksuya daldırılma ve soğutma gerekliliği
Fenton Reaktif	Suda çözünen ve çözünmeyen boyalarda etkili renk giderimi, yüksek AKM konsantrasyonlarında etkili, Basit ve kolay ekipman/uygulama, yüksek KOİ giderimi (reaktif boyalar hariç)	Dar pH aralığında etkili (pH < 3,5), çamur oluşumu (T>65 °C şartlarında çok düşük ,1-2 mg/L Fe ilavesi ile çamur oluşumu önlenbilir), uzun reaksiyon süreleri

1.7.2.1 Ozon Oksidasyonu

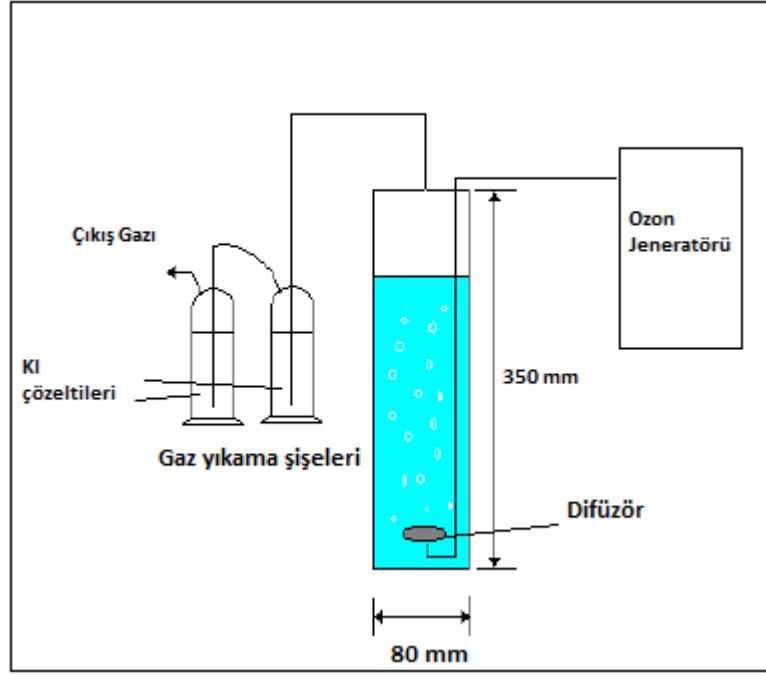
Kararsız bir yapıya sahip olan ozon (O₃), oksijenin (O₂) parçacıklara ayrıldıktan sonra başka bir oksijen atomu ile birleşmesiyle meydana gelmektedir. Oksijen molekülünü ayırmak için gerekli enerji kaynağı dış kaynaklardan üretilebilir veya doğal olaylardan oluşabilmektedir. Ozon elektroliz, fotokimyasal tepkimeler, radyokimyasal tepkimeler ve oksijenin gaz ortamına elektrik verilmesi yöntemleri ile elde edilebilmektedir. Ultraviyole ışığı, güneş ışığı ve şimşek çakması doğal olarak ozon oluşumuna neden olabilecek kaynaklardır (Sevimli 2000).

Ozon (O₃) oksijenin üç atomlu bir allotropu olup mavi renkli, ağır ve kalıcı kokuya sahip bir gazdır. Ozon, aktif veya atomik oksijen olarak isimlendirilebilir. Güçlü bir oksidan olup, oksidasyon etkisi aşağıdaki denklemde belirtilmiştir.



Ozon molekülü hidroksil radikaline göre daha seçici ve zayıf bir maddedir. Bu sebeple birçok oksidasyon tepkimesinin gerçekleşmesinde kullanılan ve tercih edilen bir oksidandır (Rice 1997). Tekstil endüstrisinde atıksuların arıtılmasında kullanılan ozon kimyasal oksidasyon yöntemlerindedir. Ozon oksidasyonu ile su içerisindeki çözünmeyen dispers boyalar haricindeki tüm boyarmaddelerin rengi giderilmektedir. Organik madde bulunmayan suların yeniden kullanılması için istenilen renk değerinin sağlanabilmesi ve biyolojik arıtmaya dirençli maddelerin oksitlenerek daha fazla verim alınmasında bu yöntem daha fazla tercih edilmektedir (Aydoğdu 2012).

Ozon oksidasyon prosesinde kimyasal oksijen ihtiyacı çok azalır ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı artar. Birçok boyarmadde klor ve kükürt içeriğine sahip olmasından dolayı parçalanma ürünleri çoğunlukla toksik özellikte olabilmektedir. Şekil 1. 4' ozon oksidasyonunun uygulamasının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.4: Ozon oksidasyon prosesinin uygulaması.

Ozonlamanın yarılanma ömrü azdır. Bu nedenle ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve çok yüksek maliyete sahip olması bu prosesin dezavantajıdır. Ozonun bozunması alkali şartlarda arttığı için atıksuyun pH'nın sürekli kontrol edilmesi gerekmektedir. Ozonlamaya etki eden faktörler aşağıda belirtilmiştir:

Atıksu pH değeri:

Ozon, boyarmadde ile iki çeşit tepkime oluşturmaktadır (İnce ve Tezcanlı 2001). Ozonlama prosesinde atıksuyun pH değeri 5-6 altında olduğunda ozon genellikle O_3 formunda olup, boyarmaddelerin bileşiminde çift bağlar ile tepkimeye girmektedir. Atıksuyun pH değeri 8'den yüksek olduğunda ozonun parçalanması sonucu hidroksil radikali oluşturmaktadır. Bu hidroksil ($OH\bullet$) radikali hızlı ve seçici olmasından dolayı birçok organik madde ile tepkimeye katılmaktadır. Bu nedenle, tekstil atıksuyunda pH değerinin 8'den yüksek olması, serbest radikal oluşumu ve tam renk giderimini sağlaması açısından avantaj olarak görülmektedir.

Atıksu sıcaklığı:

Ozon tüketimi ve renk giderim hızını atıksuda bulunan yüzey aktif maddeler etkilemektedir. Atıksuyun sıcaklığı $35\ ^\circ C$ 'den yüksek olduğu durumlarda ozonun oksijenle çözünme hızı artmaktadır. Bu nedenle atıksuyun sıcaklığı $35\ ^\circ C$ ' den düşük

olduğu zamanlarda ozon tekniği ile renk gideriminde daha yüksek verimler alınması öngörülmektedir.

Atıksuda bulunan boyarmaddenin çözünürlüğü:

Tekstil atıksuyunun arıtılmasında kullanılan ozon boyarmadde ile gaz sıvı fazında tepkimeye girdiğinden boyanın çözünürlüğü renk giderim veriminde etkilidir. Bu nedenle, basit kimyasal yapılara sahip olsalar bile, dispers boyaların suda çözünürlüğü minimum olduğundan bu tip boyaların daha çok kullanıldığı atıksularda ozon ile renk giderimi çok yavaştır. Atıksularda, asitliğin ve reaktif boyarmaddelerin sudaki çözünürlüğü fazla olduğu için ozon ile renk gideriminde yüksek verimler elde edilmektedir (İnce ve Tezcanlı 2001).

Atıksuda bulunan boyarmaddenin kimyasal yapısı:

Boyarmaddenin kimyasal yapısı ozon ile renk giderim veriminde farklı etkiler yaratmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda elektron çeken gruplara sahip boyarmaddenin ozon ile renk gideriminin az olduğu, içerisinde sodyum bulunan boyarmaddenin ozon ile renk gideriminin potasyuma sahip boyarmaddeninkine göre daha fazla olduğu, amino gruba sahip boyarmaddenin ozon ile renk giderim veriminin fazla olduğu ve sülfonik asit grubuna sahip boyarmaddelerin ozonun elektrofilik atağına dirençli olduğu (atıksu pH değeri 5-6 olduğunda) bilinmektedir.

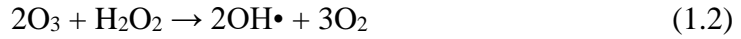
Atıksu içerisindeki yardımcı kimyasallar:

Atıksuda bulunan fazla miktarda karbonat, bikarbonat iyonlarının hidroksil radikali ile hızlı ve seçici reaksiyonu, ortamda boya ile tepkimeye girmesi istenen hidroksil miktarını minimuma indirgeyerek ozon ile renk giderim verimini azaltacaktır. Bu tür atıksularda UV ve ozon kombine sistemleri önerilebilir.

Uygulamada ozon oksidasyon prosesinin mevcut biyolojik arıtma prosesleri sonrası atıksuda renk giderimi amacı ile kullanılması için daha düşük dozda ozon konsantrasyonunun kullanılması (işletme maliyetini düşürmek için) daha uygundur.

1.7.2.2 O₃/H₂O₂ Oksidasyon Yöntemi

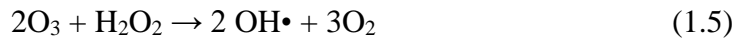
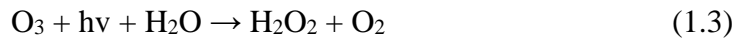
O₃/H₂O₂ oksidasyon yönteminde hidrojen peroksit (H₂O₂) ozonun aktivatörü olarak kullanılmakta ve ozonun OH• radikallerine parçalanmasını hızlandırmasında rol oynamaktadır. Asidik şartlarda hidrojen peroksit, ozon ile çok yavaş tepkimeye girerken, yüksek pH'da ozon, •HO₂ meydana getirmektedir. Bu durumda renk giderim verimi artarken atıksuda ek bir kirlilik yükü oluşmaktadır. Tepkimede temel olarak kullanılan hidrojen peroksit yüksek konsantrasyonda uygulandığında reaksiyonu bozmaktadır. Bu tepkimenin denklemi (1.2)'de belirtilmiştir (Bahadır 2012).



Tekstil endüstrisinde H₂O₂/O₃ prosesi, renk gideriminde metal kompleks veya mavi dispers boyarmaddelerin arıtımı için uygun bir ileri oksidasyon yöntemidir (Marechal ve Slokar 1998).

1.7.2.3 O₃/UV Oksidasyon Yöntemi

Ozon/UV radyasyonu ile birlikte suda hidrojen peroksit oluşumuna sebep olur ya da ozon UV ışını ile tepkimeye girerek OH• radikali üretir. Peyton ve Glaze (1988), Ozon/UV oksidasyonu sırasında H₂O₂ meydana geldiğini ve bu tepkimelerden sonra gerçekleşen reaksiyonların UV/H₂O₂ oksidasyon yöntemine benzer şekilde geliştiğinden bahsetmektedirler. O₃/UV prosesi esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir (Birgül 2006);



Nemli havada ozonun fotolizi sonucu hidroksil radikali aşağıdaki şekilde oluşmaktadır:



Radikal oluşumuna dayanan bu reaksiyonların en önemli dezavantajı sudaki bikarbonat gibi radikal harcayan iyonlarının bulunmasıdır. Aynı zamanda alkalitenin giderilmesi gereklidir.

Hidrojen peroksitin fotolizi oldukça yavaştır. Tüm tepkimeler ozon ile hidrojen peroksit arasında gerçekleşmektedir. Aynı zamanda bu tip oksidasyon prosesleri, ozon ve UV ışığının yüksek üretim maliyetleri sebebiyle çok fazla tercih edilmemektedir.

1.7.2.4 O₃/UV/H₂O₂ Oksidasyon Yöntemi

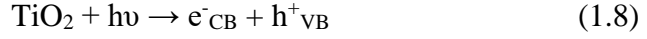
Ozonda pH parametresinin yükselmesi ile hidroksil radikalının oluşumu da artmaktadır. Ayrıca ozonun UV ışığı ile birlikte kullanılması hidroksil radikalının oluşumuna ayrı bir katkı sağlamaktadır. Bu yönteme ilave olarak hidrojen peroksidin katılması sonucu daha iyi verimler alınmasını sağlamaktadır (Hörsch 2000).

Ortamda bulunan ozona UV ışığının ilave edilmesi durumunda ozondaki süperoksit iyonu ayrışmakta ve ortamda suyun da etkisi ile birlikte hidrojen peroksit meydana gelmektedir. Contreras ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada O₃/UV/H₂O₂ prosesinin hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir ileri oksidasyon yöntemi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu yöntem, yüksek kirlilik taşıyan atıksuların arıtımında kullanılan en etkin metotlardan birisidir (Birgül 2006).

