İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER ..... **İ**
ÖNSÖZ ..... **Vİ**
FOREWORD ..... **X**
TEŞEKKÜR ..... **XİV**
KISALTMALAR ..... **XV**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **XVİİİ**
TABLO LİSTESİ ..... **XXİİ**
ÖZET ..... **XXİV**
1. GİRİŞ **1**
2. ATIKSULARDA RENK PARAMETRESİ VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ **3**
2.1. RENK PARAMETRESİ 3
2.2. BULANIKLIK GİDERİMİ İÇİN ÖN İŞLEMLER 3
2.3. NUMUNELERİN RENK ÖLÇÜMLERİNE HAZIRLANMASI 4
2.4. Pt-Co RENK METODU 4
2.4.1. Pt-Co Renk Analizinin Yapılışı 5
2.4.2. Pt-Co Renk Analizinin Hach Lange DR5000 Spektrofotometresinde Yapılışı 7
2.5. RES METODU 9
2.5.1. RES Analizinin Yapılışı 9
2.5.2. RES Analizinin Hach Lange DR5000 Spektrofotometresinde Yapılışı 10
2.6. ADMI METODU 12
2.6.1. ADMI Analizinin Hach Lange DR5000 Spektrofotometresinde Yapılışı 13
2.7. ALAN (DALGA BOYU TARAMASI) METODU 15
2.7.1. Alan (dalga boyu taraması) Analizinin Hach Lange DR5000 Spektrofotometresinde Yapılışı 16
3. ULUSLARARASI İLGİLİ MEVZUAT **20**
4. RENKLİ ATIKSU ÜRETEN ENDÜSTRİLER **26**
4.1. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ 26
4.1.1. Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı 26
4.1.2. Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri 30
4.1.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk ve Arıtılması 35
4.1.3.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Çevresel Riskleri 35
4.1.3.2. Tekstil Endüstrisinde Renk Gideriminde Uygulanan Teknolojiler 38
4.1.4. Tekstil Endüstrisinden Kaynaklanan Diğer Atıklar 39
4.2. DERİ ENDÜSTRİSİ 44
4.2.1. Deri Endüstrisi Genel Tanıtımı 44

4.2.2. Deri Endüstrisinde Su Kullanımı/Tüketimi 45
4.2.3. Deri Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri 45
4.2.4. Deri Endüstrisi Atıksularında Renk ve Arıtılması 50
4.2.5. Deri Endüstrisinden Kaynaklanan Diğer Atıklar 52
4.3. GIDA ve İÇECEK ENDÜSTRİSİ 56
4.3.1. Gıda ve İçecek Endüstrisi Genel Tanıtımı 56
4.3.2. Gıda ve İçecek Endüstrisinde Su Kullanımı/Tüketimi 56
4.3.3. Gıda ve İçecek Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri 58
4.3.4. Gıda ve İçecek Endüstrisi Atıksularında Renk ve Arıtılması 59
4.3.4.1. Maya Üretimi Sırasında Oluşan Renkli Atıksular ve Arıtılması 59
4.3.4.2. Alkollü İçecek Üretimi Sırasında Oluşan Renkli Atıksular ve Arıtılması 62
4.3.5. Gıda ve içecek endüstrisinden kaynaklanan diğer atıklar 64
4.4. KAĞIT ENDÜSTRİSİ 67
4.4.1. Kağıt Endüstrisi Genel Tanıtımı 67
4.4.2. Kağıt endüstrisinde su kullanımı/tüketimi 68
4.4.3. Kağıt Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri 69
4.4.4. Kağıt Endüstrisi Atıksularında Renk ve Arıtılması 73
4.4.5. Kağıt endüstrisinden kaynaklanan diğer atıklar 77
4.5. DİĞER ENDÜSTRİLER 80
4.5.1. Kimya ve Petrokimya Endüstrisi Genel Tanıtımı 80
4.5.2. Kimya ve Petrokimya Endüstrisinde Kullanılan Üretim Yöntemi ve Teknolojisi 83
4.5.3. Kimya ve Petrokimya Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri 84
4.5.4. Kimya ve Petrokimya Endüstrisi Atıksularının Arıtımı 88
4.5.5. Kimya ve Petrokimya Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Renk Gideriminde Kullanılan Teknolojiler 91
5. ATIKSULARDAN RENK GİDERİM TEKNOLOJİLERİ 95
5.1. BİYOLOJİK ARITIM 95
5.1.1. Giriş 95
5.1.2. Atıksulardan Renk Gideriminde Kullanılan Biyolojik Yöntemler 95
5.1.2.1. Bakteriyel Arıtım Yöntemleri 95
5.1.2.2. Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri 99
5.1.2.3. Alglerle Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri 100
5.1.3. Tekstil Atıksuların Anaerobik-Aerobik Arıtımı 100
5.1.3.1. Anaerobik Renk Giderimi 101
5.1.3.2. Anaerobik Renk Giderimini Etkileyen Faktörler 104
5.1.3.3. Aerobik Aromatik Amin Giderimi 114

5.1.3.4. Sentetik Tekstil Atıksularının Anaerobik-Aerobik Arıtımında Reaktör Çalışmaları 115
5.1.3.5. Gerçek Tekstil Atıksularından Biyolojik Arıtma Yöntemi ile Renk Giderim Çalışmaları 119
5.2. FİZİKOKİMYASAL ARITIM 126
5.2.1. Koagülasyon-Flokülasyon 126
5.2.2. Elektrokoagülasyon 130
5.2.3. Dekoloranlar 131
5.3. MEMBRAN PROSESLERİ 136
5.3.1. Giriş 136
5.3.2. Arıtma Uygulamaları 138
5.3.3. Renk Giderimini Etkileyen Faktörler 141
5.3.4. Tıkanma 142
5.3.5. Yeniden Kullanım Uygulamaları 142
5.3.6. Membran Konsantre Arıtımı 144
5.3.7. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Giderimi 144
5.3.8. Membran Biyoreaktörler (MBR) 146
5.4. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ 154
5.4.1. Giriş 154
5.4.2. Tekstil Atıksuyu Arıtımında Kullanılan İleri Oksidasyon Prosesleri 158
5.4.2.1. Ozon 158
5.4.2.2. Ozon/UV 161
5.4.2.3. Ozon/Hidrojen Peroksit 162
5.4.2.4. Hidrojen Peroksit (H_2O_2)/UV 162
5.4.2.5. H_2O_2 /Fe^{2+} (Fenton reaktifi) 163
5.4.2.6. H_2O_2 /Fe^{2+}/UV (Foto Fenton) 164
5.4.2.7. Ultrases (US) 164
5.4.3. Tekstil Atıksularında İleri Oksidasyon Prosesleri ile Renk Giderimi 165
5.4.4. Uygulama Örneği 169
5.5. DİĞER PROSESLER 173
5.5.1. Adsorpsiyon 173
5.5.1.1. Aktif Karbon 174
5.5.1.2. Küspe 178
5.5.1.3. Turba 178
5.5.1.4. Odun Cipsleri 178
5.5.1.5. Cucurbituril 178
5.5.1.6. Düşük Maliyetli Diğer Materyaller 179
5.5.2. İyon Değişimi 179

5.5.3. Biyosorpsiyon 180
5.6. RENK GİDERİM TEKNOLOJİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI, KOMBİNASYONLARI ve MALİYET ANALİZİ 184
5.6.1. Renk Giderim Teknolojilerinin Karşılaştırılması 184
5.6.2. Renk giderim teknolojilerinin kombinasyonları 187
5.6.3. Renk giderim teknolojilerinin maliyet analizi 191
6. ÜLKEMİZDE BOYAR MADDE İÇEREN ATIKSULARI ARITAN TESİSLERDEKİ İŞLETME PROBLEMLERİ VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ 198
Soru 7: Atıksu arıtma tesisinizde "İşletme bağlamında" karşılaştığınız en önemli sorunları önem sırasına göre yazınız. 198
Soru 8: Yukarıda bahsettiğiniz işletme sorunlarının giderimi için ne tür çalışmalar yaptınız. Kısa ve öz olarak listeleyiniz. 200
Soru 9: Uygulamak zorunda olduğunuz ilgili SKKY deşarj standartları tablosunda standart değerleri sağlamak açısından en çok zorlandığınız kirlilik parametrelerini yazınız. 242
7. EKLER 249
7.1. EK-A: RENKLİ ATIKSU ÜRETEN ENDÜSTRİLERİN ATIKSU ARITMA TESİSLERİNE YÖNELİK ANKET 249
7.2. EK-B: ÜLKEMİZDE BOYAR MADDE İÇEREN ATIKSULARI ARITAN TESİSLERDEKİ MEVCUT DURUM 256
7.2.1. Giriş 256
7.2.2. Anket Cevaplarının Soru Bazlı Değerlendirilmesi 258
Soru 1: Arıtma tesisi hangi yıl devreye alınmıştır? 258
Soru 2: Yıl bazında deşarj edilen arıtılmış atıksu debisi (m^3/gün) nedir? 259
Soru 3: Arıtma tesisinden çıkan arıtılmış atıksu nereye deşarj edilmektedir? 259
Soru 4: Tesiste kullanılan arıtma prosesleri nelerdir? 260
Soru 5: Eğer ham atıksularınız bazik ise pH ayarlamasında kullandığınız kimyasal nedir? 261
Soru 6: Atıksu arıtma tesisinden sorumlu kişinin mesleği nedir? 262
Soru 7, 8 ve 9. 262
Soru 10: Tesiste üretim aşamasında renkli atıksular üreten prosesleriniz nelerdir?/Renk veren hammaddeleri (boyar maddeler vs.) yazınız. 262
Soru 11: Renkli atıksu üretimi süreklilik arz ediyor mu? Dönemsel/mevsimsel mi gerçekleşmektedir? 263
Soru 12: Boyama yapılıyorsa hangi boyar madde türü/türleri kullanılmaktadır? 264
Soru 13: Arıtma tesisinizdeki mevcut arıtma süreçlerinde tipik renk giderim performansınız (Pt-Co birimine göre günlük ortalama baz alınabilir) (% olarak) hangi aralıktadır? 265
Soru 14: Arıtma tesisinizdeki mevcut arıtma süreçlerine göre tipik deşarj renk değerleri (Pt-Co birimine göre günlük ortalama) hangi aralıktadır? 266

Soru 15: Arıtma tesisinizdeki renk giderim performansını artırmak için yatırım planlamakta mısınız? 267
Soru 16: Arıtma tesisinizdeki renk giderim performansını artırmak için şu ana kadar ne tür çalışmalar yaptınız? (Birden fazla işaretleyebilirsiniz).....268
Soru 17: Renk giderim performansını artırmak için laboratuar veya pilot ölçekte denediğiniz, arıtılabilirlik çalışması yaptığınız arıtma süreçlerinin isimlerini yazınız. 269
Soru 18: Renk giderim performansını artırmak için gerçek arıtma tesisinde yatırım yaptığınız arıtma süreçlerinin isimlerini yazınız. 270
Soru 19: Arıtılmış atıksularınızı üretim proseslerinizde ve/veya diğer tesis uygulamaları için geri kullanıyor musunuz?.....271
Soru 20: Ham su temini, kuyu suyu pompajı, su bedeli, üretim için proses suyu hazırlama, atıksu toplama ve arıtma, çamur maliyetleri, atıksu bedeli gibi tüm su maliyet unsurlarını dikkate alarak, tüm işletmeniz için, toplam birim su maliyetinizi yazınız (TL/m^3). 272
Soru 21: Toplam birim su maliyetlerinizi dikkate alarak geri kullanım yatırımları için maliyet analizi/fizibilite çalışması yaptınız mı? 273
Firma Görüşleri 274

ÖNSÖZ

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın müşteri kurum olduğu, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Kamu Araştırmaları Destek Grubu (KAMAG) destekli 109G083 numaralı "Boyar Madde İçeren Atıksular için Deşarj Renk Standardının Belirlenmesi ve Arıtım Teknolojilerinin Araştırılması" başlıklı proje Ekim 2010-Ekim 2013 tarihleri arasında yürütülmüştür. Projede Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi (Yönetici Kurum), Fatih Üniversitesi (Yürütücü Kurum) ve Süleyman Demirel Üniversitesi (Yürütücü Kurum) görev almıştır. Üç üniversitenin ortak çalışmalarıyla, projede öngörülen iş paketlerinden biri kapsamında "Boyar Madde İçeren Atıksuları Arıtan Endüstriyel Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı" hazırlanmıştır.

Ülkemizde renkli atıksu üreten (özellikle tekstil, gıda, kağıt ve deri endüstrileri) yaklaşık 600 adet endüstriyel sektöre proje kapsamında hazırlanan anket gönderilerek anket bulguları ve değerlendirmeleri El Kitabı'nın hazırlanmasında kullanılmıştır. El Kitabı'nın hazırlanmasında anket değerlendirmelerinin yanı sıra ulusal ve uluslararası literatür bilgileri, proje boyunca elde edilen akademik ve sektörel veriler, projenin iş paketlerinden biri olan ve ülkemizde 3 farklı pilot bölgede seçilen arıtma tesislerinin deşarjlarında renk parametreleri değerlerini izleme çalışmaları boyunca (15 farklı tesiste 28 haftalık izleme) elde edilen veriler ve sektörel tespitler, renk parametresi için laboratuar ölçek arıtılabilirlik çalışmaları, projede seçilen tekstil atıksuları arıtma tesisinde operasyonel iyileştirme amaçlı yapılan çalışmalar, Bakanlık ve sektör toplantılarından temin edilen görüşlerden de faydalanılmıştır. El Kitabı'nın içeriği hakkında detaylı açıklamalar "Giriş" kısmında sunulmuştur.

Boyar madde içeren atıksulardan renk giderimi ve ilgili atıksu arıtma tesislerinin işletimi hususlarında kaynak olabilecek bu El Kitabı, kapsamı bağlamında ülkemizde bir ilktir. El Kitabı, akademik tabanlı bilgilerin yanı sıra, atıksu arıtma tesislerinin işletilmesi konusunda aydınlatıcı olacak bilgileri de içermektedir. Hazırlanan El Kitabı boyar madde içeren atıksuların arıtımında ve renk gideriminde sorunlar yaşayabilen endüstriyel sektörlere bilgi sağlayıcı ve yönlendirici olabilecektir. El Kitabı'nın yaygın etki ağının geniş olması ve mevzuat düzenleyicileri, karar vericileri, tesis işletme sorumluları ve operatörlerini kapsaması beklenmektedir. Bu kitapta yer alan bilgiler, proje ekibi ve Bakanlığın ortak organizasyonuyla ülkemizde üç farklı bölgede yapılacak eğitim seminerlerinde sunulacaktır. Belirtilen seminerlerde eğitilmesi hedeflenen ana kitle arıtma tesisleri operatörleridir. Ayrıca, ilgili sektörlerden Ar-Ge personeli ve işletme sorumluları, Bakanlık ve İl Müdürlükleri çalışanları, sektörlerin kurmuş olduğu dernek, birlik vs. personeli de eğitim

seminerlerine katılacaktır. El Kitabı ve eğitim seminerlerinin tüm paydaşlara katkılar sağlamasını dileriz.

Saygılarımızla,

Proje Ekibi.

BAKANLIK GÖRÜŞÜ

Hızlı nüfus artışı, kalkınma çabaları kapsamındaki sanayi faaliyetleri, küresel ısınma, artan kuraklık ve aşırı tüketim ile birlikte tatlı su kaynakları küresel ölçekte hızla tükenmektedir. Suyun ne kadar hayati ve toplumsal öneme sahip bir kaynak olduğu artık çok daha yüksek sesle dile getirilen bir gerçektir. Hızlı nüfus artışına bağlı olarak artan su ihtiyacına karşın, su kaynaklarının azlığı ve gün geçtikçe gelişen sanayi ve tarımsal faaliyetlere paralel olarak ortaya çıkan aşırı kullanım ve kirlilik baskıları su kaynaklarının korunmasını ve gelecek nesillere aktarımının önemini gün geçtikçe artırmaktadır.

Bu kapsamda hazırlanan yasal düzenlemelerin en önemlisi olan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği; sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde Ülkemizin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve etkin kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemektedir.

Gelişmekte olan ve ekonomisi istikrarlı bir şekilde büyüyen ülkemizde bu süreçte sanayi faaliyetleri de çeşitlilik ve artış göstermekte mevcut düzenlemelerde revizeler ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Bu kapsamda; özellikle sanayinin yoğun olduğu bölgelerde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde renk parametresi olmadığı için sanayi kuruluşlarının arıtma tesisleri çalıştırılıyor olsa bile deşarj yapılan alıcı ortamlar renkli akmakta bu da yörede yaşayanlarda çok olumsuz etki bırakmaktadır.

Bakanlığımız tarafından uzun yıllardır sürdürülen çalışmalara neticesinde 2011 yılı içerisinde renk parametresine yönelik olarak Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde düzenleme yapılarak deşarj standardı getirilmiştir.

Yapılan bu çalışmalardan en önemlisi olan Boyarmadde İçeren Atıksular İçin Deşarj Renk Standardının Belirlenmesi ve Arıtım Teknolojilerinin Araştırılması projesi kapsamında ülke genelinde renkli atıksu üreten tesislerin yoğun olduğu bölgelerde pilot tesisler seçilerek örnekleme çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalarda bilimsel analizler kullanılmış, mevcut durum ortaya konarak ülkemiz genelinde uygulanmaya konan renk parametresi deşarj standardının ülkemiz sanayicisini zorda bırakmadan sürdürülebilir kalkınma hedefleri ile uyumlu bir şekilde uygulanması sağlanarak çevrenin korunmasına büyük katkıda bulunmuştur.

Sonuç olarak insanlarımızın sağlıklı ve temiz bir çevrede yaşamlarını sürdürebilmelerini temin maksadıyla faaliyetlerimizi yürütürken insanlarımızın daha müreffeh bir ülkede yaşayabilmelerini temine büyük katkıları olan sanayi ile işbirliği içerisinde ortaya konulan bu başarının mimarlarına teşekkür eder Ülkemize hayırlı olmasını temenni ederim.

Mehmet BAŞ

Çevre Yönetimi

Genel Müdürü

FOREWORD

The project entitled as “Determination of color standards for the dye containing wastewaters and investigation of color treatment technologies” was fully supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK), through the grant of Public Institutions Research Funding Program (KAMAG) with a project number of 109G083. The customer public institution of the project is the Republic of Turkey, Ministry of Environment and Urbanization. The project has been successfully performed from October 2010 to October 2013 by three universities namely; Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş (executive institution), Fatih University, İstanbul (principal investigator institution) and Süleyman Demirel University, Isparta (principal investigator institution). The three universities have prepared a handbook entitled as “The manual of treatment plants operation for dye containing wastewaters” as an outcome of a predefined work package in the project.

In Turkey, there are about 600 industrial sectors (especially in textile, food, paper and leather industries) producing colored wastewaters. A survey was applied to those 600 industrial sectors and the responses and findings of the survey were used to prepare this manual. The manual does not only include the responses and findings of the survey but also includes; an extensive national and international literature review; data collected from different industrial sectors during the project. This data collection procedure was performed as a requirement of a predefined work package of the project in which the color data were collected from 15 different wastewater treatment plants in 3 different pilot industrial regions over 28 weeks; the treatment study of color parameter in lab scale; the improvement studies for the purpose of better color removal on two different preselected textile waste water treatment plants; the opinions and recommendations that resulted from the meetings between the ministry and industry stakeholders. The further detailed content of this manual can be found in the “Introduction” section.

The manual is a leading book in Turkey, which could be used as a reference book for the color treatment including textile industry wastewater and related wastewater treatment plants operation. Besides academical point of view, the manual includes very useful knowledge and practices that could be helpful in the operations of wastewater treatment plants. The manual could serve as an advisory handbook for the industry, which could have problem with treatment of dye included wastewaters and color removal.

The expected users of this manual could be legislative units of the Turkish Republic on environmental regulations, coordinators, decision makers, responsible persons in plant operation,

and operators. The data in this manual will be presented as part of education seminars, which will be organized by the project team and the Ministry, in three different regions of Turkey. The treatment plant operators are the main target groups of the seminars. However, the research and development staffs from related industrial sectors and those responsible for plant operation, the staff of the Ministry and provincial directorate, the personal of sector associations, and unions will be invited to join these education seminars.

We hope that the manual and education seminars will provide a useful contribution for all stakeholders.

Sincerely yours,

Project team

THE OUTLOOK OF MINISTRY OF ENVIRONMENT AND URBANISATION

The rapid population growth, industrial activities that are part of the national development effort, global warming, increasing of drought and excessive consumption are causing rapid and increased consumption of fresh water resources on a global scale. The loudly and often articulated fact that water resources have a vital and social importance is a reality. The protection of water resources and passing the resources down to the next generations has become of critical importance due to the increasing water demand caused by the rapid population growth, shortage of water resources, pollution pressure issues and the excessive usage of water by growing industrial and agricultural activities.

The Water Pollution Control Regulation is the most important of the legal regulations in this area. This regulation defines the legal and technical principals in accordance and aligned with the accords the target of sustainable development to prevent water pollution and helps protect Turkey's potential underground and surface water resources and effective usage.

Turkey is developing and its economy is stable growing country. The increasing variety of industrial activities requires revisions to be made in the present regulations. In this context; because of the absence of a color parameter in Water Pollution Control Regulation, industrial enterprises, especially in the regions with dense industry are discharging color included wastewater to the receiving environment even if their water treatment plants are working. This is causing an adverse effect on people who live in these regions.

As the result of a study over a number of years, our Ministry has made a revision regarding the color parameter in the Water Pollution Control Regulation in 2011 and created a new color discharge standard.

The most important work was the project entitled "Determination of color standards for the treated wastewaters discharge containing dyes and investigation of color treatment technologies". In this project, a survey was under taken of various pilot plants selected from regions with a high density of color containing discharge. In these studies, scientific analyses have been performed and the current situation in Turkey has been presented. The nation wide application of the color discharging standard has found not to adversely affect our industrialists and has had a significant impact on our sustainable development targets and environmental protection.

In conclusion, to sustain a life in a healthy and clean environment for the people and provide a comfortable country to live in, we will continue with our activities along with great contributions and cooperation of the industry. We would like to thank the architects of this success. I wish it to bring luck and comfort to Turkey.

General Director of Environmental Management

Mehmet BAŞ

TEŞEKKÜR

Yoğun emeklerin ve takım çalışmasının bir ürünü olan projemizi (No. 109G083) destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Kamu Araştırmaları Destek Grubu'na (KAMAG), projenin asıl sahibi müşteri kurum T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'na, Denizli, Tekirdağ, Kırklareli, İstanbul, Kahramanmaraş İl Çevre ve Şehircilik Müdürlükleri'ne sonsuz teşekkürlerimizi borç biliriz. Projemize altyapı ve teknik destek sağlayan Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fatih Üniversitesi ve Süleyman Demirel Üniversitesi'ne şükranlarımızı sunarız. Projemizin TÜBİTAK-KAMAG tarafından görevlendirilmiş izleyicileri Prof. Dr. Bülent Keskinler ve Prof. Dr. Recep Boncukcuoğlu'na katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Projedeki 28 haftalık izleme çalışması iş paketi boyunca numuneler almamızı sağlayan, arıtma tesislerinde çalışmalar yapmamıza imkan veren ve teknik desteklerini esirgemeyen tüm firmalara teşekkür ederiz. Projeye emeği geçen tüm proje takımını, Bakanlık personelini, bursiyer öğrencilerimizi gönülden tebrik ederiz.

Saygılarımızla,

Proje Ekibi.

KISALTMALAR

AAT: Atıksu arıtma tesisi

AB: Avrupa Birliği

ABD: Amerika Birleşik Devletleri

ACN: Akrilonitril

ADMI: Amerikan boya üreticileri enstitüsü (American Dye Manufactures Institute)

AKM: Askıda katı madde

AOX: Adsorplanabilir organik halojenler

AQDS: Anthraquinone-disulfonate

AQS: Anthraquinone-sulfonate

AYPE: Alçak yoğunluklu polietilen

BOİ: Biyolojik oksijen ihtiyacı

BWRO: Acı su ters ozmos

CA: Selüloz asetat

CBR: Cis polibütadien kauçuğu

ÇHİ: Çamur hacim indeksi

ÇŞB: Çevre ve Şehircilik Bakanlığı

DEG: Dietilen glikol

DOM: Doğal organik madde

DPT: Devlet Planlama Teşkilatı

DSİ: Devlet Su İşleri

EDTA: Etilendiamin tetraasetik asit

EN ISO: Avrupa Normu Uluslararası Standart Organizasyonu

EPA: ABD Çevre Koruma Ajansı

EPS: Hücre dışı polimerler

$FADH_2$:Flavin adenin dinülkeotid

$FMNH_2$: Flavin mononükleotid

HPLC: Yüksek performans sıvı kromatografisi

HRT: Hidrolik bekleme süresi

İOP: İleri oksidasyon prosesleri

İP: İş paketi

KAMAG: Kamu Araştırmaları Destek Grubu

KMS: Karboksimetil selüloz

KOİ: Kimyasal oksijen İhtiyacı

LAB: Lineer alkil benzen

LMH: L/m^2-saat

LPG: Sıvılaştırılmış petrol gazı

MBR: Membran biyoreaktör

MEG: Monoetilen glikol

MF: Mikrofiltrasyon

MLSS: Askıda biyokütle/katı madde konsantrasyonu

MLVSS: Askıda uçucu biyokütle/katı madde konsantrasyonu

MWCO: Moleküler ağırlık kesme noktası değeri

NAD: Nikotinamid adenin dinükleotid

NADH: Redükte nikotinamid adenin dinükleotid

NADPH: Nikotinamid adenin dinükleotid fosfat

NF: nanofiltrasyon

ORP: Yükseltgenme indirgenme potansiyeli

PA: Ftalik anhidrit

PACl: Polialüminyum klorür

PAFCl: Polialüminyum demir klorür

PAH: Poliaromatik hidrokarbonlar

PAK: Polialüminyum klorür

PAS: Polialüminyum sülfat

PFS: Poliferik hidroksisülfat

PP: Polipropilen

PTA: Saf tereftalik asit

Pt-Co: Platin-Kobalt

PVA: Polivinil alkol

PVC: Polivinil klorür

PVDF: Polivinil florür

P-X: Paraksilen

RES: Renklilik sayısı

RO: Ters ozmos

SBR: Stiren bütadien kauçuğu

SKKY: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

SRT: Çamur yaşı

STPP: Sodyum tripolifosfat

SWRO: Deniz suyu ters ozmos ()

TCU: Gerçek renk birimi (True color unit)

TEG: Trietilen glikol

TKN: Toplam Kjeldahl azotu

TMP: Transmembran basıncında

TOK: Toplam organik karbon

TSEKÖKT: Tekstil Sektöründe Entegre Kirlilik Önleme Kontrol Tebliği

TÜBİTAK: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu

UF: Ultrafiltrasyon

US: Ultrases

USD: Amerikan Doları

UV: Ultraviyole

YYPE: Yüksek yoğunluklu polietilen

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Örnek bir kalibrasyon eğrisi ve denklemi 6
Şekil 2.2. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ana menüde "yüklenmiş programlar" menüsünün seçilmesi 7
Şekil 2.3. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde yüklenmiş programlar menüsünden 125 numaralı programın seçilmesi 8
Şekil 2.4. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde Pt-Co renk birimi analizinde sıfırlama 8
Şekil 2.5. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde Pt-Co renk birimi analizinde okunan sonuç . 8
Şekil 2.6. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ana menüde "çok dalga boyu" menüsünün seçilmesi 10
Şekil 2.7. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde çok dalga boyu programında seçilen 436, 525 ve 620 nm dalga boyları 11
Şekil 2.8. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde çok dalga boyu absorbansları (RES) ölçümünde sıfırlama 11
Şekil 2.9. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde çok dalga boyu absorbans değerleri 12
Şekil 2.10. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ana menüde "yüklenmiş programlar" menüsünün seçilmesi 14
Şekil 2.11. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde yüklenmiş programlar menüsünde "97 Renk ADMI 1 inch" seçeneğinin seçilmesi 14
Şekil 2.12. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ADMI ölçümünde sıfırlama 14
Şekil 2.13. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ADMI sonuç değeri 15
Şekil 2.14. Örnek bir alan (dalga boyu taraması) metodu ile analiz sonucunun grafiksel görünümü 16
Şekil 2.15. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ana menüde "dalga boyu taraması" menüsünün seçilmesi 17
Şekil 2.16. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde dalga boyu taramasında dalga boyu aralığı ve tarama adımı seçeneklerinin oluşturulması 17
Şekil 2.17.Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde dalga boyu taramasında integral seçeneğinin aktifleştirilmesi 18
Şekil 2.18.Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde dalga boyu taramasında sıfırlama 18
Şekil 2.19.Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde dalga boyu taramasında sonuç 18
Şekil 4.1. Tekstil üretim zinciri 27
Şekil 4.2. Örgü kumaşlara uygulanan ıslak işlemler 28
Şekil 4.3. Dokuma kumaşlara uygulanan ıslak işlemler 30