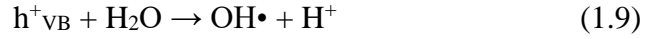
1.7.2.5 UV/TiO₂ Oksidasyon Yöntemi

UV/ TiO₂ oksidasyon yönteminde kullanılan radikal kaynakları yarı-iletken yapıdadırlar. Yarı-iletkenler, iletken ve yalıtkan arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan katılardan oluşmaktadır. Yarı-iletkenler iki farklı enerji bandından oluşmaktadır. Her bant bulunduğu enerji düzeyi spektrumunu içermektedir. Enerji bantlarının enerji düzeyleri arasındaki ayırım, küçük ve genellikle sürekli bir spektrum formundadır.

Titanyum dioksitin (TiO₂) bant açıklığı 3,2 eV'tur. Bu değeri aşması için gerekli olan dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olmalıdır. Birincil fotokatalitik mekanizma aşağıda belirtilmiştir (Al-Ekabi ve diğ. 1993).



TiO₂ bileşiği yüzeyinde, bant boşlukları H₂O ve OH⁻ ile tepkimeye girerek OH• radikalini oluşturmaktadırlar.



Oda sıcaklığı ve basıncında oksidasyon, güneş ışığı gibi doğal kaynaklardan yararlanılması, titanyumun maliyetinin düşük olması, prosesin düşük miktardaki konsantrasyonlarda uygulanabilmesi ve herhangi bir ilave ek maddeye gerek olmaması UV/TiO₂ prosesinin avantajlarından (Dokuzoğlu 2008).

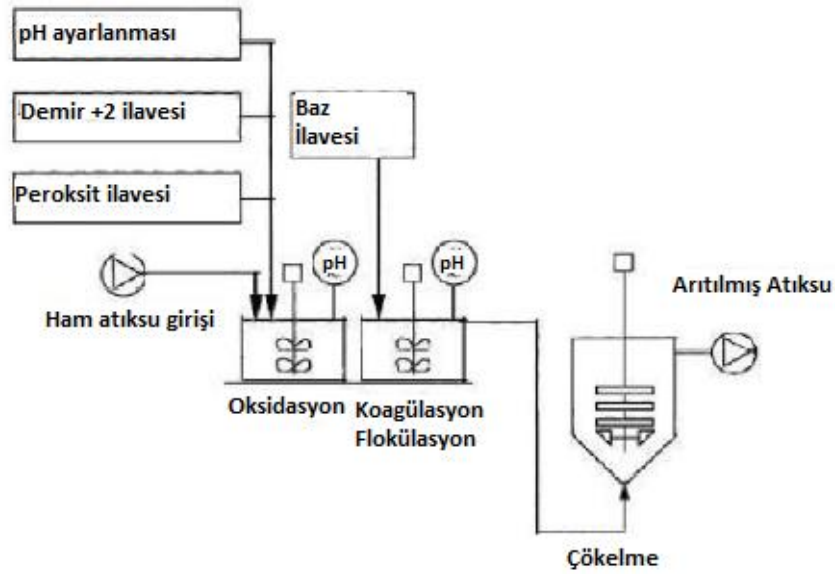
1.7.2.6 Fenton Oksidasyon Yöntemi

Fenton oksidasyon prosesi, H.J.H. Fenton tarafından 1894 yılında bulunmuş ileri oksidasyon yöntemidir. Asidik ortamda Fe⁺² ve hidrojen peroksit (H₂O₂) arasındaki tepkimelere dayanmaktadır. Hidroksil radikalleri art arda oluşan redoks reaksiyonların sonucunda meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri çok fazla oksitleme kapasitesine sahiptirler. Fenton reaktifi hidrojen peroksit ferro iyonundan oluşmaktadır. (Spetch ve diğ. 1996, Şirin 2010).

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında biyolojik yöntemler daha çok tercih edilmesine karşın, atıksularda dirençli organik kirleticilerin arıtılabilmeleri için biyolojik arıtma sonrası ileri oksidasyon prosesleri (İOP) renk ve KOİ parametrelerinde istenilen deşarj limitlerinin altına inilmesi noktasında önem arz etmektedir. Fenton metodu dirençli organik kirleticilerin gideriminin sağlandığı ileri oksidasyon prosesi olarak kullanılmaktadır (Şirin 2010).

Fenton oksidasyon prosesi, atıksu içerisinde oksitlenebilir formda bulunan maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Fenton tepkimesi, atıksu için tanımlanan KOİ, toksisite ve renk gibi kirlilik parametrelerinin gideriminde ve biyolojik olarak

parçalanabilirliğin artırılmasında kullanılmaktadır. Şekil 1.5’de fenton prosesinin akım diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 1.5: Fenton prosesi akım diyagramı (Şirin, 2010).

Fenton oksidasyon prosesi aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır (Kang and Hwang, 2000).

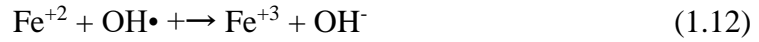
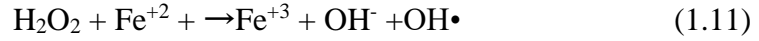
- Atıksu asidik koşullara yani pH 2 ile 5 aralığına getirilir.
- Fe²⁺ iyonu (demir sülfat veya demir klorür) eklendikten sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşturulur. Bu sırada oksidasyonla yüksek moleküllü organik maddeler daha küçük moleküllere dönüşerek Fe²⁺ iyonu Fe³⁺ iyonuna yükseltgenir.
- Oksidasyon reaksiyonu tamamlandıktan sonra kireç veya sodyum hidroksit kimyasalları ile nötralizasyon işlemi gerçekleştirilerek Fe³⁺ iyonunun en iyi çökelme aralığı olan pH 7 ile 8 aralığına getirilir.
- Nötralizasyon işlemi sonrası Fe³⁺ iyonlarının çökebilmesi için belirlenen bekleme süresinin sonunda numunenin üst duru fazı dipteki çamurdan ayrılır.

Tablo 1.4’de fenton oksidasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları belirtilmiştir.

Tablo 1.4: Fenton oksidasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları (Şirin 2010).

Avantajları	Dezavantajları
Demir ve hidrojen peroksit kimyasallarının maliyet açısından uygun olması	Tuz oluşturmaları
Yatırım maliyetinin az olması	Ek kimyasalların maliyetleri
Biyolojik arıtma prosesi için zehirliliğin azalması	Oluşan çamurun bertaraf problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi (1-2 saat)	Köpük oluşum problemi

Asidik ortamda Fe^{+2} ve hidrojen peroksit (H_2O_2) arasındaki redoks tepkimeleri aşağıda belirtilmiştir:



Katalitik döngüde Fe^{+2} iyonu tekrardan oluşmaktadır. Proseste H_2O_2 mevcut olduğu sürece, Fe^{+2} ve Fe^{+3} arasında devamlı bir döngü olacaktır. Oluşan hidroksil radikali ($OH\bullet$) organik maddeye saldırarak çözültideki kirleticileri karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) gibi son ürünlere kadar parçalamaktadır:

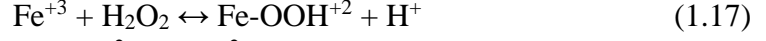


Burada oksidasyon, dimerizasyon (iki özdeş molekülün birleşerek daha büyük molekül oluşturmaları) ve indirgeme olmak üzere üç tip tepkime gerçekleşir:

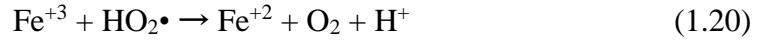
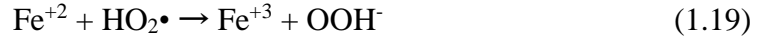


(1.11)-(1.16) denklemleri Fenton reaksiyonları olarak bilinmektedir.

(1.11) ve (1.12) denklemlerinde oluşan Fe^{+3} iyonu da H_2O_2 ile tepkimeye girerek $OH\cdot$ radikalinden daha az reaktif $HO_2\cdot$ radikalini dönüşmektedir. Bu tepkimeler ise Fenton benzeri oksidasyon (Haber-Weiss reaksiyonları) olarak adlandırılmaktadır:



Fakat Fenton-benzeri oksidasyonun reaksiyon hızı Fenton oksidasyonundan daha yavaş gerçekleşmektedir. $OH\cdot$ radikalinin oluşumu Fenton için ana basamak olsa da aşağıdaki tepkimeler de oluşmaktadır (Tarr 2003, Neyens and Baeyens 2003, Lucas and Peres 2006; Ntampeglitis ve diğ. 2006).



Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve organik ve inorganik kirleticilerin miktarı Fenton prosesi etki eden faktörlerdir. Bu faktörler reaksiyon verimine de etki etmektedir.

Fenton prosesinde kirleticilerin parçalanmasında pH etkin bir faktördür. Fenton prosesi ile yapılan deneysel çalışmalarda, optimum pH 3 civarında uygulanır. Çok düşük pH'larda $[Fe^{+2}(H_2O)]^{2+}$ oluşumundan dolayı daha az hidroksil radikali üretilirken; pH > 4 olması halinde Fe^{+2} komplekslerinin oluşumu meydana geldiğinden parçalanma hızı düşer.

Demir iyonu konsantrasyonunun artması ile parçalanma hızı da yükselir. Fakat belli konsantrasyonun üzerine çıkınca parçalanma hızı oldukça düşük olup, çıkış suyunda çözülmüş veya askıdaki demir miktarı yükselmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalarda 30°C sıcaklık optimum sıcaklık koşulu olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık parametresinin 10°C den 40°C'ye çıkması ile parçalanma veriminin değişmediği tespit edilirken; 40°C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin uygulanması öngörülmektedir.

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun fazla olması genellikle kirleticilerin parçalanma hızını yükseltmektedir. Fakat fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonunun olması durumunda hidroksil radikalleriyle tepkimeye gireceğinden

önerilmemektedir. Aynı zamanda yüksek miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu, KOİ'nin artmasına da sebep olmaktadır.

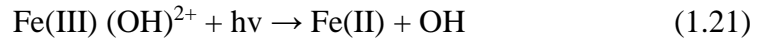
Genellikle, Fenton prosesi uygulamaları daha az kirletici konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtılmasında uygundur. Endüstriyel atıksular için çoğu zaman Fenton prosesi ile oksidasyondan önce seyreltme işlemi yapılması gerekmektedir. Fenton prosesi ile p-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı bir çalışmada, p-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde Kimyasal Fenton prosesi ile p-klorofenolün parçalanma veriminin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

1.7.2.7 Foto-Fenton Oksidasyon Yöntemi

Fenton oksidasyonunun bu çeşidinde katalizör olarak UV radyasyonu uygulanmaktadır. Bu prosede UV ışınları Fenton tepkimesini hızlandırmakta ve Fe⁺³ iyonlarının foto indirgenmesi sonucu Fe⁺² miktarının artmasını sağlamaktadır. Foto-fenton reaksiyonları 3 aşamada gerçekleşmektedir:

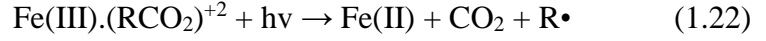
- Fe⁺³'ün Fe⁺²'ye indirgenmesi
- Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu
- Hidrojen peroksitin fotolizi

Fe (III) hiroksilatının veya ferrihidroksalatın (Fe(III) (OH) ⁺²) radyasyon etkisi ile bozunması sonucu aşağıdaki reaksiyonlarda görüleceği gibi Fe(II) iyonunu ve hidroksil radikalini oluşturmaktadır.



Bu reaksiyonlar dalga boyuna bağlıdır. Düşük dalga boyu organik maddelerin parçalanma hızını arttırmaktadır. Dalga boyu arttıkça hidroksil radikali ve Fe(II) iyonunun etkisi azalmaktadır (Faust ve Hoigne 1990).

Fe(III) iyonları karboksilat ve polikarboksilatlarla iyon çiftini oluştururlar. Bu bileşikler, fotokimyasal olarak aktif ve uyarıldıklarında da Fe(II) iyonu oluşturabilecek durumdadırlar (Balzani ve Carassiti 1970). Reaksiyon denklem aşağıdaki gibidir:



R• radikali, çözülmüş oksijenle tepkimeye girebilir ve daha sonra ayrılabilir. Fe(II) iyonları da Fenton oksidasyonu tepkimesine katılarak hidroksil radikalini oluşturmaktadırlar. Karboksilatlar organik kirletici maddelerin oksidasyonu sırasında fotokatalizör haline dönüşmektedirler.

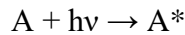
Hidrojen peroksitin direkt fotolizinde kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahip demir komplekslerinin bulunduğu ortamda, kirleticilerin fotodegradasyona katkısı düşük seviyededir.