Şekil 4.4. Mordant Yellow 10 azo boyar maddesinin kimyasal yapısı 36
Şekil 4.5. Boyar madde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı 39
Şekil 4.6.Maya üretimi için tipik proses akış diyagramı ve proseslerden kaynaklanan atıklar 60
Şekil 4.7.Alkol üretim prosesinin şematik gösterimi 63
Şekil 4.8. Bir kağıt fabrikasında temiz su ihtiyacının bulunduğu prosesler 68
Şekil 4.9. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin çeşitli proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri 71
Şekil 4.10. Kağıt endüstrisi atıksuları için arıtma alternatifleri 75
Şekil 4.11.Kağıt endüstrisi atıksularından partiküler katı madde, tuz, renk, organik madde ve mikrobiyal giderim teknolojileri. 75
Şekil 4.12. Boya endüstrisi tipik üretim prosesi ve atık oluşumu 82
Şekil 4.13. Etilen propilen parçalama prosesine ait tipik akım şeması 83
Şekil 5.1. Azo boyar madde ve aromatik aminin anaerobik-aerobik koşullarda biyodegradasyonu 101
Şekil 5.2. Enzimatik azo boya indirgenmesi 104
Şekil 5.3. Farklı redoks çiftleri için elektron akışı 108
Şekil 5.4. Sülfür türlerinin pH'a bağlı oranları 110
Şekil 5.5. Hızlandırılmış biyolojik azo boya indirgenmesi 111
Şekil 5.6. Aromatik aminlerin biyodegradasyonunda oluşan merkezi ara ürünler 114
Şekil 5.7. Kimyasal koagülanların sınıflandırılması 128
Şekil 5.8. Yüksek basınçlı membran prosesleri filtrasyon spektrumu 137
Şekil 5.9.Farklı ileri oksidasyon tekniklerinin uygulanma aralığı 155
Şekil 6.1. Renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde işletme sorunu olup olmadığının değerlendirilmesi (ankete katılan tüm firmalar dikkate alınmıştır) 199
Şekil 6.2. Renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde işletme sorunu olup olmadığının değerlendirilmesi (sadece soruya cevap veren firmalar dikkate alınmıştır) 199
Şekil 6.3. Renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde gözlenen işletme problemlerinin dağılımı 200
Şekil 6.4. Aktif çamur yumağı içerisinde oksijen dağılımı 203
Şekil 6.5.. *Zooglea ramigera* 204
Şekil 6.6. Elektron mikroskobunda aktif çamur yumağının görünümü 205
Şekil 6.7. Bakteri büyümesi ile hücre dışı polimer üretiminin değişimi 206
Şekil 6.8. Bir aktif çamur yumağı 207

Şekil 6.9. SRT'nin çökme verimine etkisi 208
Şekil 6.10. SRT'nin çökme hızına etkisi..... 208
Şekil 6.11. İyi ve kötü çökelme özelliği gösteren çamur partikülü örnekleri 211
Şekil 6.12. *Thiothrix* içindeki kükürt granülleri..... 214
Şekil 6.13. En çok gözlenen filamentli bakteriler 216
Şekil 6.14.Farklı substrat konsantrasyonlarında ipliksi bakterilerin ve yumak oluşturan bakterilerin büyüme hızları..... 217
Şekil 6.15. Dönen biyodisk reaktörde gözlenen B*egiatoa*..... 218
Şekil 6.16. Çamur yaşı ve F/M oranı ile ipliksi bakteriler arasındaki ilişki 218
Şekil 6.17. İpliksi mikroorganizmaları kontrol altına alabilmek için aktif çamur tesisine klor tatbik edilmesi 224
Şekil 6.18. Aerobik selektörlerin kullanılması ile ipliksi mikroorganizmaların kontrol altına alınması 225
Şekil 6.19. Anoksik selektörlerin kullanılması ile ipliksi mikroorganizmaların kontrol altına alınması 226
Şekil 6.20. Anaerobik ve aerobik koşullarda fosfat ve organik maddenin yumak oluşturan bakteriler tarafından kullanımı 227
Şekil 6.21. Anaerobik selektörlerin kullanılması ile ipliksi mikroorganizmaların kontrol altına alınması 227
Şekil 6.22. Protozoalar kullanılarak ipliksi bakterilerin kontrol altına alınması 228
Şekil 6.23. Anket çalışmaları sonucuna göre atıksuda en sık değişen parametreler..... 232
Şekil 7.1. Ankete cevap veren firmaların il bazında dağılımı..... 256
. Şekil 7.2. Renkli atıksu üreten firmaların endüstriyel bazda dağılımı..... 257
Şekil 7.3. Tabi olunan SKKY tablolarının firmalara göre dağılımı..... 257
Şekil 7.4. AAT'lerinin işletime geçme yılları..... 259
Şekil 7.5. Arıtılmış atıksu debilerinin firmalara göre dağılımı 259
Şekil 7.6. Arıtılmış atıksuların deşarj edildiği lokasyonlar..... 260
Şekil 7.7. AAT'lerde kullanılan arıtma süreçleri 261
Şekil 7.8. pH ayarlamasında kullanılan kimyasallar..... 262
Şekil 7.9. AAT işletiminden sorumlu kişilerin meslek dağılımı..... 263
Şekil 7.10. Tekstil sektöründe renkli atıksu üreten süreçler 263
Şekil 7.11. Tekstil firmalarının renkli atıksu oluşum sıklığı..... 264
Şekil 7.12. Tekstil sektöründe üretim süreçlerinde kullanılan boyar madde türleri 265

Şekil 7.13. AAT'lerdeki tipik Pt-Co renk giderim performansları 265
Şekil 7.14. AAT çıkışlarındaki Pt-Co renk deşarj değerleri 267
Şekil 7.15. Renk giderim performansı için firmaların yatırım öngörüleri 268
Şekil 7.16. Renk giderim performansını artırmak için yapılan çalışmalar 269
Şekil 7.17. Renk giderim performansı için yapılan laboratuar/pilot ölçek arıtma süreçleri 270
Şekil 7.18. Renk giderim performansı için gerçek tesiste yatırımı yapılan arıtma süreçleri 271
Şekil 7.19. Arıtılmış atıksuları geri kullanımı ile ilgili firmaların verdiği cevapların dağılımı 272
Şekil 7.20. Firmaların toplam birim su maliyeti dağılımı 273
Şekil 7.21. Firmaların atıksu geri kullanımı yatırımları konusundaki yaklaşımları 274

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Örnek bir kalibrasyon çalışması. 5
Tablo 2.2.Bir atıksu numunesine ait RES değerleri 10
Tablo 3.1. Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre renk parametresi için alıcı ortama deşarj kriterleri 20
Tablo 3.2. Bazı ülkelerin renk parametresi için alıcı ortama atıksu deşarj kriterleri veya su kaynaklarında/içme sularında olması gereken kalite değerleri 23
Tablo 4.1. Farklı tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atıksu karakterizasyonu 31
Tablo 4.2. Boyama prosesinde kullanılan kimyasal maddeler 34
Tablo 4.3. Deri endüstrisinde temiz su ihtiyacı gerektiren prosesler ve su tüketimleri 45
Tablo 4.4. Deri endüstrisi proses atıksularının fizikokimyasal özellikleri 49
Tablo 4.5. Farklı gıda ve içecek endüstrisindeki sektörler ve bu sektörlerde kullanılan hammaddeler ve ürünleri 56
Tablo 4.6. Gıda ve içecek endüstrisi sektörlerinden kaynaklanan çevresel sorunlar 57
Tablo 4.7. Gıda ve içecek endüstrisi sektörlerinin su tüketimi 57
Tablo 4.8.Gıda ve içecek endüstrisi sektörlerindeki atıksu miktarları 58
Tablo 4.9.Fiziko-kimyasal yöntemlerle alkol üretimi yapan fabrika atıksularından elde edilen renk giderim verimleri 64
Tablo 4.10. Farklı kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde kullanılan hammaddeler. 67
Tablo 4.11. Kağıt hamuru ve geri kazanılmış kağıt üretimi proseslerinde su tüketimleri 69
Tablo 4.12. Biyolojik arıtma öncesi ve sonrası kağıt fabrikalarındaki tipik atıksu deşarjları. 72
Tablo 4.13. Kağıt endüstrisi proseslerinden kaynaklanan atıksuların renk düzeyleri ve renk veren maddeler. 74
Tablo 4.14.Kağıt endüstrisi atıksularından renk giderimi için uygulanan fiziko-kimyasal prosesler ve renk giderim verimleri 76
Tablo 4.15. Petrokimya hammaddeleri ve son ürünleri 81
Tablo 4.16. Petrokimya atıksuları kirlilik parametreleri 84
Tablo 4.17. Petrokimya tesisleri faaliyeti sonucu alıcı ortama verilen atık türleri 85
Tablo 4.18. Elektronik endüstrisinde boyama prosesi sırasında açığa çıkan atıksuyun özellikleri 88
Tablo 5.1. Kağıt endüstrisi atıksularını arıtan ardışık biyolojik proseslerin karşılaştırılması 100
Tablo 5.2. Aromatik aminlerin biyodegradasyonunda rol oynayan enzimler ve gerçekleşen reaksiyonlar 115

Tablo 5.3. Azo boyar madde içeren atıksuların anaerobik aerobik ardışık kesikli reaktör ile arıtım çalışmaları 117
Tablo 5.4.Gerçek tekstil atıksularının biyolojik arıtımında kullanılan prosesler 120
Tablo 5.5. Tekstil atıksuları ile yapılan çeşitli çalışmalarda kullanılan kimyasal koagülanların renk giderimine etkileri (Verma vd., 2012) 129
Tablo 5.6.Tekstil endüstrisinde geri kullanılabilir arıtılmış atıksu karakteristikleri 144
Tablo 5.7. Membran prosesleri ile tekstil atıksularından renk giderimi çalışmalarının özeti. 145
Tablo 5.8. MBR ile tekstil atıksularından renk giderimi çalışmalarının özeti. 149
Tablo 5.9.Tekstil Atıksuyunda Renk Gideriminde Yaygın Olarak Kullanılan İOP lerin Avantaj ve Dezavantajları 156
Tablo 5.10. İOP teknikleri ile tekstil atıksuyunda renk giderimi 166
Tablo 5.11.İleri oksidasyon prosesleri ile örnek tesis atıksularından renk giderimi çalışmalarının özeti 170
Tablo 5.12.Faklı türde aktif karbonlarla yapılan boya adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları 176
Tablo 5.13.Atıksudan rengi gidermek için uygulanan mevcut arıtma proseslerinin karşılaştırılması 185
Tablo 5.14. Biyolojik arıtma içeren renk giderim teknolojilerinin kombinasyonları 188
Tablo 5.15.Farklı prosesler için maliyet çalışmaları 193
Tablo 6.1. Standart bir aktif çamur ünitesinde heterotrofik bakterilerin dağılımı 203
Tablo 6.2. Farklı SRT'lerde işletilen tam karışımlı bir reaktörde oluşan yumakların karakteristiği 209
Tablo 6.3. Aktif çamurda bulunan ipliksi mikroorganizmaların tercih ettiği işletme koşulları 211
Tablo 6.4. Şişkin çamur oluşumunu etkileyen faktörler 212
Tablo 6.5. Çamur hacim indeksi ile çamur çökme özellikleri arasındaki ilişki 213
Tablo 6.6. Amerika'da yapılan bir çalışmaya göre aktif çamur tesislerinde kabarmaya neden olan ipliksi bakterilerin gözlenme sıklıkları 214
Tablo 6.7. Farklı işletme problemlerinde gelişen ipliksi bakteriler 220
Tablo 6.8. Selektörlerin tasarımına yönelik önemli parametreler 229

ÖZET

Türkiye'de yeni yasal düzenlemeler ve ilgili yönetmelikler kapsamında atıksuların renkli halde veya belirli bir oranda renksizleştirilmeden alıcı ortamlara deşarj edilmesi mümkün değildir. Atıksu deşarj standartlarına renk parametresi ve limit deşarj değerinin getirilmesi ile renkli atıksu deşarj eden endüstrilerin, deşarj öncesinde atıksularından rengi gidermesi konusunda uygun teknoloji seçimi ve uygulanması gibi birçok sorun/problem ortaya çıkmıştır. Bu kitap, ortaya çıkan bu soru/problemlere endüstriyel sektörlerin yanıt bulabilmesi ve bu sektörlere yol gösterici olabilmesi için, arıtma tesisi operatörlerinin bilgi edinebilecekleri bir "*Operatör El Kitabı*"nı oluşturmayı hedeflemektedir.

El Kitabı, renk parametresi ile ilgili uluslararası mevzuatın genel bir değerlendirmesiyle başlamaktadır. Bu bölümü, renkli atıksu üreten endüstrilerin (başlıca tekstil, deri, gıda-içecek ve kağıt) tanıtımı, bu endüstrilere ait atıksu özellikleri ve uygulanan arıtma yöntemlerini içeren bölüm takip etmektedir. Bir sonraki bölümde arıtma tesisi operatörlerine özellikle uygulamada yol göstermesi açısından önem arz eden, atıksulardaki renk parametresi ölçüm yöntemleri (Pt-Co, RES, ADMI, Alan) ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Atıksulardan rengin giderilmesinde kullanılan teknolojilere (biyolojik ve fizikokimyasal yöntemler, membran prosesleri, ileri oksidasyon prosesleri, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, iyon değişimi vb.) El Kitabı kapsamında ayrıntılı olarak yer verilmiştir. Tüm bu renk giderim teknolojilerinin avantaj ve dezavantajları; karşılaştırmaları ve maliyet analizleri, atıksu arıtma tesislerinin tasarım, planlama ve işletilmesi aşamasında operatörlere kaynak desteği sağlaması için irdelenmiştir. El Kitabı'nın sonunda yer alan "Ekler" bölümü, proje kapsamında gerçekleştirilen ve ülkemizdeki renkli atıksu üreten endüstrilerin atıksu arıtma tesislerine yönelik anket çalışmasını (7.1. EK-A) içermektedir. Anket verileri yardımıyla ülkemizde boyar madde içeren atıksuları arıtan tesislerdeki mevcut durum (7.2. EK-B) sunulmuştur. Bu anketten elde edilen veriler ışığında, en sık karşılaşılan işletme problemleri ve proje ekibinin bu problemlere çözüm önerileri bu el kitabında ortaya konmuştur.

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı ve sanayileşme sonucu yaşadığımız küresel iklim değişikliği tatlı su kaynaklarımızın kullanımında bazı sınırlamalar getirmektedir. Özellikle endüstriyel atıksuların yeterince arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmesi sonucunda yıllık toplam yağışın havzalar arası dengesiz dağılımı, nüfus ve endüstrinin belirli havzalarda kontrolsüz yoğunlaşması sebebiyle zaten sınırlı olan tatlı su kaynaklarımız kirlenmekte, azalmakta ve kullanılamaz hale gelmektedir. Son dönemde Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (SKKY) yapılan ilaveler ile tekstil, gıda, kağıt ve kimya gibi endüstriler için alıcı ortamı korumak amacıyla "renk parametresi" yeni bir atıksu kirletici parametresi olarak tanımlanmıştır.

Alıcı ortama deşarj edilen endüstriyel atıksuda renk kontrolünün ulusal ve uluslararası önemi her geçen gün artmakta olup, renk parametresi ve limit değeri Avrupa Birliği (AB), İngiltere, Hindistan, Çin gibi ülkelerde uzun zamandır uygulanmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarjı, ilgili su kütlesinde ışık geçirgenliğinin azalmasına bağlı olarak fotosentetik aktiviteleri olumsuz etkilemekte ve zamanla ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu azaltmaktadır. Aynı zamanda boyar maddelerin ve yan ürünlerinin doğaya zehirli etkileri ve insanlar üzerindeki mutajenik ve kanserojenik etkilerinden dolayı arıtılmaları zorunludur. Bu sebeple, çözünmüş organik katı madde (ÇOK), askıda katı madde (AKM) gibi kirletici parametrelerin yanı sıra renk parametresinin de kirletici bir parametre olarak kabul edilmesi kaçınılmazdır.

109G083 no'lu "Boyar Madde İçeren Atıksular İçin Deşarj Renk Standardının Belirlenmesi ve Arıtım Teknolojilerinin Araştırılması" konulu TÜBİTAK-KAMAG projesinin 5 no'lu iş paketi (İP) kapsamında, renkli atıksu miktarı ve karakterine göre uygun arıtma teknolojilerinin seçimi, dikkat edilecek hususlar, karşılaşılabilecek güçlükler ve çözüm önerilerini içeren, "Arıtma Tesisi İşletimi El Kitabı" hazırlanmıştır. Tekstil endüstrileri arıtma tesisi işleten operatörler için hazırlanan bu el kitabı kapsamında i) renk parametresi ile ilgili ulusal ve uluslararası mevzuat, ii) renkli atıksu üreten tesislere genel bakış, iii) renk parametresinin tanımı ve atıksuda ölçüm yöntemleri, iv) atıksulardan en iyi renk giderim teknikleri, genel maliyet ve uygulanabilirliği, v) proje süresi boyunca izlenen ülkemizin farklı bölgelerinde yer alan endüstrilerin arıtma tesislerinin mevcut atıksu deşarj profilleri ve ülke genelinde renkli atıksu üreten tesislere uygulanan anket sonuçlarının değerlendirilmesi ve vi) ülkemizde renkli atıksuya sahip tesislerin işletme problemleri ve çözüm önerilerine yönelik tavsiyeler yer almaktadır.

Pratik tesis işletimine yönelik olarak hazırlanan el kitabı ile arıtma tesisi operatörlerinin mevcut arıtma sistemlerinin iyileştirilmesine, önerilen ileri arıtma tekniklerinin mevcut sistemlerine pratikte uygulanabilirliğine ve ilgili tekniklerin yatırım ve işletme maliyetlerine yönelik karşılaştırma yapabilmeleri hedeflenmektedir. Problemin çözümünde farklı atıksu karakterleri, bölgesel farklılıklar, teknik ve mali boyut ve yasal uygulama bir bütün olarak düşünülmelidir. Renk giderimi için uygulanacak teknikler sonucu sıkılaştırılmış yasal kontroller ve artan yatırım/işletme maliyeti gibi zorlukların yanında, ileri arıtım sonucu artan su kalitesi ile yeniden kullanım, geri kazanım, temiz su tüketiminde azalma ve proses optimizasyonu gibi kazanımlarının da sağlanacağı düşünülmektedir.

2. ATIKSULARDA RENK PARAMETRESİ VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

El Kitabı'nın bu bölümünde renk parametresinin tanımı yapılarak, ülkelerin boyar madde içeren atıksularının alıcı ortama deşarjında renk parametresi olarak kullandığı ve literatürde en sık rastlanılan 4 farklı renk ölçüm metodu detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Bu metotlar Pt-Co renk birimi, RES, ADMI ve alan (spektral tarama: dalga boyu taraması) ölçüm metotları olup, metotlara dair analizlerin yapılışı adımlar halinde sunulmuştur. Pt-Co renk metodu, hem Standart Metot'ta (metot no: 2120 A-E) (APHA, 1995) hem de bu standart metodu baz alarak kalibrasyonu ve programlaması üretici firma tarafından yapılmış Hach Lange marka DR5000 model spektrofotometresindeki prosedürlere göre açıklanmıştır. RES metodu benzer olarak Avrupa Normu Uluslararası Standart Organizasyonu (EN ISO) 7887'de belirtilen (EPA, 2009) metoda göre ve Hach-Lange marka DR5000 model spektrofotometresindeki prosedürlerle açıklanmıştır. ADMI metodu, Standart Metot'taki ADMI Tristimulus Filter Metodu (Metot No: 2120 D ve E) baz alınarak kalibrasyonu ve programlaması üretici firma tarafından yapılmış Hach Lange marka DR5000 model spektrofotometredeki prosedürlerle açıklanmıştır. Ülkelerin renk deşarj kriteri olarak kullanmadığı ancak akademik çalışmalarda kullanılan ve her türden atıksuya uygulanabilen alan (dalga boyu taraması) metodu da Hach Lange marka DR5000 model spektrofotometredeki prosedürlere göre anlatılmıştır.

2.1. RENK PARAMETRESİ

Boyar madde içeren atıksularda boyar maddenin sayısal değeri farklı ölçüm yöntemleri kullanılarak belirlenen renk parametresi ile ifade edilmektedir. Renk parametresi ve ölçüm yöntemleri Standart Metot'ta (APHA, 1995) detaylı bir şekilde tanımlanmış ve irdelenmiştir. Renk parametresi genellikle "gerçek renk" anlamındadır ve suyun bulanıklığı giderildikten sonraki renktir. Görünür (zahiri) renk ise, sadece suyun içeriğinden kaynaklanan renk değil, aynı zamanda askıda katı maddelerden (AKM) kaynaklanan rengi de kapsamaktadır. Görünür renk, filtrasyon veya santrifüj yapmaksızın orijinal numunede belirlenen renktir (APHA, 1995).

2.2. BULANIKLIK GİDERİMİ İÇİN ÖN İŞLEMLER

Renk parametresinin kabul edilen metotlarla ölçülebilmesi için, analizden önce atıksu içerisindeki bulanıklığın giderilmesi gerekmektedir. Bulanıklık gidermek için kullanılan yöntemler rengi gidermemelidir. Bazı filtrasyon teknikleri (özellikle membran filtre kağıtları kullanımında), bulanıklıkla beraber gerçek rengin bir kısmını da giderebilmektedir. Filtre kağıdı seçimlerinde bu husus göz ardı edilmemelidir. Bulanıklık giderimi için uygulanan diğer bir yöntem ise santrifüj uygulamasıdır. Santrifüj uygulanması ile bazı filtre kağıtları ile yapılan filtrasyondan kaynaklanan

dezavantaj önlenebilmekte, fakat santrifüjün hızı, numunenin yapısı, boyutu gibi sebepler de santrifüjleme işlemini olumsuz kılabilmektedir. Numunenin seyrelmesi gerektiğinde, ölçülen renk değeri değişebilmektedir. Bahsedilen metotların her biri ön işlem olarak kullanılabilir. Sonuçlar rapor edilirken hangi ön işlemin kullanıldığının belirtilmesi gerekmektedir (APHA, 1995).

2.3. NUMUNELERİN RENK ÖLÇÜMLERİNE HAZIRLANMASI

Numunelerin renk ölçümüne hazırlanmasında en önemli husus, yukarıda açıklanan gerçek renk değerini belirlemek için bulanıklığın giderilmesi işlemidir. Bulanıklığın giderilmesi için filtrasyon tekniği kullanımı, uygun filtre kağıdı seçilmesi şartıyla santrifüjleme işlemine göre daha uygundur. Bulanıklık giderimi işlemlerinde kullanılacak filtre kağıdı cam elyaf (glass fiber) türünde olmalıdır. Bu türdeki filtre kağıtları numune içerisindeki çözünmüş içeriği tutmamaktadır. Membran filtre kağıtlarının çoğu, gerçek rengin bir miktarını tutmasından dolayı renk değerlerinin yanlış tespit edilmesine yol açmaktadır. Bu bağlamda renk ölçümlerinde, numunelerdeki AKM'den kaynaklanan bulanıklığın giderilmesi için numuneler, Standart Metot 2540 C'de önerilen ortalama gözenek çapı 0,45 µm olan filtre kağıdından (Millipore Glass Fibre Prefilters 47 mm çapında; Katalog No: AP4004705) süzülerek renk analizine hazır hale getirilmelidir (APHA, 1995, 2005). Dolayısıyla yapılacak renk analizlerinde, numunelerde "gerçek renk" temsil edilecektir. Renk analizi yapılacak numuneler temiz cam şişelerde toplanmalıdır. Saklama süresince biyolojik veya fiziksel aktiviteler nedeniyle renk değişimi olabileceğinden, renk değerleri mümkün olan en kısa sürede belirlenmelidir (APHA, 1995).

Renk ölçümü yapılacak numunelerde pH mutlaka ölçülmelidir. Çünkü renk, pH ile değişmektedir. Suyun pH değeri arttıkça renk artmaktadır (APHA, 1995). Bu sebepten dolayı numunenin hem orijinal pH değerinde hem de numune pH'ının 7,6'ya ayarlandığı durumda renk ölçümleri yapılmalıdır ve sonuçlar rapor edilirken renk değerleri ile birlikte pH değerleri de belirtilmelidir (APHA, 1995). pH ayarlaması yapılırken farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılabilir. pH ayarlamasında dikkat edilecek en önemli husus, numuneye eklenen NaOH ve/veya HCl hacminin, numune hacminin %3'ünü geçmemesidir. Aksi takdirde numunenin seyrelmesinden dolayı renk ölçümü hatalı olacaktır (APHA, 1995).

2.4. Pt-Co RENK METODU

Pt-Co renk metodu bir renk ölçüm yöntemidir ve 1982'de Kimyager "Allen Hazen" tarafından geliştirilmiştir. Bu metot sulardaki renklilik seviyelerini belirlemek ve değerlendirmek için geliştirilmiştir. O zamandan günümüze kadar sarı tonlarda renk içeren numunelerin renk değerlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Bu metoda göre numunenin rengi, konsantrasyonu

bilinen renkli çözeltilerle görsel olarak karşılaştırılarak belirlenir. Karşılaştırma özel, kalibre edilmiş, renkli cam disklerle de yapılabilir. Pt-Co metodu, renk ölçümünde standartlaşmış yaygın kullanılan bir metottur. Kloroplatinat iyonunun sebep olduğu 1 mg platin/L renk birimidir. Özel durumlarda dalga boylarını eşlemek için kobalttan platine kadar oranlar farklılık gösterebilir. Renk tonları ile ilgili verilen oranlar genellikle doğal suların renklerini belirlemede başarılıdır. Pt-Co renk metodu, içilebilir suların ve doğal olarak suyun yapısında bulunan maddelerin sebep olduğu rengin belirlenmesinde kullanışlıdır. Yoğun renkli endüstriyel atıksularda uygulanamamaktadır. Endüstriyel atıkların karıştığı yoğun renkli suların bulunması durumunda, renk tonları platin-kobalt standartlarından uzaklaşabilir ve standart metot ile karşılaştırma yapmak çok zor veya imkansız olabilir (APHA, 1995). Bu gibi sular için farklı renk ölçüm metotları kullanılmalıdır. Pt-Co renk metodu ile renk ölçümü Standart Metot'ta (Metot No: 2120) belirtilen prosedürlere göre aşağıda açıklanmıştır.

2.4.1. Pt-Co Renk Analizinin Yapılışı (Standart Metot 2120)

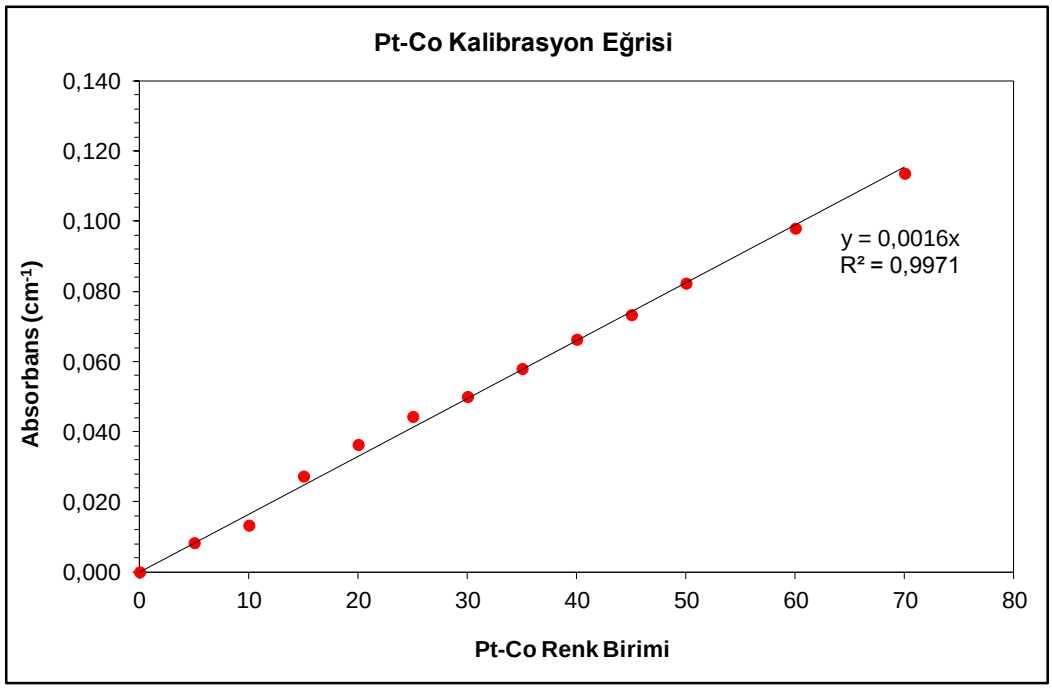
Pt-Co standardının hazırlanması ve kalibrasyon: 1,246 gr potasyum kloroplatinat (K_2PtCl_6) (500 mg metalik Pt'e eşdeğer) ve 1 gr kristalize kobalt klorit ($CoCl_2.6H_2O$) (yaklaşık 250 mg metalik Co'a eşdeğer) saf su içerisinde 100 ml konsantre hidroklorik asitle (HCl) çözündürülür ve saf su ile 1000 ml'ye seyreltilir. Hazırlanan stok standardı 500 Pt-Co renk birimindedir. Bu stok standart solüsyondan gerekli seyrelmeler yapılarak ara standart solüsyonlar (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 ve 70 Pt-Co renk birimi) oluşturulur. Oluşturulan standartların spektrofotometrede (400-700 nm dalga boyları arasında çalışan) 465 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunur. Belirli renk değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri ile kalibrasyon eğrisi çizdirilir ve kalibrasyon denklemi oluşturulur. Bu işleme örnek olması açısından Tablo 2.1'de standartlar için yapılan absorbans ölçümleri verilmiştir. Bu ölçüm neticelerinde oluşturulan kalibrasyon eğrisi ve denklemi de Şekil 2.1'de sunulmuştur.

Tablo 2.1. Örnek bir kalibrasyon çalışması*.