1.8 Katalitik Ozonlama

Katalizörün ozonlama reaksiyonuna eklenmesiyle gerçekleştirilen bir ileri oksidasyon prosesidir. Homojen ve heterojen katalizörlerle reaksiyon verimi yükseltilmektedir. Homojen katalitik ozonlama sulu çözeltiliye metal iyonları uygulanarak yapılmasıdır. Heterojen katalitik ozonlama ise metal oksitlerle gerçekleşen bir prosesdir (Küni 2009).

1.8.1 Homojen Katalitik Ozonlama

Fotokimyasal reaksiyonlarda ışığın madde üzerine düşmesiyle kırılma, yansıma, dağılma ve absorplama olayları oluşmaktadır. Kırılma, yansıma ve dağılma olaylarında ışığın enerjisi korunmaktadır ve moleküllere aktarılması yapılmamaktadır. Absorplama olayında fotonla molekülün etkileşimi durumunda ise ışığın enerjisi moleküle geçmektedir. Bu etkileşimle ilgili genel olarak aşağıdaki gibi gösterilmektedir:



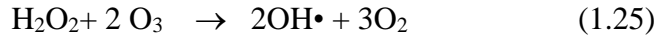
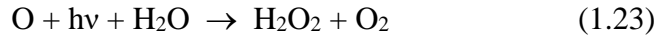
Burada;

A: Temel enerji seviyesindeki molekül

hν: Absorplanan foton

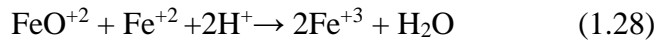
A*: uyarılmış moleküldür.

Molekülün elektronik düzeyden uyarılmış düzeye $h\nu$ foton enerjisi ile geçer ve fotonun enerjisi uyarılmış moleküle geçmiş olur. Depolanmış olan enerji farklı bileşiğe geçirilebilir, ışık ya da ısı olarak çevreye yayılabilmektedir. Geçiş enerjisi çoğunlukla görünür ve UV bölgesindeki ışınlarla denk gelmektedir. Bu yüzden ozonlama tepkimelerinde UV radyasyonu kullanılmaktadır. Ozonun suda UV radyasyonu ile fotolizi sonucu, hidroksil radikali oluşmakla birlikte ultraviyole ışını veya ozonla tepkimeye girerek hidrojen peroksit katalizörü meydana gelmektedir. Bu tepkimler aşağıda gösterilmiştir.



UV ışının kullanımını yanında homojen katalizlenme proseslerinin hızlanması için farklı katalizörler de kullanılmaktadır. Katalizör olarak Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ag^{+1} , Ni^{+2} gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır. Ozonun parçalanması sonucu çözültideki iyonlar $O_2\cdot^-$ radikali oluşturmaktadır. O_3 atomuna $O_2\cdot^-$ den bir elektron transfer olması sonucu $O_3\cdot^-$ ve $OH\cdot$ radikalleri oluşur.

Fe^{+2}/O_3 mekanizması:



1.8.2 Heterojen Katalitik Ozonlama

Heterojen katalitik ozonlama oksidasyon prosesinde organik kirletici maddelerin parçalanması için metal oksitler kullanılmaktadır. Fe_2O_3 , $SrTiO_3$, In_2O_3 , K_4NbO_{17} , WO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve $ZnFe_2O_4$ heterojen katalizlemede kullanılan bazı metal oksitlerdir. Katalizörlerin kimyasal (kimyasal kararlılık) ve fiziksel özellikleri (yüzey alanı, yoğunluğu, gözenek hacmi, gözenek büyüklüğü, mekaniksel güç ve saflığı) heterojen katalizlenme tepkimelerinin verimliliğine etki etmektedir. Katalizörlerin yüzey özelliği ve boyutları en önemli parametrelerdir. Metal oksitin katalitik özelliğini asitlik ve bazlık değerleri belirlemektedir. Tüm

metal oksitler yüzeylerinde hidroksil gruplarına sahiptirler. Metal oksit yüzeyindeki hidroksil grupları Bronsted asiti gibi davranmaktadır. Alümina, TiO₂ ve ZnO' in kimyasal yapısı silikadan farklıdır. Bu metal oksitler silikaya karşılık hem iyon hem de ligand değiştirici olarak bilinmektedir. Sıfır yük noktasının düşük pH' ı sonucu silika yalnızca katyon değiştirici özelliindedir. Alümina, TiO₂ ve ZnO silikaya karşılık Lewis asit bölgesindedir ve oksitlerin ligand değiştirme yeteneğine sahiptir. Son yıllarda heterojen katalizlenme yönteminde en uygun katalizör, nanokristal TiO₂ fotokatalizörü olduğu tespit edilmiştir. TiO₂ varlığında fotokatalitik bozunma ile son yıllarda yapılan birçok çalışmadan olumlu sonuçlar alınmıştır. Proses uygulanması kolay, maliyetinin düşük olması, kısmi/tam organik kirletici giderimi nedeniyle diğer proseslere göre daha çok tercih edilmektedir (Küni 2009).

1.9 Örnek Literatür Çalışmaları

Giray (2014), yaptığı çalışmada Kahramanmaraş'ta kumaş boyaması yapan bir tekstil fabrikasından alınan atıksuyunun fenton ve ultrases fenton yöntemleriyle arıtımını incelemiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre fenton oksidasyon prosesi için optimum şartlar pH = 3, demir iyonu konsantrasyonu = 0,20 g/L, H₂O₂ konsantrasyonu = 2,22 g/L, oksidasyon süresi 90 dakika olarak tespit etmiştir. 60 dakikalık çökelme işlemi sonrasında elde edilen Pt - Co verimi % 97,11; renklilik sayısı (RES) verimi 436 nm'de % 96,79, 525 nm'de % 97,83, 620 nm'de % 97,81 olarak bulmuştur. Optimum KOİ giderimini % 88,97 ve AKM giderimini ise % 77,14 olarak hesaplamıştır. Ultrases fenton oksidasyon metodu için ise 35 kHz ultrasonik frekans altında, optimum pH = 3 demir iyonu konsantrasyonu = 0,20 g/L, H₂O₂ konsantrasyonu = 1,65 g/L, temas süresi = 60 dakika olarak bulmuştur. 60 dakikalık çökelme süresi sonunda renk giderimi Pt-Co verimi % 97,48; RES verimi 436 nm'de % 96,65, 525 nm'de % 98,26, 620 nm'de % 98,77 bularak rapor etmiştir. Aynı şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda en iyi KOİ ve AKM giderim verimi % 88.26 ve % 74.28 olarak hesaplamıştır. Ayrıca bu çalışmada kullanılan tekstil atıksuyunun arıtımı için fenton ve ultrases fenton oksidasyon metodlarının giderim verimleri kıyaslamıştır. Buna göre ultrases fenton oksidasyon metodu ile en iyi arıtım sağlamıştır.

Eren (2009), çalışması kapsamında azo gruba ait Reactive Yellow 15 (RY15), Direct Yellow 9 (DY9), Reactive Red 141 (RR141); methine gruba ait Basic Yellow 51 (BY51) ve azin gruba ait Acid Black 2 (AB2) tekstil boyarmaddelerinin homojen ve heterojen İOP ile parçalanabilirliğini incelemiştir. Fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmaları; pH=3'te BY51 ve RY15 için %98'in üzerinde renk ve %92'nin üzerinde KOİ verimi elde etmiştir. Aynı deneysel şartlarda BY51'in Fenton-benzeri oksidasyonunda elde edilen renk ve KOİ verimleri ise %64,6 ve %43,2'dir. Fenton-benzeri proses için optimum reaksiyon pH'ı 4 olarak bulmuştur.

Birgöl (2006) çalışmasında Bursa ilindeki bir tekstil fabrikasının atıksularına kimyasal arıtma ve ileri oksidasyon proseslerini uygulayarak KOİ ve renk giderim verimlerini incelemiştir. Çalışmada endüstrinin mevcut atıksu arıtma tesisindeki dengeleme havuzundan alınan atıksu numunelerinde koagülasyon, fenton, fenton-benzeri ve ozonlama deneylerini yapmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda KOİ ve renk parametrelerinde en iyi giderim verimleri fenton prosesi ve ozonlama proseslerinden elde edilmiştir. Fenton prosesinde renk ve KOİ giderim verimleri % 96 ve % 52 iken, ozonlamada renk ve KOİ giderim verimleri % 98 ve % 51 olarak bulmuştur. Ayrıca uygulanan proseslerin işletme maliyetleri de incelenmiş olup ilk yatırım ve işletme maliyetleri de dikkate alınarak fenton ve ozon prosesinin, tekstil atıksularında renk ve KOİ gideriminde uygun bir yöntem olacağı rapor etmiştir.

Güneş ve Cihan (2015), yaptıkları çalışmada, atıksulardan Fenton prosesi ile KOİ ve renk gideriminde gerekli şartlar için optimizasyon çalışması yapmışlardır. H₂O₂ miktarı (mmol/L), reaksiyon süresi (saat) ve H₂O₂/Fe²⁺ oranı olmak üzere üç değişkenin KOİ ve renk giderim verimlerindeki etkilerini tespit etmişlerdir. KOİ ve renk giderme veriminde optimum şartlar H₂O₂ konsantrasyonu 8 mmol/L, temas süresi 3 saat ve H₂O₂/Fe²⁺ oranı 2,6 olarak belirlemişlerdir. Bu şartlarda en yüksek KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla % 82 ve % 93 olarak belirlemişlerdir.

Şirin (2010), çalışmasında, fenton prosesi ile kok atıksularının arıtılabilirliğini incelemiştir. Deneysel çalışma sonuçlarında, atıksuyun kendi pH'ı olan 7.8 ve 60 dk sürede klasik fenton prosesi ile %86 KOİ ve %99.5 fenol giderimi sağlandığını göstermiştir. Tüm deneylerde atıksuyun kendi pH'ı kullanmış, pH ayarlaması yapmamıştır. Uygun çalışma koşulu 300 mg/L Fe²⁺ ve 4000 mg/L H₂O₂ olarak

belirlemiştir. pH'daki ani düşüşten dolayı, reaksiyon süresi ve maliyeti ileri arıtım için klasik fenton prosesinin daha avantajlı olduğunu belirlemiştir.

Küni (2009) yaptığı çalışmada, Reaktif Kırmızı 195 monoazoik azo boyarmaddesinin ozonlama (O_3), homojen fotokatalitik ozonlama (O_3/UV), heterojen fotokatalitik ozonlama ($O_3/UV/TiO_2$) yöntemleri kullanılarak parçalanmasını araştırmıştır. Her bir oksidasyon prosesi için TOK ve renk giderimi belirlenmiştir. Yapılan deneylerde pH, RR195 derişimi ve TiO_2 'in miktarı gibi parametrelerin etkisi araştırmıştır. Deneyleri camdan yapılmış 300 mL' lik bir reaktörde gerçekleştirmiş ve ışık kaynağı olarak 365 nm dalga boyunda ışıma veren UV lambası kullanmıştır. Yapılan deneyler sonunda optimum şartlar boya konsantrasyonda 100 mg/L, ozon prosesinde pH 11, $O_3/UV/TiO_2$ sisteminde pH 7 ve TiO_2 miktarı 1 g/L olarak belirlemiştir.

Kütükcüoğlu (2011), yaptığı çalışmada tekstil endüstrisi atıksularında bulunabilen Acid Red 88 (AR 88) azo boyasının Fenton prosesi kullanılarak giderimini incelemiştir Fenton prosesinde; çok etkili, az kirleticiye sahip ve düşük derişimlerde toksik olmayan zararsız reaktifler kullanıldığından dolayı, boyalı atıksuların arıtımında bu prosesi tercih etmiştir. Çalışmayı iki aşamada gerçekleştirmiştir. Birinci aşamada Acid Red 88 boyasıyla oluşturulan sulu çözeltilerden kesikli fenton prosesiyle en etkili renk giderimi için optimum koşulları belirlemiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise fenton deneylerini sürekli sistemle tekrar etmiştir. Renk giderim verimleri kesikli Fenton prosesi için % 99,4; sürekli Fenton prosesi için % 95,5 olarak elde etmiştir. Deneysel sonuçlarda Acid Red 88 boyasının giderimi için Fenton prosesinin etkili olduğu belirtmiştir.