Standart (Pt-Co renk birimi)	**Abs 1 (cm^{-1})**	**Abs 2 (cm^{-1})**	**Abs 3 (cm^{-1})**	**Ortalama Abs** (cm^{-1})**
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,008	0,008	0,009	0,008
10	0,014	0,013	0,013	0,013
15	0,027	0,028	0,027	0,027
20	0,036	0,037	0,036	0,036
25	0,044	0,045	0,044	0,044

30	0,049	0,050	0,051	0,050
35	0,059	0,057	0,058	0,058
40	0,066	0,067	0,066	0,066
45	0,074	0,073	0,073	0,073
50	0,081	0,083	0,083	0,082
60	0,097	0,098	0,099	0,098
70	0,114	0,113	0,114	0,114

*Tablodaki absorbans değerleri, kullanılan spektrofotometre ve saf su kullanılarak hazırlanan standartlara özeldir. Tablodaki Pt-Co standart değerleri için her zaman kullanılamaz.
**Ölçülen 3 absorbansın aritmetik ortalamasıdır ve kalibrasyon eğrisi/denkleminin oluşturulmasında kullanılır.



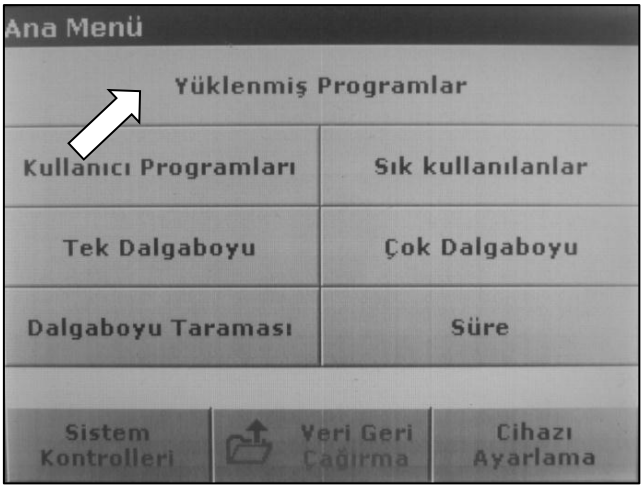
Şekil 2.1. Örnek bir kalibrasyon eğrisi ve denklemi (sonuçlar kullanılan spektrofotometreye ve saf su kullanılarak hazırlanan standartlara özeldir. Herhangi bir atıksuyun renk analizinde bu kalibrasyon eğrisi ve denklemi kullanılamaz).

Pt-Co renk biriminin numunede ölçülmesi: Renk ölçülecek numune ilk olarak Başlık 2.2 altında açıklanan filtrasyon ön işlemine tabi tutulur. Daha sonra süzülmüş numune ile spektrofotometrenin cam küveti yıkanır. Süzülmüş numune cam küvete aktarılır. Cam küvetin dış kısmı yumuşak kağıt peçete ile iyice silinmelidir. Cam küvetin dışında herhangi bir parmak izi veya leke kalmamalıdır. Cam küvet spektrofotometreye yerleştirilir ve numunenin 465 nm dalga boyunda absorbans değeri ölçülür. Bu ölçme işlemi 3 kez tekrarlanır. Daha önce oluşturulan kalibrasyon denklemi kullanılarak numunenin renk değeri Pt-Co renk birimi olarak belirlenir.

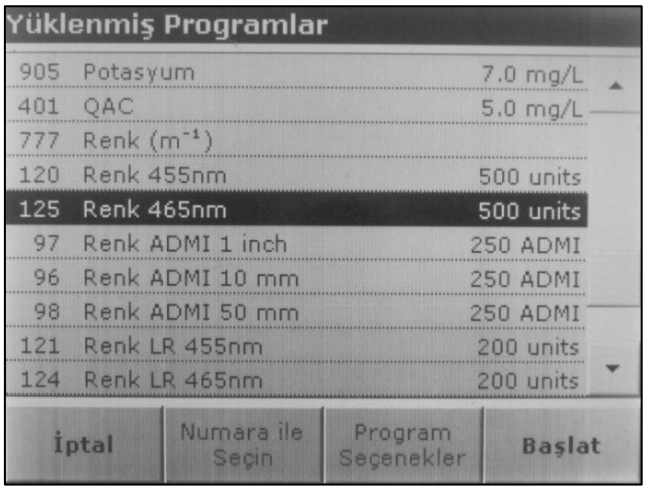
2.4.2. Pt-Co Renk Analizinin Hach Lange DR5000 Spektrofotometresinde Yapılışı

Hach Lange DR 5000 spektrofotometresi ile Pt-Co renk birimi ölçümü aşağıdaki işlemler uygulanarak yapılmaktadır.

- Cihazın ana menüsünden "yüklenmiş programlar" seçilir (Şekil 2.2).
- Yüklenmiş programlar menüsünden 125 numaralı program seçilir (Şekil 2.3).
- 25,4 mm kalınlığındaki cam küvete saf su 10 ml çizgisine kadar doldurulur, cam küvetin dışı yumuşak bir kağıt peçete ile iyice silinir.
- Saf su dolu küvet spektrofotometrenin hücresine yerleştirilir ve ekrandaki "sıfırla" butonuna basılır ve ekranda sıfır görünene (Şekil 2.4) kadar beklenir ve daha sonra saf su dolu küvet spektrofotometreden çıkarılır.
- Diğer 25,4 mm kalınlığındaki küvet renk ölçülecek atıksuyun kendisi ile birkaç kez yıkanır. Daha sonra küvet 10 ml çizgisine kadar atıksu ile doldurulur.
- Atıksu dolu cam küvet sıfırlanmış spektrofotometrenin hücresine yerleştirilir ve "oku" butonuna basılır. Sonuç ekranda Pt-Co renk birimi okunur ve kaydedilir (Şekil 2.5).
- Okunan değer limit değerleri aşıyorsa (over range; >500 Pt-Co renk birimi) gerekli seyreltmeler yapılır ve ölçüm aynı şekilde tekrar edilir. Okunan değer seyreltme faktörü ile çarpılır ve sonuç kaydedilir.



Şekil 2.2. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ana menüde "yüklenmiş programlar" menüsünün seçilmesi



Şekil 2.3. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde yüklenmiş programlar menüsünden 125 numaralı programın seçilmesi

Şekil 2.4. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde Pt-Co renk birimi analizinde sıfırlama

Şekil 2.5. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde Pt-Co renk birimi analizinde okunan sonuç

2.5. RES METODU

AB'ye üye ülkelerde endüstrilerden kaynaklanan renkli atıksuların alıcı ortamlara deşarjı ile ilgili EN ISO 7887'de belirlenen standartlar esas alınarak, renklilik sayısı (RES) uygulanmaktadır. EN ISO 7887'ye göre renk parametresinin RES metodu ile ölçülmesi 3 kategoriye (Remazol Yellow RR gran için 436 nm, Remazol Red RR gran için 525 nm, Remazol Blue RR gran için 620 nm dalga boylarında ölçüm yapılır) ayrılmaktadır ve m^{-1} biriminde RES-436, RES-525 ve RES-620 şeklinde renk değerleri ölçülmektedir (EPA, 2009). RES metodu ile renk ölçümünde 3 farklı dalga boyunun kullanılmasının amacı; 400-500 nm bandında sarı ve tonları, 500-600 nm bandında kırmızı ve tonları, 600-700 nm bandında ise mavi ve tonlarının absorbans vermesinden kaynaklanmaktadır. 400-700 nm bandında dalga boyu arttıkça renkler koyu tonlarına doğru geçiş göstermektedir.

EN ISO standardında "Ölçülen RES değeri eğer 10 m^{-1}'den daha düşük (düşük renklilik) ise, küvet genişliğinin 10 mm'den daha fazla olması gerektiği" vurgulanmaktadır. Elde edilen sonuçlar 10 m^{-1}'den daha düşük olursa RES ölçümünde 1 inç (25,4 mm) kalınlığında olan (daha fazla numune hacmi alan) küvet kullanılır.

2.5.1. RES Analizinin Yapılışı (EN ISO 7887)

Analizi yapılacak numuneler 2.2 başlığı altında açıklanan süzme işlemine tabi tutulur. Spektrofotometre cam küveti (10 veya 25,4 mm) numune ile yıkanır. Numune cam küvete aktarılır. Cam küvetin dış kısmı yumuşak kağıt peçete ile iyice silinmelidir. Cam küvetin dışında herhangi bir parmak izi veya leke kalmamalıdır. Spektrofotometrede sırasıyla 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında numunenin absorbans değerleri ölçülür ve kaydedilir. Ölçülen bu absorbans değerleri aşağıdaki Denklem 2.1'de yerine koyularak RES-436, RES-525 ve RES-636 değerleri hesaplanır.

$$\mathrm{RES}(\lambda) = \frac{A}{d} \mathrm{x}\, f \qquad \text{(Denklem 2.1)}$$

A: λ dalga boyunda numunenin absorbans değeri (okunan absorbans) (cm^{-1})

d: Küvet kalınlığı (mm)

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

RES (λ): λ dalga boyundaki renklilik sayısı (RES) değeri (m^{-1})

Örnek olması açısından aşağıdaki Tablo 2.2'de bir atıksu numunesi için 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında, 25,4 mm kalınlığında cam küvetler kullanılarak ölçülen absorbans ve Denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmış RES değerleri sunulmuştur.

Tablo 2.2. Bir atıksu numunesine ait RES değerleri

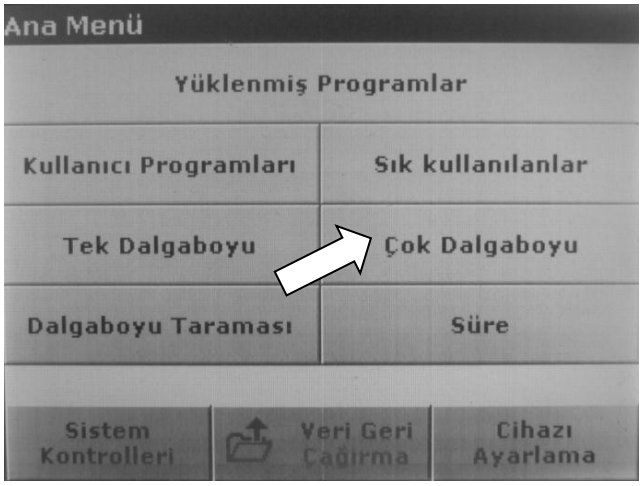
Numune adı	**Atıksu 1**		
Dalga boyu (nm)	**436**	**525**	**620**
Ortalama Abs (cm^{-1})	0,348	0,298	0,196
RES (m^{-1})*	13,70	11,73	7,72

*Denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

2.5.2. RES Analizinin Hach Lange DR5000 Spektrofotometresinde Yapılışı

Hach Lange DR 5000 spektrofotometresinde RES ölçümü aşağıdaki işlemler uygulanarak yapılmaktadır.

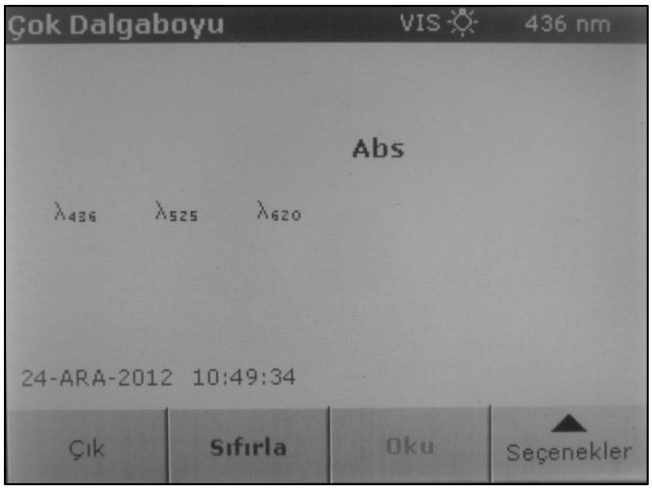
- Cihazın ana menüsünden "çok dalga boyu" menüsü seçilir (Şekil 2.6).
- Çok dalga boyu menüsünden "seçenekler" butonu seçilir. Burada görünen "λ" dalga boyu işareti seçilir.



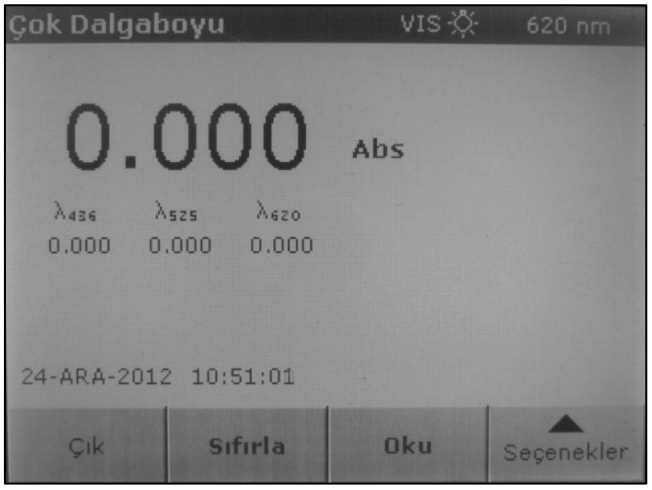
Şekil 2.6. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ana menüde "çok dalga boyu" menüsünün seçilmesi

- Ekrandaki dalga boyları işaretlerinin üzerine tıklanarak sırasıyla 436, 525 ve 620 nm dalga boyları seçilir ve "OK" tuşuna basılır. Bu işlemden sonra Şekil 2.7'deki ekran görünecektir.
- 25,4 mm kalınlığındaki cam küvete saf su 10 ml çizgisine kadar doldurulur, cam küvetin dışı yumuşak bir kağıt peçete ile iyice silinir.
- Saf su dolu küvet spektrofotometrenin hücresine yerleştirilir, ekrandaki "sıfırla" butonuna basılır ve ekranda üç dalga boyu içinde "sıfırla" değeri (Şekil 2.8) görünene kadar beklenir ve daha sonra saf su dolu küvet spektrofotometreden çıkarılır.

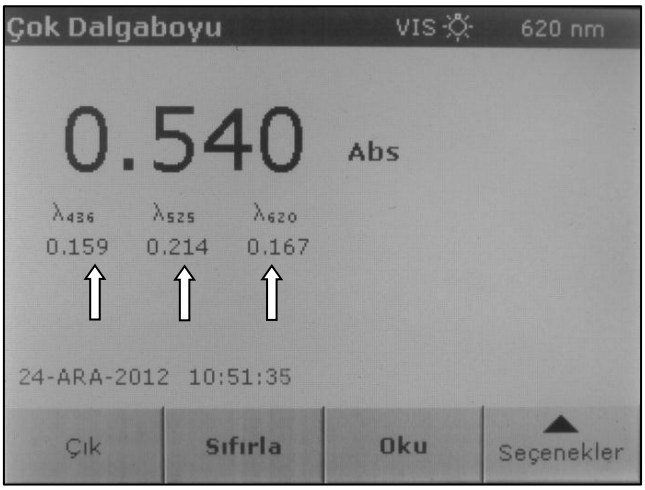
- Diğer 25,4 mm kalınlığındaki küvet renk ölçülecek atıksuyun kendisi ile birkaç kez yıkanır. Daha sonra küvet 10 ml çizgisine kadar atıksu ile doldurulur.
- Atıksu dolu cam küvet sıfırlanmış spektrofotometrenin hücresine yerleştirilir, "oku" butonuna basılır ve sonuç ekrandan üç dalga boyu içinde absorbans olarak cm^{-1} birimi ile okunup kaydedilir (Şekil 2.9).
- Okunan değerler Denklem 2.1'de yerine koyularak RES hesaplanır. Burada deneyin yapılışı 25,4 mm'lik küvet ile açıklandığı için Denklem 2.1'deki "d" yerine 25,4 mm yazılır.



Şekil 2.7. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde çok dalga boyu programında seçilen 436, 525 ve 620 nm dalga boyları



Şekil 2.8. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde çok dalga boyu absorbansları (RES) ölçümünde sıfırlama



Şekil 2.9. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde çok dalga boyu absorbans değerleri

2.6. ADMI METODU

Renk parametresi ölçümünde kullanılan analitik metotlardan bir tanesi de ADMI Tristimulus Filter Metodu'dur (3 dalga boyu (WL) metodu). Bu metot Standart Metot 2120 D numaralı başlıkta tanımlanan Tristimulus Filtre Metodunun Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü tarafından modifiye edilmiş şeklidir (APHA, 1995). Ayrıca renk ölçümü için alternatif olarak 31 WL ADMI metodu da uygulanabilmektedir. Ön işlemden geçirilen numunenin renk ölçümü, belirlenen 3 dalga boyunda (590, 540 ve 438 nm'de) spektrofotometrede yapılmaktadır. Daha sonra 3 WL ADMI değeri, Standart Metot'ta belirtilen yönteme göre hesaplanmaktadır (APHA, 1995). 31 WL ADMI değeri ise spektrofotometrik olarak daha dar bir spektral bantta (≤10 nm aralıklarla), 400-700 nm dalga boyları arasında ölçülmektedir (APHA, 1995; Kao vd., 2001). ADMI renk değeri, su renginin gerçek ölçümüne olanak sağlamaktadır. Özellikle 31 WL ADMI metodunda görünür spektral bantta geniş bir tarama (31 adet) gerçekleştirilmekte ve bu durum su veya atıksuyun rengini daha kapsamlı olarak belirlemeye imkan tanımaktadır. Bununla birlikte 3 WL ADMI ve 31 WL ADMI metotları arasındaki korelasyon ve güvenilirlik henüz tam olarak açık değildir (Kao vd., 2001).

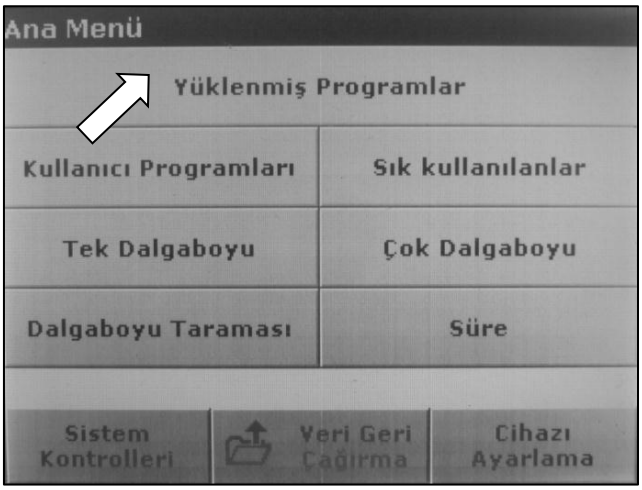
Standart Metot 2120 D'de belirtilen ADMI metodu ile renk ölçümünde klasik spektrofotometreler kullanılmaktadır. Ancak bu cihazlardan elde edilen absorbans değerleri ile ADMI renk değerinin hesaplanması oldukça zordur. Bunun nedeni, metodun zaman alıcı ve pratik olmayan görsel kıyaslama (standart eğrilerinden ölçülen veriler yardımıyla başka bir değerin seçilmesi) tekniklerine dayalı olmasıdır. ADMI değerlerinin hesaplanmasında kullanılan standart eğrilerin ve karmaşık denklemlerin çokluğundan dolayı Kao vd., (2001) ve Fazli vd., (2010) yaptıkları çalışmalarda ADMI ölçümü için sırasıyla Hach Lange DR5000 ve Hach DR5000 spektrofotometresini

kullanmışlardır. Bu spektrofotometreleri kullanma sebeplerini de cihazların standart eğrilere sahip olması, karmaşık ADMI değerlerini hesaplayabilmesi ve sıklıkla kullanılan ADMI renk standartlarının (potasyum kloroplatin ve kobalt klorür çözeltileri) hazırlanmasına gerek kalmadan ölçüm yapabilmesi şeklinde rapor etmişlerdir. Bu bağlamda Standart Metot 2120 D metodunu baz alarak kalibre edilmiş ve ADMI metodunun pratik ölçüm için programlanıp yüklendiği spektrofotometrelerin kullanılması, bu parametrenin belirlenmesinde hem güvenilir hem de pratik olması açısından önemlidir. ADMI metodu ile renk değerinin, Hach Lange DR5000 spektrofotometresi kullanılarak belirlenmesine ait adımlar aşağıda açıklanmıştır.

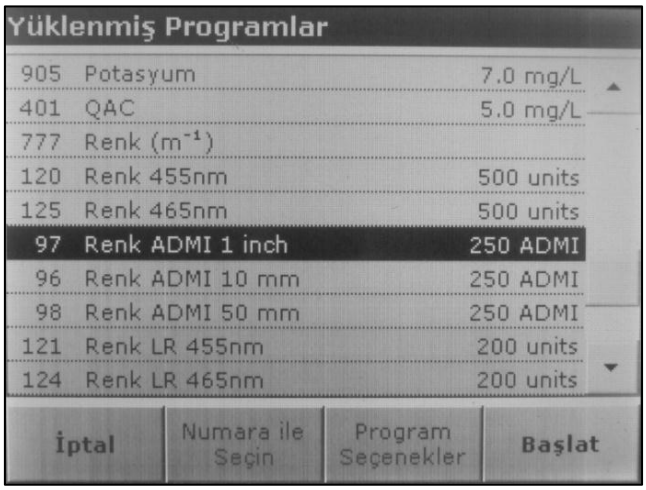
2.6.1. ADMI Analizinin Hach Lange DR5000 Spektrofotometresinde Yapılışı

Hach Lange, DR 5000 spektrofotometresi 31 WL ADMI ölçümü aşağıdaki işlemler uygulanarak yapılmaktadır.

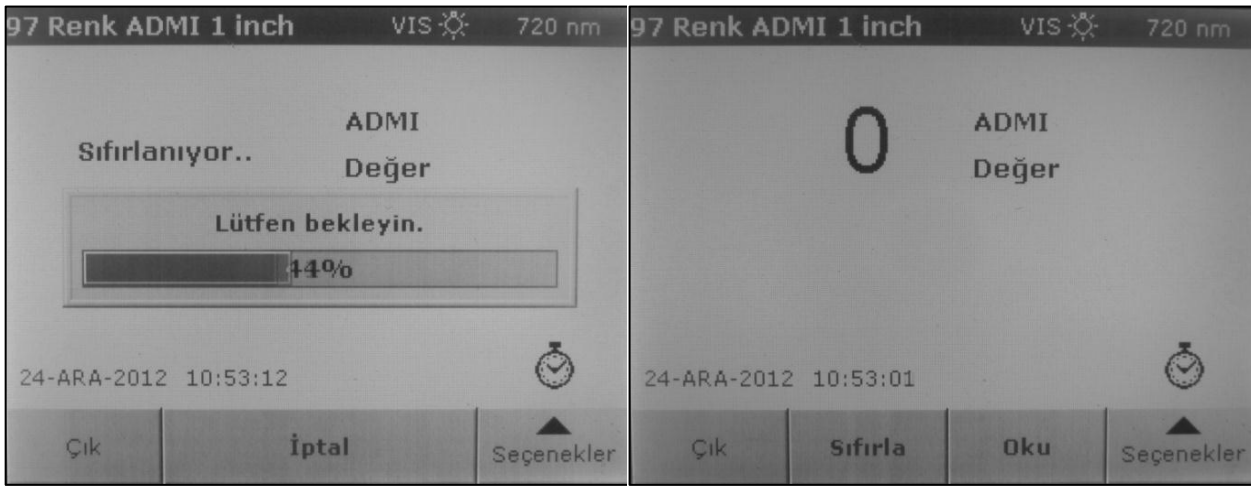
- Cihazın ana menüsünden "yüklenmiş programlar" menüsü seçilir (Şekil 2.10).
- Yüklenmiş programlar menüsünden "97 Renk ADMI 1 inch" seçeneği seçilir (Şekil 2.11).
- 25,4 mm kalınlığındaki cam küvete saf su 10 ml çizgisine kadar doldurulur, cam küvetin dışı yumuşak bir kağıt peçete ile iyice silinir.
- Saf su dolu küvet spektrofotometrenin hücresine yerleştirilir ve ekrandaki "sıfırla" butonuna basılır ve ekranda "sıfır" değeri görünene (Şekil 2.12) kadar beklenir ve daha sonra saf su dolu küvet spektrofotometreden çıkarılır.
- Diğer 25,4 mm kalınlığındaki küvet renk ölçülecek atıksuyun kendisi ile birkaç kez yıkanır. Daha sonra küvet 10 ml çizgisine kadar atıksu ile doldurulur.
- Atıksu dolu cam küvet sıfırlanmış spektrofotometrenin hücresine yerleştirilir ve "oku" butonuna basılır ve sonuç ekranda ADMI Pt-Co renk birimi olarak okunur ve kaydedilir (Şekil 2.13).



Şekil 2.10. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ana menüde "yüklenmiş programlar" menüsünün seçilmesi



Şekil 2.11. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde yüklenmiş programlar menüsünde "97 Renk ADMI 1 inch" seçeneğinin seçilmesi

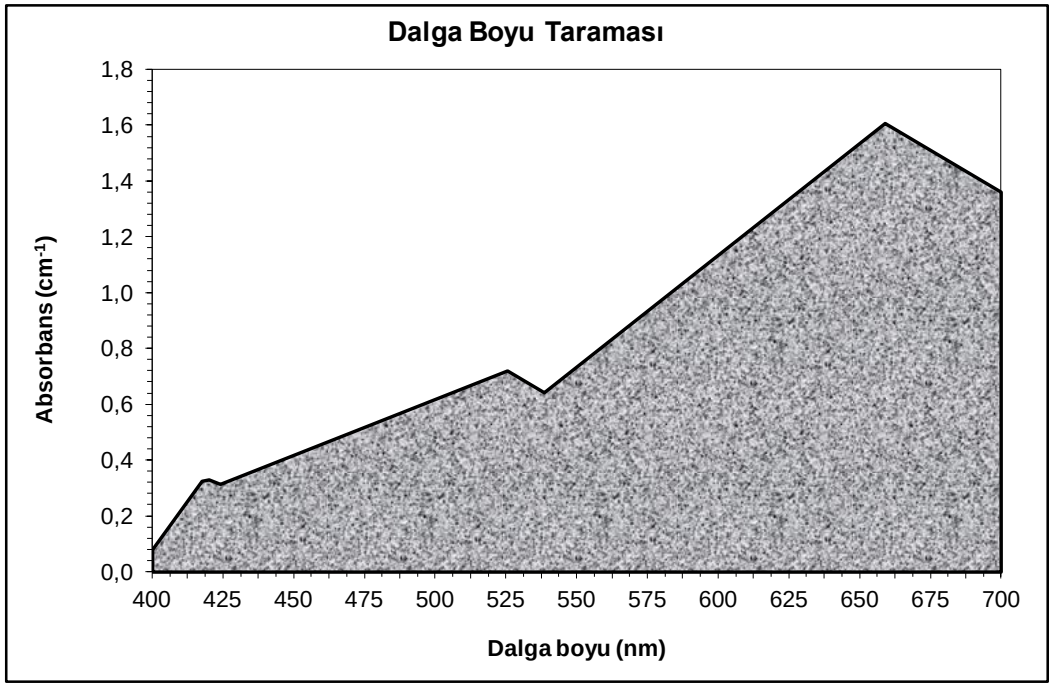


Şekil 2.12. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ADMI ölçümünde sıfırlama

Şekil 2.13. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ADMI sonuç değeri

2.7. ALAN (DALGA BOYU TARAMASI) METODU

Alan yöntemi her türden su ve atıksu numuneleri için uygulanabilen ve daha çok akademik çalışmalarda kullanılan bir yöntemdir. Renk parametresi değerinin alan yöntemi ile belirlenmesi atıksu numunesinin 400-700 nm arasındaki görünür dalga boyunda her 0,5 nm değerinde absorbansının ölçülmesi ile ilişkilidir. Tarama sonucunda 400-700 nm aralığında her 0,5 nm dalga boyu değerine karşılık bir absorbans değeri mevcuttur. Dalga boyu değerleri "x" ordinat eksenine, absorbans değerleri de "y" ordinat eksenine yerleştirilerek oluşan eğrinin altında kalan alanın hesaplanmasıyla elde edilen değer numuneye ait rengin sayısal bir büyüklüğüdür. Örnek olması açısından bir atıksu numunesinin 400-700 nm dalga boyu aralığında her 0,5 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri ile oluşmuş alan Şekil 2.14'de gösterilmiştir. Şekildeki taralı alanın büyüklüğü en küçük kareler yöntemi veya integral denklemleri kullanılarak hesaplanabilir. Ancak bu yöntemde alan değerinin hesaplanmasında çok dikkat ve zaman gereklidir. Alan yöntemi ile renk parametresinin ölçümü Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde çok hızlı ve güvenilir bir şekilde yapılabilmektedir. Söz konusu spektrofotometre ile alan metodunun numuneye uygulanması aşağıda 2.7.1 başlığı altında açıklanmıştır.