Öztürk (2007), yapmış olduğu çalışmada, fenton ve fotofenton proseslerinin kombine atıksu arıtma tesisi ön çökeltim havuzu çıkışından alınan atıksulara ön arıtım prosesi olarak uygulanabilirliğini incelemiştir. Çalışmasının ilk aşamasında fenton prosesi deneyleri yapılmış üst duru fazdan alınan numunelerde renk, $KOİ$ ve TOK parametrelerindeki değişimini incelemiştir. Fenton deneylerinde giderim verimlerini pH 3 değerinde renk giderimini %100, atıksuyun orijinal pH değerinde $KOİ$ giderimini %89, hem pH 3 hem de orijinal pH değerinde TOK giderimini %71 olarak elde etmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise fenton prosesine UV aydınlatması eklenmek suretiyle fotofenton deneylerini yapmıştır. Fotofenton

prosesinde orijinal pH değerinde KOİ, TOK ve renk giderimleri sırasıyla, %94, %90 ve %4 olarak elde etmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksu örnekleri tam entegre bir tekstil fabrikasının fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yapan atıksu arıtma tesisinin kaba ızgara bölümünden (giriş atıksuyu) alınmıştır. Fenton, fenton+aktif karbon, fenton+ozon, fenton+UV, fenton+UV/ZnFe₂O₄ prosesleri için 5 farklı atıksu üzerinde çalışılmıştır. Çalışılan bu atıksuların özelliklerine ait parametreler Tablo 2.5'de gösterilmiştir.

UV₂₅₄ analizleri için UV-1800 UV-VS spektrofotometre kullanılarak, 254 nm dalga boyunda ölçümler yapılmıştır. pH ölçümleri için WTW INOLAB 7310 masa tipi pH metre kullanılmıştır. pH ayarlamaları için NaOH (Merck) ve H₂SO₄ (Merck) kimyasalları kullanılmıştır. Tartımlar ise Precisa XB 220A marka hassas terazi ile yapılmıştır. KOİ deneyleri MERCK COD Cell Test Spectroquant marka KOİ kitleri kullanılarak yapılmıştır. KOİ analizlerinde ısıtma işlemi WTW-CR 3200 termoreaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KOİ ölçümleri için MERCK NOVA60 Spectroquant spektrofotometre kullanılmıştır.

Fenton oksidasyonu çalışmalarında farklı hızlarda zaman ayarlı olarak çalıştırılabilen VELP Scientifica marka jar testi cihazı ile yapılmıştır. Fenton oksidasyon deneylerinde fenton reaktifleri olarak; MERCK Emsure marka % 30'luk hidrojen peroksit (H₂O₂), MERCK Emsure marka demir sülfat heptahidrat (FeSO₄.7H₂O) kullanılmıştır.

Aktif karbon adsorpsiyonu için NORIT (sae_super 8035.7) marka toz aktif karbon (PAC) kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları GFL 3017 marka çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir.

Ozonlama deneylerinde 1 L cam ozon reaktörü ile 500 mL gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır. Ozon üretimi Sabo SLC-25 marka ozon jeneratörü ve Plusmed PM-KN04 oksijen konsantratörü kullanılarak sağlanmıştır.

UV deneylerinde 5 adet 14 Watt'lık UV-C lambası (toplam 70 Watt) kullanılmıştır. Katalizör olarak Nanografi firmasından 8-28 nm boyutunda temin edilen çinko demir oksit ($ZnFe_2O_4$) kullanılmıştır.

Tablo 2.5: Deneysel çalışmalarda kullanılan tekstil atıksuyunun özellikler

Analiz Parametresi	Endüstriyel Atıksuyun Değerleri
pH	11-13
İletkenlik	12115 μ S/cm
KOİ	1000-1800 mg/L
TOK	650 mg/L
Toplam Azot	63 mg/L
Toplam Fosfor	2,95 mg/L
AKM (MLSS)	850 mg/L
UV ₂₅₄	1,444 cm^{-1}

2.2 Metot

Tekstil atıksu örneğine fenton oksidasyonu, aktif karbon adsorpsiyonu, ozonlama ve UV prosesleri uygulanmış, arıtılan atıksuda UV₂₅₄ ve KOİ analizleri yapılmıştır.

2.2.1 UV₂₅₄ Analizleri

UV₂₅₄ analizleri için her deney aşamasından sonra filtrelenen numunelerin UV-VS spektrofotometre kullanılarak 254 nm'de absorbans ölçümleri yapılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: UV-VS spektrofotometre

2.2.2 KOİ Analizleri

KOİ analizleri için her deney aşamasından sonra filtrelenen numunelerden 2,5 mL alınarak hazır kitlere eklenmiş, karıştırılan kitler termoreaktörde 2 saat boyunca 148 °C'de parçalanmaya bırakılmıştır (Şekil 2.7 ve Şekil 2.8). 2 saat sonunda termoreaktörden çıkarılan numuneler oda sıcaklığına geldikten sonra spektrofotometrede KOİ değerleri mg/L cinsinden okunmuştur.



Şekil 2.7: KOİ analiz kitleri.



Şekil 2.8: KOİ kitlerinin termoreaktördeki görüntüsü.

2.3 Fenton Oksidasyonu

Yapılan tüm deneysel çalışmalar PAÜ Çevre Mühendisliği İçme Suyu Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Tekstil endüstrisinden alınan atıksu giriş numunelerine fenton oksidasyonu uygulanmıştır. Fenton prosesi deneyleri dijital kontrollü jar testi düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada öncelikle çalışılacak atıksu örneği üzerinde pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 parametreleri için optimum şartlar belirlenmiştir. Deneylerde Fe^{2+} (mM) / H_2O_2 (mM); 10/50, 10/100, 20/100, 20/200, 30/100, 30/150, 30/200, 40/100 olarak çalışılmıştır. İlk aşamada başlangıç pH'ları ölçülen numunelere, sırasıyla daha önce dozları belirlenmiş olan $FeSO_4 \cdot 7H_2O/H_2O_2$ katalizörü ilave edilmiştir. Numuneler jar testine alınmadan önce H_2SO_4 kimyasalı ile titrasyon yapılarak pH'ları 2,5 – 3,0 aralığına getirilmiştir. Jar testinde numuneler 2 dakika süre ile hızlı karıştırmaya (100 dev/dak) sonrasında 1 saat süre ile ise yavaş karıştırmaya (30 dev/dak) tabi tutulmuştur.

Karıştırma işlemleri tamamlandıktan sonra kimyasal reaksiyonun sonlanması için numunelerin pH değerleri NaOH çözeltisi ile 7,0-8,0 aralığına getirilmiş ve 2 saat çökmeye bırakılmıştır. Yapılan tüm işlemlerin öncesinde ve sonrasında her bir numunenin spektrofotometrede 254 nm'de absorbans değerleri ölçülmüştür. KOİ ölçümü öncesinde çökmeye bırakılan numunelerinn üst fazından alınan örnekler 5 dakika boyunca havalandırma işlemine tabi tutulduktan sonra filtrelenmiş ve daha sonra analiz edilmiştir. KOİ analizi termoreaktörde 148 °C'de 2 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

2.4 Fenton+Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Tekstil atıksu numunelerine fenton prosesi sonrasında aktif karbon adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Numuneler üzerine farklı dozlarda toz aktif karbon (PAC) eklenerek çalkalayıcıda (200 dev/dk) 2 saat adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon işleminin ardından 45 dk çökmeye bırakılan numunelerin duru üst fazından numune alınarak UV_{254} ve KOİ analizleri yapılmıştır.

2.5 Fenton+Ozonlama Prosesi

Ozonlama işlemi için 30 Fe²⁺ (mM) / 100 H₂O₂ (mM) oranında fenton prosesi uygulanan tekstil atıksu numuneleriyle çalışılmıştır. Deneyler toplam hacmi 1 L olan cam malzemeden yapılmış reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ozon oksidasyon işlemi için ozon üretim kapasitesi 25 g/sa olan ozon jeneratörü kullanılmıştır (Şekil 2.9). Ozon jeneratöründe ozon ayarı %30 olarak çalışılmıştır. Ozon üretimi için 2 L/dk'lık oksijen konsantratörü kullanılmıştır (Şekil 2.10). Ozon reaktörünün alt kısmına yerleştirilmiş olan difüzör ile ozonun düzgün hava kabarcıkları ile sağlanmıştır. Ozonlama prosesinde ilk önce prosesin optimum pH parametresi belirlenmiştir. İlk aşamada atıksu numunelerinin pH'ı 7 ile 13 arasına ayarlanmış ve atıksu içerisine belirli bir süre ile sabit dozda ozon verilmiştir. Ozonlama prosesi sonucunda KOİ' de en iyi giderim veriminin elde edildiği pH değeri optimum pH olarak belirlenmiştir. Optimum pH değeri belirlendikten sonra optimum temas süresi ve bu temas süresi boyunca atıksu içerisine verilen ozon dozunu belirlemek amacıyla, atıksu numunelerinin pH'ı optimum pH değerine getirilmiş ve atıksu numuneleri 30 ile 180 dakika arasında ozonlamaya tabi tutulmuştur. Bu temas süresi boyunca atıksudan belirli aralıklarda örnekler alınmış ve bu örneklerden çıkan sonuçlara göre optimum temas süresi belirlenmiştir. Ozon reaktörünün ozon çıkış hattı, içerisinde %2 (20 g/L) potasyum iyodür (KI) bulunan gaz yıkama şişelerine bağlanmıştır. Deney sonrasında her numune için KOİ analizi yapılmıştır.



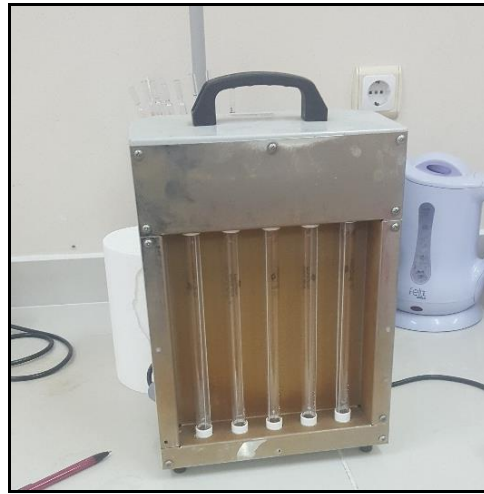
Şekil 2.9: Ozon jeneratörü.



Şekil 2.10: Oksijen konsantratörü.

2.6 Fenton+UV Prosesi

UV oksidasyonu, atıksu numunesinin fenton prosesi sonrasında UV ışınına maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. UV deneylerinde 254 nm dalga boyunda 5 adet 14 Watt'lık UV-C lambası (toplam 70 Watt) kullanılmıştır (Şekil 2.11). İlk aşamada 30 Fe²⁺ (mM) / 100 H₂O₂ (mM) oranında farklı oksidasyon sürelerinde (60, 120 dk) fenton prosesi uygulanan tekstil atıksuyu farklı aydınlatma sürelerinde UV ışınına maruz bırakılmıştır. Deney sonrasında tüm numunelerin KOİ ve UV₂₅₄ analizlerine yapılmıştır.



Şekil 2.11: UV lambası.

2.7 Fenton+UV/ZnFe₂O₄ Prosesi

Fenton prosesi uygulanan tekstil atıksuyuna UV ve ZnFe₂O₄ katalizörü kombine şeklinde uygulanmıştır. Fentondan çıkan numuneler UV/ZnFe₂O₄ oksidasyon prosesine maruz bırakılmıştır. Numuneler farklı ZnFe₂O₄ dozu ve farklı oksidasyon sürelerinde UV ışığına maruz bırakılmıştır.

3. BULGULAR

3.1 Fenton Prosesi Optimizasyon Çalışmaları

Tekstil üretim işlemleri aşamasında günlük uygulanan boyama reçetesi koşullarına ve boyama prosedürüne bağlı olarak atıksu kompozisyonu farklılık arz etmektedir. Haftalık bazda, farklı zaman dilimlerinde tesis çıkışından alınan atıksu numunelerinin fizikokimyasal parametreleri değişkenlik gösterdiği için bu atıksu numunelerine uygulanan fenton prosesinin arıtma performansı da değişkenlik göstermiştir. Fenton prosesi için optimum $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranını belirlemek amacıyla 10/50, 10/100, 20/100, 20/200, 30/100, 30/150, 30/200, 40/100 mM, konsantrasyonlarında çalışılmıştır (Şekil 3.12 ve Şekil 3.13). En iyi KOİ giderim veriminin elde edildiği değer, optimum $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı kabul edilmiştir (Tablo 3.6, Tablo 3.7 Şekil 3.14 ve Tablo 3.8, Şekil 3.15). Fenton oksidasyon prosesi için optimum şartlar pH=3,0, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonu 30/100 mM ve oksidasyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı için yapılan optimizasyon çalışmalarında sadece bir çalışmada 40/100 oranında KOİ giderim verimi yüksek çıkmıştır. Farklı günlerde alınan tekstil atıksuyunda en iyi KOİ giderim verimi 30/100 konsantrasyonunda tespit edilmiştir.