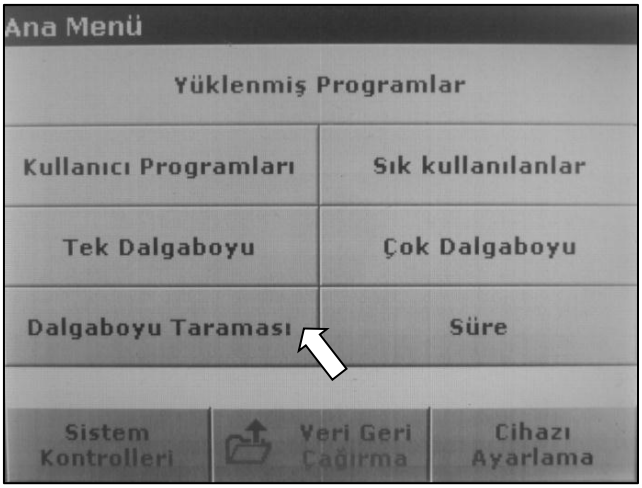
Şekil 2.14. Örnek bir alan (dalga boyu taraması) metodu ile analiz sonucunun grafiksel görünümü

2.7.1. Alan (dalga boyu taraması) Analizinin Hach Lange DR5000 Spektrofotometresinde Yapılışı

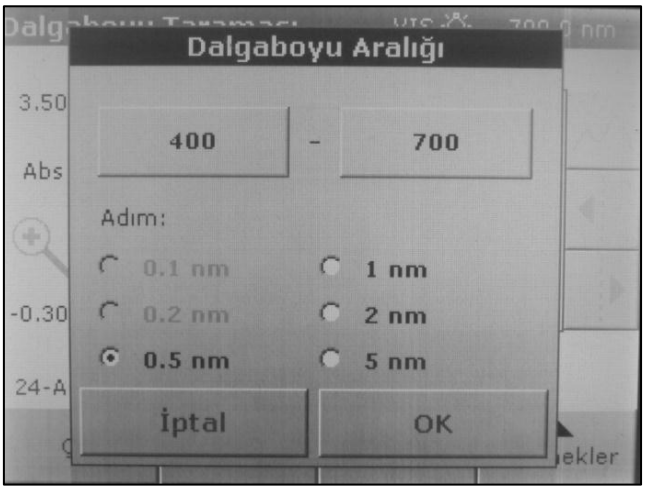
Hach Lange DR 5000 spektrofotometresinde Alan (dalga boyu taraması) ölçümü aşağıdaki işlemler uygulanarak yapılmaktadır.

- Cihazın ana menüsünden "dalga boyu taraması" menüsü seçilir (Şekil 2.15).
- Dalga boyu menüsünden "seçenekler" butonu seçilir. Burada görünen "λ" dalga boyu işareti seçilir.
- 400 ve 700 nm değerleri en düşük ve en yüksek dalga boyları olarak seçilir. Tarama adımı ise 0,5 nm olarak seçilir ve "OK" tuşuna basılarak seçenekler kaydedilir (Şekil 2.16).
- Daha sonra "seçenekler" bölümünde "daha fazla" butonuna tıklanır ve buradaki "integral" ibaresi aktif konuma getirilir (Şekil 2.17). "OK" butonuna basılır ve daha sonra "geri dön seçeneği" ile dalga boyu taraması ekranına geçilir.
- 25,4 mm kalınlığındaki cam küvete saf su 10 ml çizgisine kadar doldurulur, cam küvetin dışı yumuşak bir kağıt peçete ile iyice silinir.

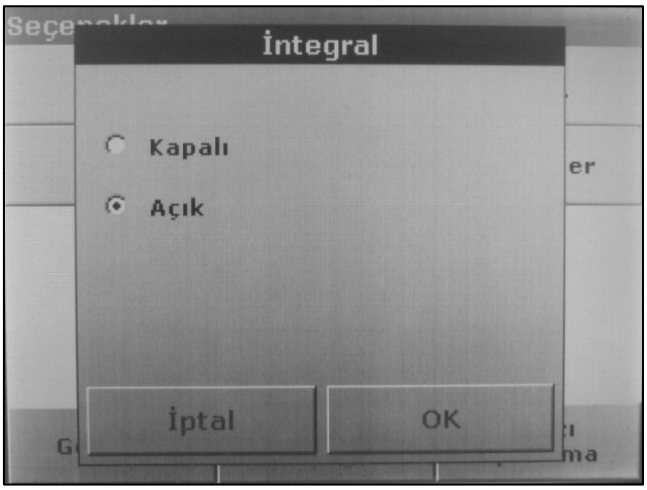
- Saf su dolu küvet spektrofotometrenin hücresine yerleştirilir ve ekrandaki "sıfırla" butonuna basılır ve ekranda "sıfır" değeri görünene kadar (Şekil 2.18) beklenir ve daha sonra saf su dolu küvet spektrofotometreden çıkarılır.
- Diğer 25,4 mm kalınlığındaki küvet renk ölçülecek atıksuyun kendisi ile birkaç kez yıkanır. Daha sonra küvet 10 ml çizgisine kadar atıksu ile doldurulur.
- Atıksu dolu cam küvet sıfırlanmış spektrofotometrenin hücresine yerleştirilir "oku" butonuna basılır ve sonuç ekranda integral ibaresinin yanında belirir ve bu değer (birim^2) birimi ile kaydedilir (Şekil 2.19).



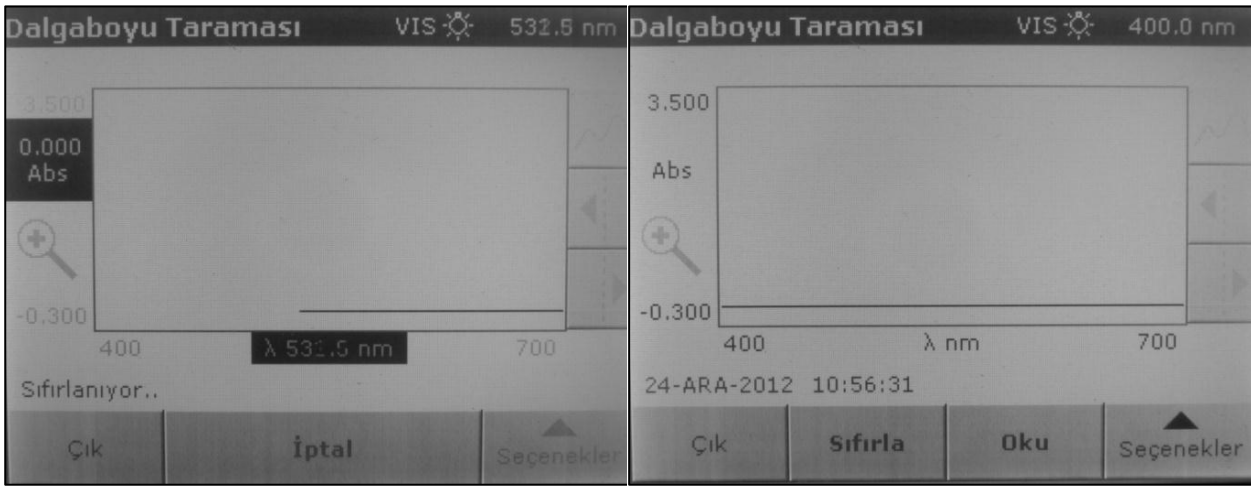
Şekil 2.15. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde ana menüde "dalga boyu taraması" menüsünün seçilmesi



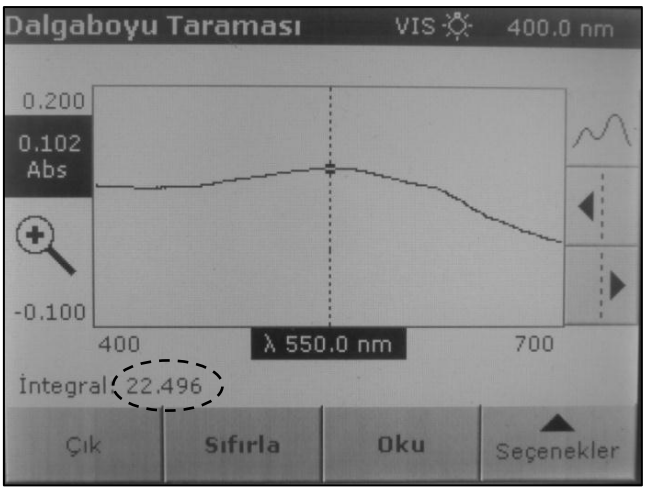
Şekil 2.16. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde dalga boyu taramasında dalga boyu aralığı ve tarama adımı seçeneklerinin oluşturulması



Şekil 2.17. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde dalga boyu taramasında integral seçeneğinin aktifleştirilmesi



Şekil 2.18. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde dalga boyu taramasında sıfırlama



Şekil 2.19. Hach Lange DR5000 spektrofotometresinde dalga boyu taramasında sonuç

REFERANSLAR

APHA, American Public Health Association (1995). Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water, 19th ed., APHA-AWWA-WEF, Washington, DC. USA.

APHA, American Public Health Association (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., APHA-AWWA-WEF, Washington, DC.USA.

EPA (2009). http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf Europa Norm, 1994. EN ISO 7887.

Fazli, M.M., Mesdaghinia, A.R., Naddafi, K., Nasseri, S., Yunesian, M., Mazaheri Assadi, M., Rezaie, S., Hamzehei, H. (2010). Optimization of reactive blue 19 decolorization by ganoderma sp. Using response surface methodology. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering,* 7: 35-42.

Kao C.M., Chou M.S., Fang W.L., Liu B.W., Huang B.R. (2001). Regulating color textile wastewater by 3/31 wavelength admi methods in Taiwan. *Chemosphere,* 44, 1055-1063.

3. ULUSLARARASI İLGİLİ MEVZUAT

Boyar madde içeren renkli atıksuların alıcı ortamlara deşarjı, boyar maddelerin ve parçalanma ürünlerinin toksik ve/veya mutajenik etkileri açısından istenmemektedir. Ayrıca, renkli atıksu deşarjları estetik açıdan kötü bir görünüm arz etmektedir. Boyar maddeler yetersiz arıtma sonucunda alıcı ortamda uzun yıllar boyunca kalabilmektedir. Atıksulardaki renk veren maddelerin konsantrasyonu 1 ppm'den küçük olsa dahi renk gözle görülebilir (Ip, 2009). Çevresel problemlerin yanı sıra, boyar madde kullanılan sektörlerde, özellikle tekstil endüstrisinde yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Bu nedenle yüksek su tüketimini önlemek ve kullanılan suların tekrar üretim prosesine kazandırılması amacıyla, atıksu deşarj kriterlerinin tekrar değerlendirilmesi ve birçok ülkenin mevzuatında bulunmayan renk deşarj kriterlerini belirlemeleri büyük önem taşımaktadır (Dos Santos vd., 2007).

Bazı ülkeler renkli atıksu deşarjı ile ilgili sadece kendi durumlarına özel kantitatif standartlar geliştirmekte, ya da "kabul edilebilir" veya "çıkış suyunda renk istenmemektedir" benzeri kalitatif standartları baz alabilmektedirler (EPA, 1986; Kang ve Kuo, 1999). Bununla birlikte yapılan araştırmalar, dünya çapında bazı ülkelerin renk deşarj kriterlerini henüz belirlemediği gerçeğini ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca renk deşarj kriterini belirleyen ülkeler arasında da, renk birimleri konusunda farklılıklar bulunmaktadır. Bu durum kirlilik değerlerini karşılaştırmak açısından sorun oluşturmaktadır.

AB'ye üye ülkelerde endüstriyel atıksuların alıcı ortamlara deşarjlarında renk parametresi için deşarj limitleri mevcuttur. Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre belirlenen standartlar esas alınarak, RES (Renklilik Sayısı) deşarj standardı olarak uygulanmaktadır. EN ISO 7887'ye göre RES birimiyle renk ölçümleri 3 kategoriye (Remazol Yellow RR gran için 436 nm'de, Remazol Red RR gran için 525 nm'de, Remazol Blue RR gran için 620 nm'de) ayrılmaktadır. RES parametresi m^{-1} birimiyle ifade edilmektedir (EPA, 2009). Bu Norm'a göre endüstrilerden kaynaklanan atıksuların alıcı ortamlara deşarj renk limit değerleri Tablo 3.1'de sunulmuştur.

Tablo 3.1. Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre renk parametresi için alıcı ortama deşarj kriterleri

RENK	RES (m^{-1})
436 nm (Remazol Yellow RR gran)	7
525 nm (Remazol Red RR gran)	5
620 nm (Remazol Blue RR gran)	3

Tayvan hükümeti 1998 yılında atıksular için renk deşarj standartını yürürlüğe koymuştur. Tayvan hükümetinin belirlemiş olduğu renk deşarj limiti 400 ADMI (American Dye Manufactures Institute)

birimidir. Renk ölçümünde uygulanan analitik metot, ADMI Tristimulus Filter Metodu'dur (3 dalga boyu (WL) metodu). Ayrıca renk ölçümü için alternatif olarak 31 WL ADMI metodu da uygulanabilmektedir. Ön işlemden geçirilen numunenin renk ölçümü, belirlenen 3 dalga boyunda (590, 540 ve 438 nm'de) spektrofotometrede yapılmaktadır. Daha sonra 3 WL ADMI değeri, Standart Metot'ta belirtilen yönteme göre hesaplanmaktadır (APHA, 1995). 31 WL ADMI değeri de spektrofotometrik olarak daha dar bir spektral bantta (≤10 nm aralıklarla), 400-700 nm dalga boyları arasında ölçülmektedir (APHA, 1995; Kao vd., 2001). ADMI renk değeri, su renginin gerçek ölçümüne olanak sağlamaktadır. Özellikle 31 WL ADMI metodunda görünür spektral bantta geniş bir tarama gerçekleştirilmekte ve bu durum su veya atıksuyun rengini tam olarak belirlemeye imkan tanımaktadır. Bununla birlikte 3 WL ADMI ve 31 WL ADMI metotları arasındaki korelasyon ve güvenilirlik henüz tam olarak açık değildir. Tayvan Tekstil Endüstrisi, renk deşarj kriteri olarak belirlenen 400 ADMI değerini sağlamada oldukça zorlanmaktadır (Kao vd., 2001).

Malezya'da renkle ilgili bir deşarj limit değeri mevcut değildir (Ahmad ve Hameed, 2009). Fakat Malezya'da su kaynağı olarak kullanılan sularda (I. sınıf sular) renk değerinin 15 TCU (True Color Unit), rekreasyon amaçlı kullanılan sularda ise (II. sınıf sular) renk değerinin 150 TCU olarak belirlenmesi önerilmiştir (Proposed National Water Quality Standards for Malaysia, 2010).

Kenya'da kanalizasyona deşarjda izin verilen maksimum renk değeri 40 Hazen birimidir. Alıcı ortama deşarj için ise izin verilen maksimum renk değeri 15 Hazen birimi olarak tanımlanmıştır. Rekreasyon kullanımı için izin verilen renk değeri ise maksimum 100 TCU olarak belirtilmiştir (Kenya Water Quality Regulations, 2006).