Solmaz ve diğ. (2004), tekstil atıksuyu üzerine yaptıkları çalışmada optimum koagülant konsantrasyonları FeCl_3 için 1500 mg/L, $\text{Fe}_2(\text{SO})_4$ için 750 mg/L ve $\text{Al}_2(\text{SO})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}_2$ için 500 mg/L ve bu koagülant konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %56, %42 ve %54'dür. Azbar ve diğ. (2004), asetat boyama yapan bir tekstil atıksuyu üzerine yaptıkları çalışmada her bir koagülant için optimum pH değerleri; $\text{Al}_2(\text{SO})_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}_2$ için pH 8, FeCl_3 için pH 9, FeSO_4 için pH 8,5. Bulmuşlardır. FeSO_4 koagülantında renk ve KOİ gideriminde en iyi sonucu almış olup optimum doz olarak $\text{FeSO}_4=350$ mg/L olup KOİ ve renk giderim verimlerinde ise sırasıyla %60 ve %49 değerler elde etmişlerdir. Solmaz ve diğ (2006), tekstil atıksuyu üzerine yaptıkları çalışmada fenton prosesi için optimum şartlar pH 12, koagülant dozları; 450 mg/L FeSO_4 ve 350 mg/L FeCl_3 olarak

bulmuşlardır. Optimum şartlar sonucunda elde edilen KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla FeSO_4 için %62 ve %99, FeCl_3 için %64 ve %91'dir.

Literatürde yapılan çalışmalarda tekstil atıksuyuna uygulanan fenton prosesi sonucunda KOİ giderim verimlerinde %50-90 değerler elde edilmiştir. Yapmış olduğum çalışma neticesinde optimum koagülant dozu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 30/100 mM oranında ve oksidasyon süresi 60 dakika olarak tespit edilmiştir. KOİ ve UV_{254} gideriminde sırasıyla %40-90, %55-85 verimler elde edilmiştir. Bu durumda literatürde yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda KOİ giderim veriminde en yüksek değer %60-70 elde edilmişken, bu çalışmada tam bir entegre tekstil endüstrisinin atıksuyuna uygulanan fenton prosesinin ön arıtmada KOİ giderim veriminde %80-90 değerler elde edilerek birçok kirletici maddenin giderildiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.12: Fenton prosesi jar testi aşaması.



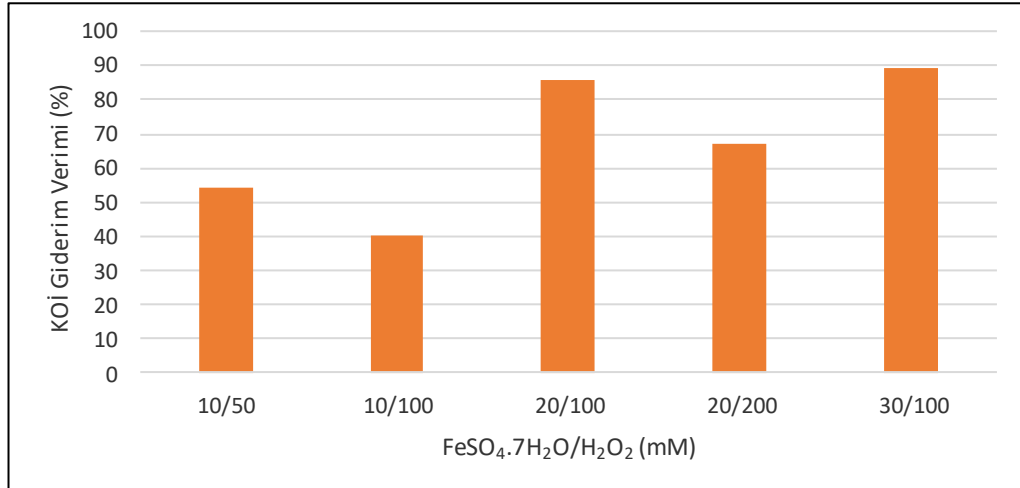
Şekil 3.13: Fenton oksidasyonu sonrası çökelen numuneler.

Tablo 3.6: Giriş atıksuları KOİ ve UV₂₅₄ parametreleri.

Numuneler	KOİ (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
Giriş Atıksuyu (I nolu çalışma)	1506	1,541
Giriş Atıksuyu (II nolu çalışma)	1141	1,32

Tablo 3.7: Fenton prosesi KOİ giderim verimi (I no'lu çalışma).

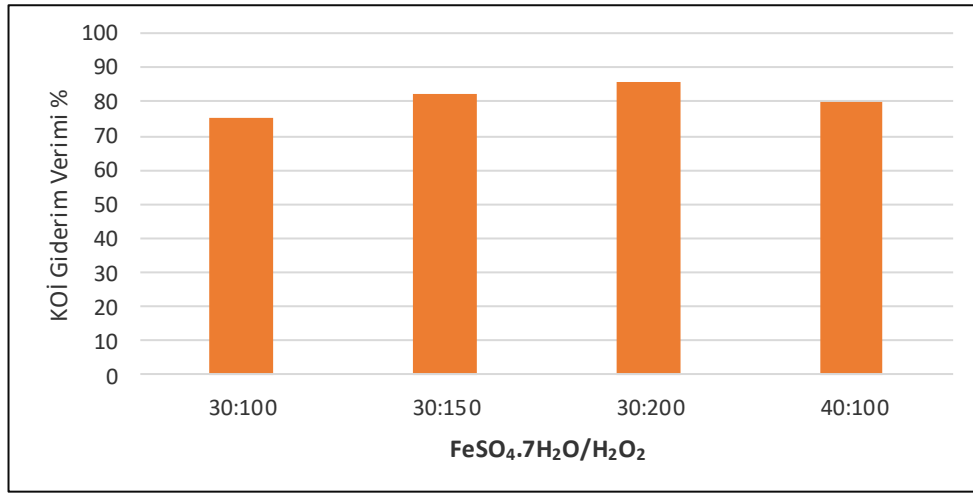
FeSO ₄ .7H ₂ O mM / H ₂ O ₂ mM	KOİ (mg/L)	KOİ Giderim verimi (%)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	UV ₂₅₄ Giderim Verimi
10/50	700	54	0,542	65
10/100	910	40	0,687	55
20/100	210	86	0,298	80
20/200	490	67	0,354	77
30/100	162	89	0,246	84
Atıksu KOİ	1506			



Şekil 3.14: Fenton prosesi KOİ giderim verimi grafiği (I no'lu çalışma).

Tablo 3.8: Fenton prosesi KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimi (II no'lu çalışma).

FeSO ₄ .7H ₂ O mM / H ₂ O ₂ mM	KOİ (mg/L)	KOİ Giderim verimi (%)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	UV ₂₅₄ Giderim Verimi
30/100	287	75	0,290	78
30/150	205	82	0,246	81
30/200	163	86	0,203	84
40/100	231	80	0,267	79
Atıksu KOİ	1141		1,32	



Şekil 3.15: Fenton prosesi KOİ giderim verimi grafiği (II no'lu çalışma).

3.2 Fenton+Aktif Karbon Adsorpsiyon Prosesi Optimizasyon Çalışmaları

Optimum şartları belirlenen fenton prosesinin ardından (30/100 mM) aktif karbon adsorpsiyon işleminde optimum adsorbent konsantrasyonu belirlenmiştir. Fenton prosesi ile atıksuda KOİ giderim verimi %49 olarak belirlenmiştir. Tekstil üretim işlemleri aşamasında günlük uygulanan boyama reçetesi koşullarına ve boyama prosedürüne bağlı olarak girişteki atıksu kompozisyonu farklılık arz ettiği için bir önceki fenton çalışması ile KOİ giderim verimlerinde değişiklik gözlemlenmiştir. Çalışılacak adsorbent konsantrasyonları sırasıyla 100, 500, 2000, 4000 mg/L olarak tasarlanmıştır. 4000 mg/L adsorbent konsantrasyonu en iyi KOİ giderim veriminin elde edildiği optimum konsantrasyon değeri olarak belirlenmiştir

(Şekil 3.16 ve Şekil 3.17). Bu durumda fenton sonrası aktif karbon adsorpsiyon prosesinde %23 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. (Tablo 3.9, Tablo 3.10, Tablo 3.11 ve Şekil 3.18).



Şekil 3.16: Aktif karbon adsorpsiyonu.



Şekil 3.17: PAC eklenmiş çalkalayıcıdan sonra çökelmeye bırakılan numuneler.

Tablo 3.9: Giriş atıksuyu KOİ ve UV değerleri.

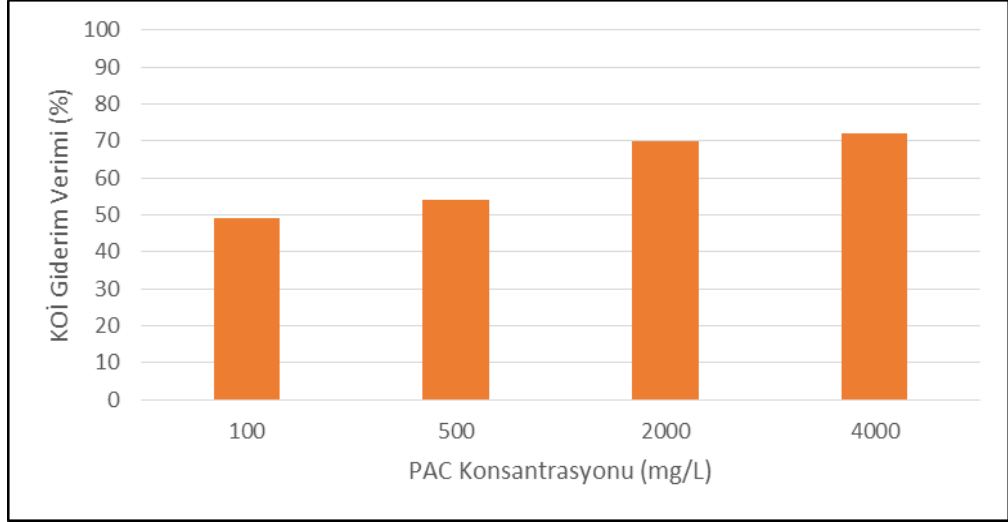
Numune	KOİ (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
Giriş Atıksuyu	1844	3,67

Tablo 3.10: Aktif karbon adsorpsiyonu öncesi fenton KOİ ve UV değerleri.

Fenton KOİ verimi		
FeSO ₄ .7H ₂ O mM /H ₂ O ₂ mM	KOİ (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
30/100	952 (% 49)	0,588 (% 84)
Atıksu giriş	1844	3,67

Tablo 3.11: Fenton + PAC sonrası KOİ ve UV değerleri.

Fenton + PAC sonrası KOİ ve UV ₂₅₄ verimi		
PAC dozu (mg/L)	KOİ (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
100	946 (% 49)	0,665 (% 82)
500	842 (% 54)	0,481 (% 87)
2000	556 (% 70)	0,147 (% 96)
4000	516 (% 72)	0,100 (% 97)

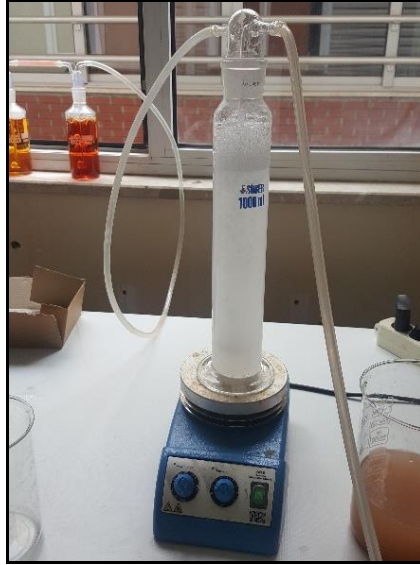


Şekil 3.18: Fenton + PAC prosesinde KOİ giderim verimleri.

3.3 Ozonlama Prosesinde pH Optimizasyonu

Ozonlama prosesinde yüksek pH değerlerinde çalışılması gerekmektedir (Beltran 1992, 1994). pH değeri 8'in üzerinde olan atıksularda ozonlama prosesinin çeşitli avantajları vardır (Arslan ve diğ. 2000, Neamtu ve diğ. 2004). Yüksek pH değerlerinde ozon daha hızlı serbest radikallerine dönüşmekte ve daha çabuk tepkimeye girmektedir.

Giriş atıksu numunesi ve fenton prosesi sonrası KOİ ve absorbans değerleri Tablo 3.11' de belirtilmiştir. Fenton prosesi ile atıksuda KOİ giderim verimi yaklaşık olarak %20 olarak tespit edilmiştir. Fenton oksidasyonu sonrası 400 mL atıksu numunesi 1 L hacimli cam ozon reaktörü içine konulmuştur (Şekil 3.19). Optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla atıksu numunelerinin pH'ı 7, 9, 11, 13 değerlerine ayarlanmıştır. Tüm deneyde ozonlama süresi sabit olarak 60 dakika belirlenmiştir. KOİ gideriminde en iyi veriminin elde edildiği pH değeri 11 olarak tespit edilmiştir. Bu durumda fenton sonrası ozonlama prosesinde pH 11' de yaklaşık olarak %70 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. (Tablo 3.12, Tablo 3.13 ve Şekil 3.20).



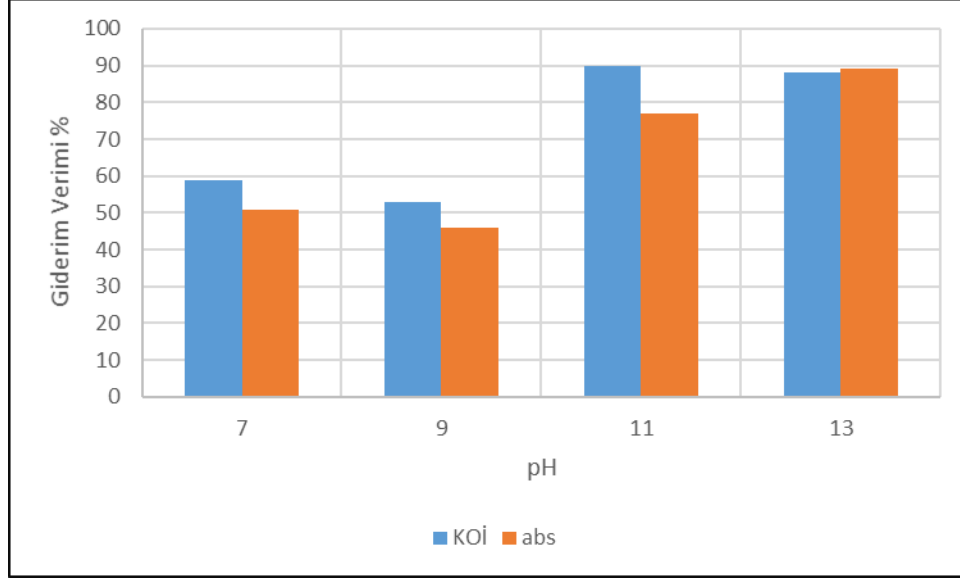
Şekil 3.19: Ozon reaktörü.

Tablo 3.12: Fenton+ozon prosesinde giriş atıksuyu ve fenton prosesi KOİ ve UV₂₅₄ parametreleri.

Numuneler	KOİ (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
Giriş Atıksuyu	1798	1,783
Fenton oksidasyonu (30/100 mM)	1425	1,048

Tablo 3.13: Ozonlamada pH değerinin etkisi.

pH	7	9	11	13
KOİ (mg/L)	742	838	178	224
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0,875	1,320	0,412	0,192
KOİ Verim (%)	59	53	90	88
UV ₂₅₄ Verim (%)	51	46	77	89



Şekil 3.20: Ozon oksidasyonunda pH değerinin KOİ ve absorbanz giderim verimine etkisi.

3.4 Ozonlama Prosesinde Temas Süresi Optimizasyonu

Fenton oksidasyonu sonrası 400 mL atıksu numunesi 1 L hacimli cam ozon reaktörü içine konulmuştur. Optimum temas süresinin belirlenmesi amacıyla atıksu numuneleri 15, 30, 60, 120, 180 dakika ozona tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmada 120 ve 180 dk da KOİ giderim verimleri birbirine çok yakın değerler çıktığı gözlemlenmiştir. KOİ gideriminde en iyi veriminin elde edildiği temas süresi 180 dakika olarak tespit edilmiştir. Fakat işletme maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda ozon oksidasyonunda temas süresinin 120 dk olduğunda verimin neredeyse aynı olmasından dolayı optimum temas süresi 120 dk seçilmiştir.

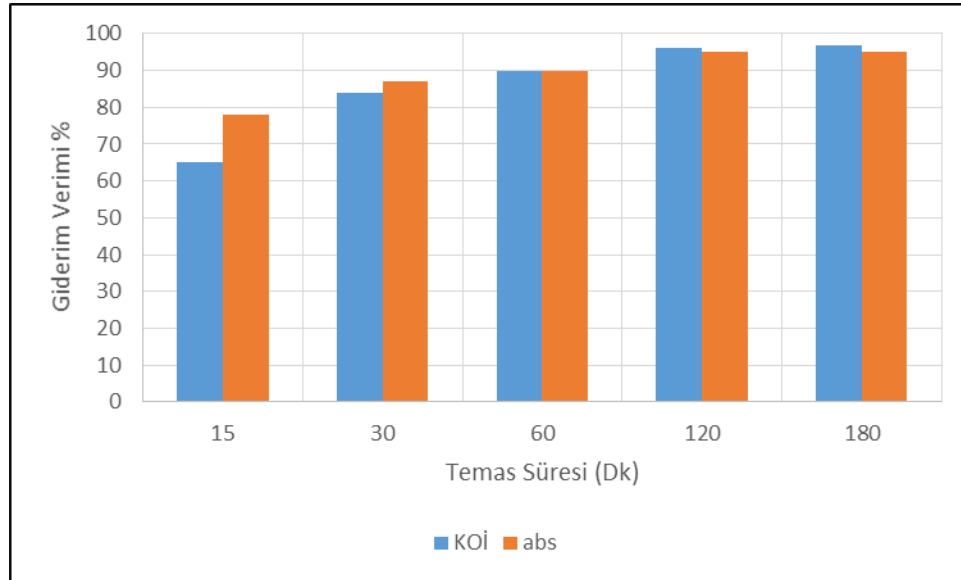
Baban ve ark.(2003) yünlü tekstil endüstrisi atıksularını ozonlama prosesini uygulamışlardır. Giriş atıksu numunesinde ozon dozu 18.5 mg/L ve temas süresi 30 dakikalık ozonlama işleminde KOİ gideriminde %20, çıkış atıksu numunesinde ise KOİ gideriminde %30 verim elde etmişlerdir. Arslan ve Balcıoğlu (2000) tekstil endüstrisi atıksuyuna ozonlama işlemi uygulanarak optimum ozon dozunu 3,51 gr/h olarak bulmuşlardır. Neamtu ve ark. (2004) tekstil atıksuyu üzerine çalıştıklarında ozonlamada optimum şartlar; pH 4.7, ozon dozu 8,2 mg/l temas süresi 30 dakika olarak tespit etmişlerdir ve KOİ ve renk gideriminde sırasıyla %14, %29,3 verimler elde etmişlerdir. Solmaz ve ark. (2006) tekstil atıksuyu ile yaptıkları çalışmada ozon

dozu 360 mg/L belirleyerek KOİ ve renk gideriminde sırasıyla %43, %97 verimi elde etmişlerdir.

Bu durumda literatürde yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda ozonlama işleminde tek başına uygulandığında KOİ gideriminde %14-50 verimler elde etmişlerdir. Bu çalışmada fenton sonrası ozonlama prosesinde temas süresi 120 dakika olduğunda yaklaşık olarak %75 oranında KOİ giderim veriminde artış elde edilmiştir (Tablo 3.14 ve Şekil 3.21). Bu tip tekstil atıksularında fenton sonrası ozonlama işleminin uygulanmasıyla yüksek miktarda kirletici maddenin giderimi sağlanabilecektir.

Tablo 3.14: Ozonlama prosesinde temas süresinin etkisi.

Temas Süreleri	15	30	60	120	180
KOİ (mg/L)	628	279	182	76	50
UV₂₅₄ (cm⁻¹)	0,392	0,233	0,179	0,095	0,094
KOİ Verim (%)	65	84	90	96	97
UV₂₅₄ Verim (%)	78	87	90	95	95



Şekil 3.21: Ozon oksidasyonunda temas süresinin KOİ ve absorbans verimine etkisi.

3.5 UV Işını Temas Süresi Optimizasyonu

Fenton prosesinde optimum dozlarda 2 farklı oksidasyon süresinde (60, 120 dakika) çalışılmıştır. Fenton prosesi ile atıksuda KOİ giderim verimi yaklaşık olarak %20 olarak tespit edilmiştir. Fenton prosesi sonrasında numuneler UV ışınına maruz bırakılmıştır (Şekil 3.22). Optimum temas süresinin belirlenmesi amacıyla fenton prosesinden çıkan numuneler 30, 60, 120 dakika UV ışınına tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda fenton prosesinde oksidasyon süreleri 60 ve 120 dakika olduğunda KOİ giderim veriminde aynı oranlar elde edilmiştir. Bu durumda oksidasyon süresi 60 dakika olduğunda organik kirletici maddelerin birçoğunun giderildiği gözlemlenmiştir. Fenton+UV prosesinde ise 30, 60, 120 dakikalık UV temas sürelerinde KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimlerinde oranlar birbirine yakın değerler elde edilmiştir. Bu durumda işletme maliyetleri göz önünde bulundurularak fenton prosesinde oksidasyon süresi 60 dakika, UV ışını temas süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. (Tablo 3.15, Tablo 3.16 ve Şekil 3.23, Tablo 3.17 ve Şekil 3.24)

Tablo 3.15: Fenton+UV prosesinde giriş atıksuyu ve fenton prosesi KOİ ve UV₂₅₄ parametreleri.

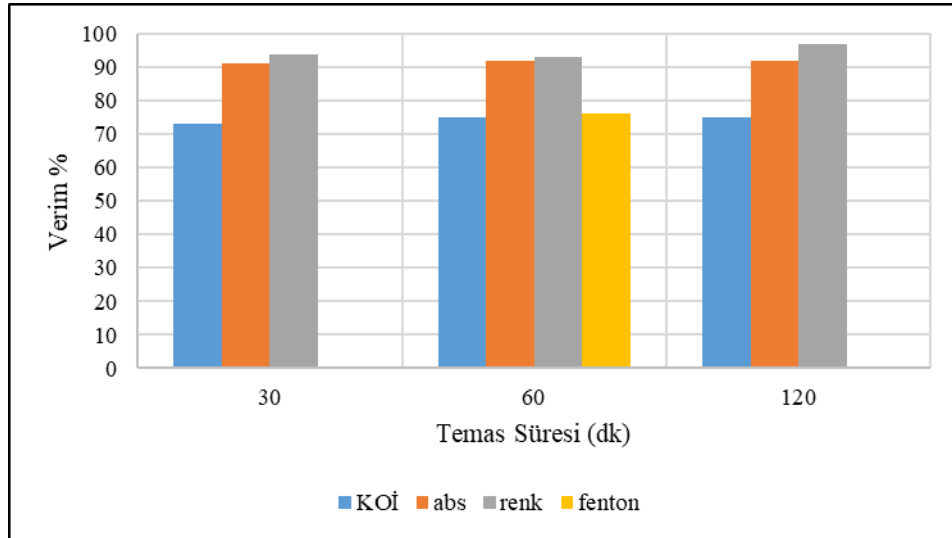
Numuneler	KOİ (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
Giriş Atıksuyu	1365	3,52
Fenton oksidasyonu (30/100 mM) 60 dk	323	0,303
Fenton oksidasyonu (30/100 mM) 120 dk	323	0,286



Şekil 3.22: UV deney düzeneği.

Tablo 3.16: Fenton prosesinde 60 dk oksidasyon süresi sonrası UV ışığında optimum temas süresinin belirlenmesi.

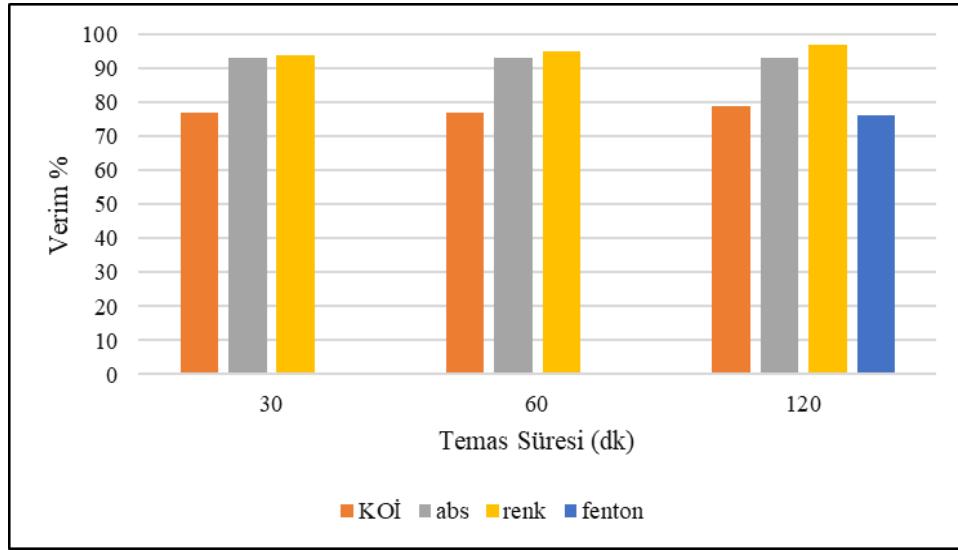
Temas Süreleri	30	60	120
KOİ (mg/L)	362	345	336
UV₂₅₄ (cm⁻¹)	0,302	0,299	0,284
Renk (Pt-Co)	15	18	9
KOİ Verim (%)	73	75	75
UV₂₅₄ Verim (%)	91	92	92
Renk Verim (%)	94	93	97



Şekil 3.23: Fenton + UV oksidasyonunda temas süresinin KOİ, renk ve absorbans verimine etkisi I.

Tablo 3.17: Fenton prosesinde 120 dk oksidasyon süresi sonrası UV ışığında optimum temas süresinin belirlenmesi.

Temas Süreleri	30	60	120
KOİ (mg/L)	309	312	280
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0,252	0,245	0,246
Renk (Pt-Co)	15	12	9
KOİ Verim (%)	77	77	79
UV ₂₅₄ Verim (%)	93	93	93
Renk Verim (%)	94	95	97



Şekil 3.24: Fenton + UV oksidasyonunda temas süresinin KOİ, renk ve absorbans verimine etkisi II.

3.6 Fenton + UV/ ZnFe₂O₄ Prosesinde Optimizasyon Çalışması

Fenton prosesinde optimum dozlarda 2 farklı oksidasyon süresinde (60, 120 dakika) çalışılmıştır. Fentondan çıkan numuneler UV/ZnFe₂O₄ oksidasyon prosesine maruz bırakılmıştır. Üç farklı ZnFe₂O₄ dozu (1 - 0,75 ve 0,5 g ZnFe₂O₄/L) ve üç farklı oksidasyon süresi için (30, 60 ve 120 dakika) UV ışığına maruz bırakılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda fenton prosesinde oksidasyon süreleri 60 ve 120 dakika olduğunda KOİ giderim veriminde aynı oranlar elde edilmiştir. Bu durumda oksidasyon süresi 60 dakika olduğunda organik kirletici maddelerin birçoğunun giderildiği gözlemlenmiştir. Fenton+UV/ ZnFe₂O₄ prosesinde ise 1 - 0,75 ve 0,5 g

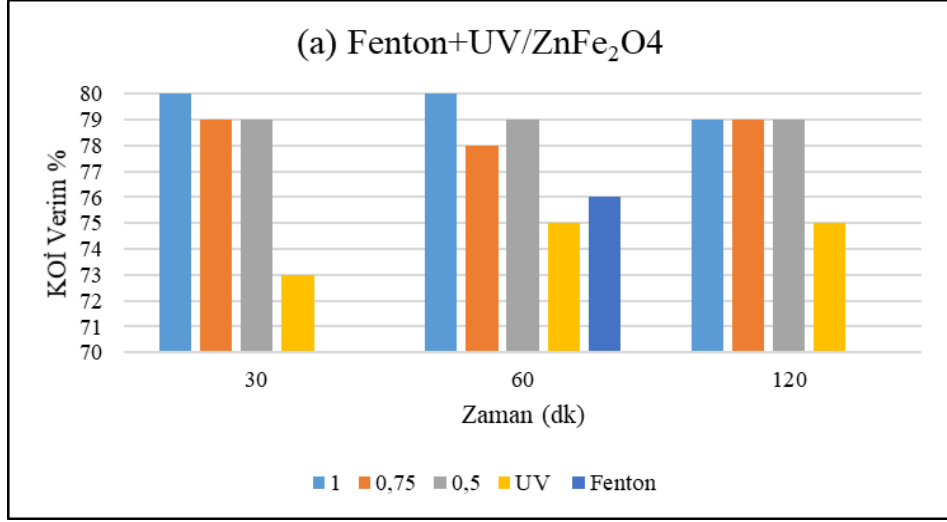
ZnFe₂O₄/L dozlarında ve 30, 60, 120 UV temas sürelerinde KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimlerinin oranı birbirine çok yakın değerler elde edilmiştir. İşletme maliyetleri göz önünde bulundurularak fenton prosesinde oksidasyon süresi 60 dakika, optimum ZnFe₂O₄ dozu 0,5 g/L ve UV temas süresi 30 dakika olarak tespit edilmiştir (Tablo 3.18, Tablo 3.19 Şekil 3.25, Tablo 3.20 ve Şekil 3.26).

Tablo 3.18: Fenton+UV/ZnFe₂O₄ prosesinde giriş atıksuyu ve fenton prosesi KOİ ve UV₂₅₄ parametreleri.

Numuneler	KOİ (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)
Giriş Atıksuyu	1365	3,52
Fenton oksidasyonu (30/100 mM) 60 dk	323	0,303
Fenton oksidasyonu (30/100 mM) 120 dk	323	0,286

Tablo 3.19: Fenton prosesinde 60 dk oksidasyon süresi sonrası UV/ZnFe₂O₄ optimum temas süresi ve optimum ZnFe₂O₄ dozunun belirlenmesi.

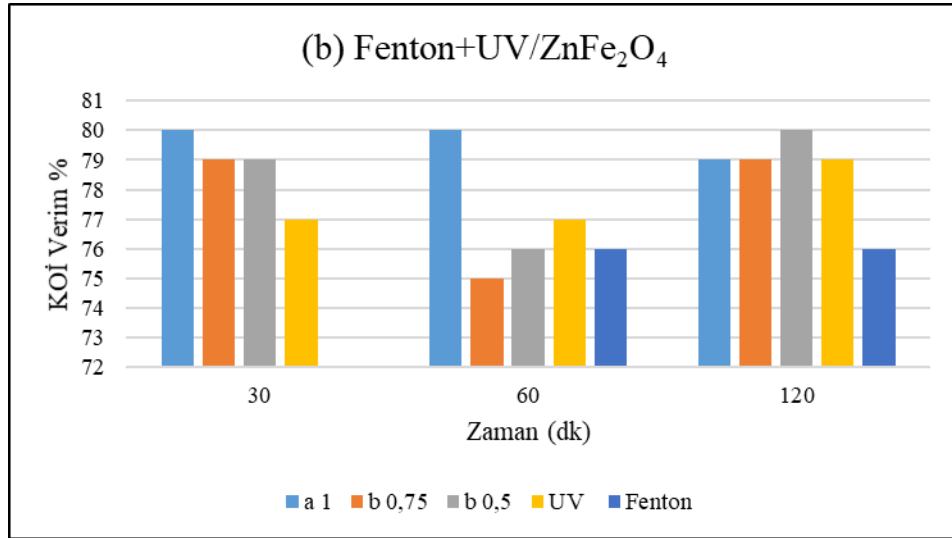
Temas Süresi (dk)	30			60			120		
ZnFe ₂ O ₄ Dozu (g/L)	1	0,75	0,5	1	0,75	0,5	1	0,75	0,5
KOİ (mg/L)	278	280	282	275	300	280	288	288	288
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0,249	0,262	0,26	0,257	0,252	0,256	0,251	0,26	0,26
Renk (Pt-Co)	11	18	14	16	15	15	15	10	15
KOİ Verim (%)	80	79	79	79	78	79	79	79	79
UV ₂₅₄ Verim (%)	93	92	93	93	93	93	93	93	93
Renk Verim (%)	96	93	95	94	94	94	94	96	94



Şekil 3.25: Fenton + UV/ZnFe₂O₄ KOİ giderim verimi grafiği (a).

Tablo 3.20: Fenton prosesinde 120 dk oksidasyon süresi sonrası UV/ZnFe₂O₄ optimum temas süresi ve optimum ZnFe₂O₄ dozunun belirlenmesi.

Temas Süresi (dk)	30			60			120			
	ZnFe ₂ O ₄ Dozu (g/L)	1	0,75	0,5	1	0,75	0,5	1	0,75	0,5
KOİ (mg/L)		290	280	288	288	338	322	298	286	274
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)		0,23	0,243	0,246	0,235	0,233	0,237	0,234	0,232	0,23
Renk (Pt-Co)		14	14	16	10	11	11	14	7	12
KOİ Verim (%)		79	79	79	79	75	76	78	79	80
UV ₂₅₄ Verim (%)		93	93	93	93	93	93	93	94	93
Renk Verim (%)		95	95	94	96	96	96	95	97	95



Şekil 3.26: Fenton + UV/ZnFe₂O₄ KOİ giderim verimi grafiği (b).

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında tam entegre bir tekstil fabrikasından farklı günlerde ve zaman dilimlerinde alınan 5 farklı atıksuya ileri arıtma prosesleri uygulanmıştır. İlk aşamada fenton oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Fenton prosesinde optimum şartlar pH 3,0, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı 30 mM/100mM, oksidasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Bu işlem sonucunda KOİ ve UV_{254} gideriminde en yüksek verim sırasıyla %70-90 ile %70-85 elde edilmiştir. Demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonları fenton prosesinde verimi etkileyen en önemli faktörlerdir. Atıksuya demir eklendikten sonra ilave edilen hidrojen peroksitin dekompozisyonu (daha küçük parçalara ayrılması) hidroksil radikallerini oluşturmaktadır. Ayrıca demir konsantrasyonunun fazla miktarda kullanılması çamur miktarını arttırmakla birlikte bertaraf problemlerini de ortaya çıkarmaktadır. Bu sebeple optimum konsantrasyon değerlerine ulaşılarak arıtma veriminin en iyi olması amaçlanmıştır.

Fenton oksidasyonu uygulanan tekstil atıksuyu aktif karbon adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon deneyinde optimum şartlar; PAC konsantrasyonu 4000 mg/L ve adsorplama süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Fenton oksidasyonunda KOİ ve UV_{254} giderimi sırasıyla %40-50 ile %75-85 olmuştur. Fenton oksidasyonundan çıkan numunelere aktif karbon adsorpsiyonu (PAC) deneyi uygulanarak KOİ ve UV_{254} giderim veriminde sırasıyla %20-30, %20-25 arttığı gözlemlenmiştir. Bu uygulamayla fenton oksidasyonu ile giderilemeyen organik kirleticilerin adsorpsiyon mekanizmasıyla giderilebildiği tespit edilmiştir.

Fenton oksidasyonu uygulanan tekstil atıksuyuna ozon oksidasyonu uygulanmıştır. Ozonlama işleminde optimum şartlar; pH 11 ve temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Fenton oksidasyonunda KOİ ve UV_{254} giderim verimleri sırasıyla %21 ile %41 olmuştur. Fenton oksidasyonunu sonrasında ozon oksidasyon işlemi uygulanan numunelerden KOİ ve UV_{254} giderim verimlerinde sırasıyla %70-75, %50-55 arttığı gözlemlenmiştir. Fenton oksidasyon prosesinde giderilemeyen dirençli kirleticilerin ozonlama prosesi sonucunda neredeyse tamamının giderildiği gözlenmiştir.

Fenton oksidasyonu uygulanan atıksu örneği UV ışınına maruz bırakılmıştır. Fenton+UV prosesinde KOİ gideriminde en iyi verimin elde edildiği fenton oksidasyon süresi ve UV ışını temas süresi 120 dakika olarak tespit edilmiştir. Fenton oksidasyonunda KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimleri sırasıyla %76 ile %93 olmuştur. Fenton oksidasyonu sonrasında numunelere UV işlemi uygulanarak KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimlerinde sırasıyla %2-5 ve %2-3 arttığı gözlemlenmiştir.

Fenton prosesi uygulanan atıksuya ZnFe₂O₄ katalizörlüğünde UV kombine şeklinde uygulanmıştır. Fenton+UV/ ZnFe₂O₄ prosesinde KOİ gideriminde en iyi veriminin elde edildiği fenton oksidasyon süresi 60 dakika, UV temas süresi 30 dakika ve optimum ZnFe₂O₄ dozu 0,5 g/L olarak tespit edilmiştir. Fenton oksidasyonu sonrasında KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimleri sırasıyla %76 ile %93 iken bu prosesle kombine UV / ZnFe₂O₄ işlemi uygulandığında KOİ ve UV₂₅₄ giderimlerinde sırasıyla %2-5 ile %2-3 arttığı gözlemlenmiştir. Fenton prosesi ile UV'nin kombine uygulanması ya da ZnFe₂O₄ katalizörlüğünde UV uygulanması sonucunda elde edilen kirletici giderim performanslarında yalın fenton prosesine nazaran önemli bir fark görülmemiştir. Bu durum, atıksudaki organik kirleticilerin fenton oksidasyon prosesi ile büyük oranda giderilebildiğini işaret etmektedir. Dolayısıyla bu tür atıksuların arıtılmasında tek başına fenton prosesinin yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Endüstriyel atıksular, insan ve hayvan sağlığına, çevreye karşı ciddi bir tehlike arz etmektedir. Bu sebeple endüstriyel atıksuların arıtılmasında yüksek verim elde edilmelidir. Atıksu içerisinde bulunan toksik ve kalıcı organik maddelerin gideriminde biyolojik arıtma ile yeterli verim elde edilememesi sebebiyle çıkış suyunda KOİ ve UV₂₅₄ parametrelerinde istenilen değerlere ulaşılamamaktadır. Yapılan bu tez çalışması ile tekstil endüstrisinin giriş atıksuyuna ileri arıtma proseslerinden fenton, fenton + aktif karbon adsorpsiyonu, fenton + ozon, fenton + UV ve fenton + UV/ZnFe₂O₄ uygulanarak KOİ gideriminde %70'in üzerinde, UV₂₅₄ gideriminde ise %80' nin üzerinde verim elde edilmiştir. Bu tip tekstil atıksularında bulunan dirençli organik kirleticilerin arıtılabilmeleri ve KOİ deşarj limit değeri 200 mg/L'nin altına inilmesi için ileri arıtma proseslerinden fenton, aktif karbon adsorpsiyon, ozon ve UV yöntemlerinden biri veya birkaçı kombine şekilde uygulanarak UV₂₅₄ ve KOİ parametrelerinde istenilen değerlerin elde edilmesi söz konusudur. Tekstil endüstrisinde üretim işlemleri aşamasında günlük uygulanan

boyama reçetesi koşullarına ve boyama prosedürüne bağı olarak arıtma tesisinin girişinde atıksu kompozisyonu farklılık arz etmektedir. Atıksu fizikokimyasal parametreleri değışkenlik gösterdiği için bu tip atıksularda organik madde giderim verimlerinde yüksek değerler elde etmek için ileri arıtma proseslerinin biyolojik arıtma sonrası uygulanması önerilmektedir.

5. KAYNAKLAR

Al-Ekabi, H. Ve Seprone, N. "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis I. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.* 92, 5726-5731, (1988).

Arslan, I., Balcioglu. I. A., Effect Of Common Reactive Dye Auxiliaries On The Ozonation Of Vinylsulphone And Aminochlorotriazine Containing Dyehouse Effluents, *Desalination*, 130, 61–71, (2000).

Aydoğdu, G., "Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Gideriminin Entegre Arıtım Yaklaşımıyla İncelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul (2012).

Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K., Comparison Of Various Advanced Oxidation Processes And Chemical Treatment Methods For Cod And Color Removal From A Polyester And Acetate Fiber Dyeing Effluent, *Chemosphere*, 55, 35–43, (2004).

Baban, A., Yediler, A., Lienert, D., Kemerder, N., Kettrup, A., Ozonation Of High Strength Segregated Effluents From A Woollen Textile Dyeing And Finishing Plant, *Dyes Pigments*, 58:93-98, (2003).

Balzani, V. Carassiti, V., "Photochemistry of Coordination Compounds", Chapter 10, 145-192, (1970).

Beltran, F.J., Garcia-Araya, J. F., Duran, A., Degradation Kinetics Of Pnitrophenol Ozonation In Water, *Water Research* 26 (1), 9, (1992).

Beltran, F.J., Garcia-Araya, J. F., Acedo B., Advanced Oxidation Of Atrazine In Water.Part I, Ozonation, *Water Res*, 28 (10), 2153, (1994).

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

Cırık K., Boyarmadde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı, *109G083 nolu TÜBİTAK KAMAG Projesi El Kitabı*, (2013).

Contreras, S., M. Rodriguez, M. Chamarro, E. Esplugas S. ve Casado, J., “Oxidation Of Nitrobenzene By UV/O3: The Influence Of H2O2 And Fe(III) Experiences In A Pilot Plant” *Wat. Sci. Tech.*, 44, 39-46, (2001).

Çalışır, M. “Ardışık Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Artırılmış Sentetik Tekstil Terbiyesi Atıksularında Renk Giderimi ve Ekonomik Analizi”, *Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Tekirdağ, (2010).

Çoban, S., Genel Tekstil Terbiyesi Ve Bitim İşlemleri, *Ege Üniversitesi Yayını*, İzmir, 70-80, (1999).

Doğru, E., “Tekstil Endüstrisi Atıksularında Ozon ile Renk Giderimi”, *Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* Bursa, (2003).

Dokuzoğlu, Z., “Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının İleri Oksidasyon İşlemiyle Biyolojik Arıtılabilirliğinin Arttırılması”, *Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Bursa (2008).

Eren, Z. “İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyarmaddelerinin Ve Tekstil Atıksularının Arıtılması”, *Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Erzurum, (2009).

Erol, E., “Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı”, *Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* Kocaeli, (2007).

Filibeli, A., Büyükkamacı, N., Ayol, A., Anaerobik Arıtma, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:280, İzmir, (2000).

Forgacs, E., T. Cserhati, G. Oros., “Removal Of Synthetic Dyes From Wastewaters”, A Review, *Environ Int*, 30, 953-971, (2004).

Giray, S.N., “Kumaş Boyaması Yapan Kahramanmaraş Tekstil Fabrikaları Atıksularının Ultrases Fenton Ve Fenton Oksidasyonuyla Arıtımının Araştırılması”, *Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Kahramanmaraş (2014).

Göde, F., “Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması”, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Konya, (2002).

Göknil, H., Toröz, İ., ve Çimşit, Y., Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, (1984).

Güneş, E. ve Cihan, M.T., “Atıksulardan KOİ ve Renk Giderimi: Fenton Prosesinin Optimizasyonu”, *Pamukkale Üniv Müh Bilim Dergisi*, 21(6), 239-247, 2015, Denizli, (2015).

Hancock F., Catalytic strategies for industrial water reuse, *Catalysis Today*, 33, 3-9, (1999)

Hörchsh, F., “Oxidation Eines Industriellen Mischabwassers Mit Ozon Und UV/H₂O₂” *Vom Wasser*, 95,. 119–130, (2000).

İnce, N.H., Tezcanlı G., “Impacts Of Ph And Molecular Structure On Ultrasonic Degradation Of Azo Dyes” *Ultrasonics*, 42 (1-9), 591-596, (2004).

Kang S.F., Liao C.H., Po S.T., “Decolorization of Textile Wastewater by Photo- Fenton Oxidation Technology”, *Chemosphere* 41(8), 1287-1294, (2000).

Koçyiğit, H., “Tekstil Atıksularındaki Reaktif Boyaların (Reaktif Mavi 19, Reaktif Kırmızı 198) Ardışık Kesikli Reaktörlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara, (2008).

Köseoğlu, G., “Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Renk Sorununun İleri Aktif Çamurlu Ardışık Kesikli Biyoreaktör ile Giderilmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Sakarya, (2004).

Küni G., “Reaktif Kırmızı 195 Azo Boyarmaddesinin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanması”, *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Adana, (2009).

Kütükcüoğlu, Ş.B., “Azo Boyarmaddelerinin Fenton Prosesi İle Giderimi”, *Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü , Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Eskişehir, (2011).

Lin, S.H. ve Peng C.F., Treatment of textile wastewater by fenton’s reagent. *J. Environ, Sci. Health*, A, 30, 89, (1995).

Lucas, M.S. and Peres, J.A., “Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation”, *Dyes and Pigments*, 71, 235-243, (2006).

Machenbach, I., “Membrane technology for dyehouse effluent treatment”, *Membrane Technology*, 96(4), 7-11, (1998).

Neamtu, M., Yediler, A., Simiceanu, I., Macoveanu, M., And Kettrup, A., Decolorization Of Disperse Red 354 Azo Dye In Water By Several Oxidation Processa Comperative Study, *Dyes And Pigments*, 60, 61-68, (2004).

Neyens, E. and Baeyens, J., “A rewiev of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation tecnique”, *Journal of Hazardous Materials B98*, 33-50, (2003).

Ntampeglitis, K., Riga, A., Karayannis, V., Bontozoglou, V. and Papapolymerou, G., ”Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions”, *Journal of Hazardous Materials* 136, 75-84, (2006).

Öztürk B., “Fenton Ve Fotofenton Proseslerinin Kombine Atıksu Arıtma Tesisi Atıksularına Uygulanabilirliği”, *Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli*, (2007).

Peyton, G.R. Glaze W.H., “Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation”, Part 3, Photolysis of aqueous ozone, Mechanism of photolytic ozonation, *Environ.Sci.Technol.*, 22 ,761, (1988).

Rice R.G., “Application of Ozone for Industrial Wastewater Treatment”, A Review, *Ozone Science Engineering*, 18(6), 477-515, (1997).

Sevimli, M.F., “Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama İle Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi”, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul*, (2000).

Slokar Y M, Marechal A., “Methods of Decoloration of Textile Wastewaters”, *Dyes and Pigments*, 37(4), 335–339, (1998).

Spetch, M. L., Cheng, K., and MacDonald, S. E., Learning the configuration of a landmark array, I: Touch-screen studies with pigeons and humans. *Journal of Comparative Psychology*, 110, 55–68, (1996).

Solmaz, S.K.A., Üstün, G.E., Azak, S.H., An Approach To Wastewater Treatment İn Organized İndustrial Districts: A Pilot-Scale Example From Turkey, *Int. J. Environment And Pollution*, 21 (6) , 603, (2004).

Solmaz, S.K.A., Birgül, A., Üstün, G.E., Yonar, T., Colour And COD Removal From Textile Effluents By Coagulation And Advanced Oxidation Processes, *Color Technol.*, 122, 102-109, (2006).

Şirin, N., “Kok Fabrikası Atıksularının İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Arıtılması”, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Konya, (2010).

Tan, A., “Atık Sularda Bazı Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı*, Edirne, (2006).

Tantak, N.P., Chaudhari, S., Degradation of Azo Dyes by Sequential Fenton’s Oxidation and Aerobic Biological Treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 698-705, (2006).

Tarr, M.A., “Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants”, *Environmental and Industrial Applications*. University of New Orleans, USA, (2003).

Topacık D., Koyuncu İ., “Membran Teknolojisi ile Amonyum İyonu Giderimi Üzerine Bir Araştırma”, *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, İstanbul, (1998).

Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. And Eremektar, G., Color Removal From Textile Wastewater, *Water Science And Technology*, 34, 9-16, (1996).

Van der Zee, F.P., “Anaerobic Azo dye Reduction”, Doctoral Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, (2002).

Vandervivere P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., “Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry”, Review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72 (4), 289-302, (1998).

Vardar, B., “Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemler İle Arıtımı”, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, İstanbul, (2006)

Watanabe, M. And Ushiyama, T., “Characteristics And Effective Applications Of Polymer Coagulants”, Technology Exchange Dept. Japan External Trade Organization, (2000).

Wulfhorst, B., *Tekstil Üretim Yöntemleri*, (Çev: A. Demir, A. R. Torun), İstanbul, 228-230, (2003).

Yavuz, Y., “Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi”, *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Eskişehir, (1998).

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nazlı DİNDAR

Doğum Yeri ve Tarihi : İzmir – 01.06.1992

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : ndindar92@gmail.com

İletişim Adresi : Akkonak Mahallesi 1803 Sokak No:13 D:3
Asu Apt. Merkezefendi / DENİZLİ

Konferans listesi :

- Nazlı Dindar, Büşra Dolan, Yağmur Meltem Aydın Kızılkaya, Vedat Uyak, V, “ Implementation of Fenton Oxidation in Textile Wastewaters for Color and COD Removal”, International Symposium on Urban Water and Wastewater Management, 2018, Denizli.