Hindistan'da içme suyunda renk parametresi için istenilen limit değer maksimum 5 Hazen birimi, alternatif kaynak yokluğunda izin verilen limit değer ise 25 Hazen birimi olarak belirlenmiştir. Karasal yüzey sularına deşarj için izin verilen maksimum renk parametresi değeri de 300 Hazen birimi olarak tanımlanmıştır (Environmental Standards, 1991). Yüzey suyu kalite standartlarına göre A, B ve C sınıfı sular için renk değerleri sırasıyla 10, 300, >300 Hazen birimi olarak belirlenmiştir. Atıksu deşarjları açısından ise, yüzey suyuna, kanalizasyona ve denize deşarjlarda ve deşarjın sulama suyu olarak kullanılması durumunda, pratik olarak mümkün olabildiğince sulardan renk ve kokunun uzaklaştırılması gerekmektedir (Relevant Indian Standards, 2012).

Singapur'da alıcı ortam için verilen renk deşarj limit değeri 7 lovibond birimi, kontrollü alıcı ortamlar için de gerekli renk deşarj limiti 7 lovibond birimi olarak verilmiştir (Code of Practice on Pollution Control, 2000). Guatemala'da kanalizasyon için izin verilen maksimum renk deşarj standart değeri 500 Pt-Co birimi olarak tespit edilmiştir (Guatemala Acuerdo Gubernativo, 2006).

Dubai Devleti'nin deniz ortamına deşarj için izin vermiş olduğu limit renk değeri, 50 renk birimi ile sınırlandırılmıştır (Water Environment Guidelines, 2010). İngiltere'de ise renk standardı tipik olarak 550 nm'de 0,055 absorbans birimidir (O'Neill vd., 2000).

Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) su sistemlerinde (alıcı ortamlarda) öngördüğü renk değeri 15 renk birimi olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte bazı eyaletler kendi deşarj standartlarını uygulamaktadır (EPA, 2009). ABD'de renk deşarj standartları tüm eyaletler için tek mevzuat altında toplanmamış, her eyalet için ayrı standartlar getirilmiştir. Bunun nedenleri ABD'de deşarj standartlarının ve deşarj izinlerinin alıcı ortam bazlı olması, su kalite unsurlarının yerel olarak değişebilmesi ve estetik sebeplerdir (Mendez-Sanchez, 2009). Örneğin, Kuzey Carolina Eyaletinde, renk deşarj değerleri ile ilgili herhangi bir düzenleme mevcut değildir (NCDEHNR, 1999). Bununla birlikte Rhode Island Eyaleti deşarj renk standardını 200 ADMI (3 WL) olarak belirlemiş, Wisconsin Eyaleti ise daha esnek standart uygulamıştır (225-600 ADMI) (Wisconsin State Government, 1997; Kao vd., 2001; Lu vd., 2010).

ABD Oklahoma Eyaletinde, nümerik renk kriterlerine göre renk değerlendirilmektedir. Renk kriteri için sadece birkaç eyalet nümerik kritere sahiptir. 1979 yılında yürürlüğe giren Oklahoma Su Kalite Standartlarında, renk için belirlenen sınır değer 75 Pt-Co birimidir. 1981 yılında sınır değer 70 Pt-Co olarak revize edilmiştir. 2009 yılında yapılan revizyonda ise, renk kriterinin uygulanmasında yeni sınırlamalar getirilmiştir. EPA kriterini baz alarak uygulanan kalite standardının uygun olmadığı, bir düzenleme yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır (Water Sources Board, 2012). Kaliforniya Su Kodu ve Düzenlemesine göre suyun yararlı kullanımına ters etkide bulunacak ve suya renk verecek maddelerin bulunmaması gerekmektedir (Caltrans, 2001). ABD Atlanta şehrinde, Ulusal İçme Suyu Düzenlemesine göre, içme sularında rengin 15 renk birimi olması gerektiği belirlenmiştir. Estetik etkiler (koku, renk, tat gibi) ile ilgili limit değerler Ulusal İçme Suyu Düzenlemesinde tavsiye niteliğinde olup, zorlayıcı değildir. EPA belirlenen bu standarda uyulmasını önermekle birlikte, eyaletler kendi standartlarını da belirleyebilmektedir (National Secondary Drinking Water Regulations, 2012).

Sularda renk veren maddeler, humik maddeler, demir ve mangan gibi metaller, oldukça renkli endüstriyel atıklar olarak sayılabilir. Yapılan çalışmalar sulardaki rengin 15 TCU'dan büyük olduğu durumlarda suyun estetik olarak hoş görünmediğini, güvenli olmayan bir kaynaktan su temin edildiğini gösterebileceğini belirtmektedir. İçme sularının renksiz olması istenmektedir. Bu sebeple, Kanada İçme Suyu Kalitesi Kılavuzu'na göre estetik açıdan sudaki rengin 15 TCU'dan az olması

istenmektedir (Nova Scotia Environment, 2012). New York Eyaleti Su Kalite Standardına göre yeraltı suyunda renk değeri 15 Pt-Co birimini geçmemelidir (Environmental Conservation, 2012).

Avustralya Atıksu Sistemleri Kılavuzu'na göre atıksu deşarjlarında renk kriteri dikkate alındığında, mevcut alıcı ortam suyunun renginde herhangi bir değişiklik veya artışın olmaması istenmektedir (Australian Guidelines for Sewerage Systems, 1997). Vietnam'da içme suyu kaynağında izin verilebilir maksimum renk miktarı 15 Pt-Co, yeraltı suyunda izin verilebilir maksimum renk miktarı ise 5-50 Pt-Co olarak belirlenmiştir (WEPA Forum, 2007). Nijerya Federal Çevre Koruma Ajansı'nın kriterlerine göre yüzey sularına deşarjlarda renk kriteri 7 lovibond olarak belirlenmiştir (UNEP, 1991).

Çin'de belirlenmiş deşarj limitlerine göre, atıksulardaki kalıntı boya içeriği 300 ADMI biriminden küçük olmalıdır (Lu vd., 2010). Ulusal Çin Entegre Su Deşarj Standardına göre, renk parametresi için (seyrelme faktörü dikkate alınarak) maksimum izin verilebilir deşarj standardı, boya endüstrisi için A sınıfı sulara 50, B sınıfı sulara 180 olarak belirlenmiştir. Diğer endüstriler için ise A sınıfı sulara 50, B sınıfı sulara 80 olarak belirlenmiştir (Integrated Water Discharge Standard, 1998).

Literatür çalışmalarından derlenen, bazı ülkelerin alıcı ortama atıksu deşarj renk kriterleri veya su kaynaklarında renk kalite değerleri ile ilgili detaylar Tablo 3.2'de sunulmuştur.

Tablo 3.2. Bazı ülkelerin renk parametresi için alıcı ortama atıksu deşarj kriterleri veya su kaynaklarında/içme sularında olması gereken kalite değerleri

ÜLKE	DEŞARJ / SU ORTAMI	RENK STANDARDI
Avrupa Birliği	Alıcı ortama atıksu deşarjı	7 $RES_{436\ nm}$ (m^{-1}) 5 $RES_{525\ nm}$ (m^{-1}) 3 $RES_{620\ nm}$ (m^{-1})
Tayvan	Alıcı ortama atıksu deşarjı	400 ADMI
Malezya	I. sınıf sularda (su kaynağı olarak kullanılan) su kalitesi	15 TCU
	II. sınıf sularda (rekreasyon amaçlı kullanılan) su kalitesi	150 TCU
Hindistan	İçme sularında	5 Hazen
	Alternatif kaynak yokluğunda içme sularında	25 Hazen
	Karasal yüzey sularına atıksu deşarjı	300 Hazen
	A sınıfı yüzey sularında su kalitesi	10 Hazen
	B sınıfı yüzey sularında su kalitesi	300 Hazen
	C sınıfı yüzey sularında su kalitesi	>300 Hazen
Kenya	Kanalizasyona deşarj	40 Hazen
	Alıcı ortama atıksu deşarjı	15 Hazen
	Rekreasyon amaçlı kullanımda su kalitesi	100 TCU
Singapur	Alıcı ortama atıksu deşarjı	7 lovibond birimi
	Kontrollü alıcı ortama atıksu deşarjı	7 lovibond birimi

Guatemala	Kanalizasyona deşarj	500 Pt-Co
Dubai	Denize atıksu deşarjı	50 renk birimi
İngiltere	Su kaynaklarında su kalitesi	550 nm'de 0,055 absorbans birimi
ABD EPA	Alıcı ortam su kalitesi (Eyaletler arasında ve alıcı ortam/deşarj izni bazlı olarak değişebilmektedir)	15 renk birimi
ABD Oklahoma Eyaleti	Alıcı ortama atıksu deşarjı	70 Pt-Co
ABD New York Eyaleti	Yeraltı suyu	15 Pt-Co
ABD Rhode Island Eyaleti	Alıcı ortama atıksu deşarjı	200 ADMI (3 WL)
ABD Wisconsin Eyaleti	Alıcı ortama atıksu deşarjı	225-600 ADMI
ABD Atlanta Şehri	İçme suyu	15 renk birimi
Kanada	İçme suyu	15 TCU
Avustralya	Alıcı ortama atıksu deşarjı	Alıcı ortamın renginde değişiklik/artış olmamalı
Vietnam	İçme suyu kaynağında	15 Pt-Co
	Yeraltı suyunda	5-50 Pt-Co
Nijerya	Yüzey suyuna atıksu deşarjı	7 lovibond birimi
Çin	Atıksulardaki kalıntı boya	300 ADMI
	Boya endüstrisi (seyrelme dikkate alınarak):	
	A sınıfı sulara atıksu deşarjı	50 ADMI
	B sınıfı sulara atıksu deşarjı	180 ADMI
	Diğer endüstriler (seyrelme dikkate alınarak):	
	A sınıfı sulara atıksu deşarjı	50 ADMI
	B sınıfı sulara atıksu deşarjı	80 ADMI

RES: Renklilik Sayısı; TCU: True Color Unit; ADMI: American Dye Manufactures Institute birimi.

REFERANSLAR

Ahmad A.A., Hameed B.H. (2009). Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1538-1543.

APHA, American Public Health Association (1995). *Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 19th ed., APHA-AWWA-WEF, Washington, DC.

Australian Guidelines for Sewerage Systems (1997).http://www.environment.gov.au/water/publications/quality/pubs/sewerage-systems-effluent-man-paper11.pdf

Caltrans (2001). Field Guide to Construction Site Dewatering.

Code of Practice on Pollution Control (2000). http://www.nea.gov.sg/cms/pcd/coppc_2002.pdf

Dos Santos A.B., Cervantes F.J., van Lier J.B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic technology. *Bioresource Technology*, 98, 2369-2385.

Environmental Standards (1991). http://scclmines.com/env/ENVIRONMENTAL%20STANDARDS.pdf

Environmental Conservation (2012). http://www.dec.ny.gov/regs/4590.html#16132
EPA (1986). *Quality Criteria for Water*. US EPA, Washington, DC.
EPA (2009). http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf Europa Norm, 1994. EN ISO 7887.
Guatemala Acuerdo Gubernativo (2006). http://www.elaw.org/node/3734
Integrated Water Discharge Standard (1998). http://www.sinoequipment.com/knowledge-detail.asp?Id=56&category=engineering
Ip W.M. (2009). *Enhanced Biodegradation and Adsorption for Treating Dye-Containing Effluents*, Ph.D. Thesis, Hong Kong University of Science and Technology, 403 pages.
Kang S.F., Kuo S.P. (1999). Correlation among indicators in regulating colored industrial wastewaters. *Chemosphere*, 39(12), 1983-1996.
Kao C.M., Chou M.S., Fang W.L., Liu B.W., Huang B.R. (2001). Regulating color textile wastewater by 3/31 wavelength admi methods in Taiwan. *Chemosphere*, 44, 1055-1063.
Kenya Water Quality Regulations (2006). Licence Application and Renewal As Per Legal Notice 120, http://www.elaw.org/system/files/ke.WaterQualityReg.pdf
Lu K., Zhang X.L., Zhao Y.L., Wu Z.L. (2010). Removal of color from textile dyeing wastewater by foam separation. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 928-932.
Mendez-Sanchez N.C. (2009). *Biodecolorization of Paper Mills Wastewater Using Anaerobic Composting*, Ph.D. Thesis, Auburn University, Alabama, 197 pages.
National Secondary Drinking Water Regulations (2012). http://www.ehso.com/ehshome/DrWater/drinkingwaterepastds.php
NCDEHNR, North Carolina Department of Environment, Health, and Natural Resources (1999). Title 15A, Chapter 2, Subchapter 2B, Section 0400-Effluent Limitations. Raleigh, NC.
Nova Scotia Environment, 2012. www.gov.ns.ca/nse/water/
O'Neill C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Esteves S.R.R., Wilcox S.J. (2000). Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye. *Water Research*, 34, 8, 2355-2361.
Proposed National Water Quality Standards for Malaysia (2010). http://www.sabah.gov.my/jpas/Assessment/eia/speias/Benta/eia/AnnexB/AnnexB_1.pdf
Relevant Indian Standards (2012). http://www.pcbassam.org/EIAREPORT/OIL/APPENDICES.pdf
SKKY Taslağı (2012). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Taslağı, Ek-1, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
UNEP (1991). http://www.unep.org/padelia/publications/comp6Nigeria.pdf
Water Environment Guidelines (2010). Guideline No. EN-016 Water Environment Guidelines, July.
Water Sources Board (2012). Proposed removal of the numeric criteria for color, State of Oklahoma.
WEPA Forum (2007). http://www.wepa-db.net/pdf/0712forum/presentation04.pdf
Wisconsin State Government, Department of Natural Resources (1997). Categories and Classes of Point Sources and Effluent Limitations, Chapter NR 220, Wisconsin State Government, Wisconsin.

4. RENKLİ ATIKSU ÜRETEN ENDÜSTRİLER

4.1. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

4.1.1. Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı

Tekstil sektörü, çok sayıda alt sektörden oluşan heterojen bir yapıya sahiptir. Endüstride sentetik elyaf üretimi; doğal, sentetik elyaf hazırlama ve iplik üretimi; kumaş dokuma, örme, dokusuz yüzeyli (non-woven) kumaş üretimi ve halı imalatı süreçlerini içermektedir. Tekstil endüstrisinde imalat süreçlerinde terbiye, boyama, baskı ve apreleme işlemleri gibi yaş (ıslak) prosesler ile dokuma, örme, eğirme, kurutma, fikse işlemleri gibi kuru proseslerden yararlanılmaktadır. Ancak endüstride genel olarak işlenecek lif türü ve müşteri taleplerine göre terbiye-boyama tekniği, apre işlemleri ve kullanılan boyar madde türü farklıklar gösterebilmektedir. Fakat kullanılan hammaddeler esas alındığında endüstrinin genel olarak yünlü tekstil, pamuklu tekstil ve sentetik tekstil olarak üç gruba ayrılması mümkündür.

Tekstil endüstrisi, elyaf üretiminden kumaş üretimine kadar çok sayıda prosesi içermektedir. Genel olarak; elyaftan iplik üretimi, iplikten kumaş üretimi ve kumaştan nihai ürün elde edilmektedir. Endüstride imalat süreci ıslak ve kuru proseslerden oluşmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan ham materyalin ürüne dönüştürülmesine kadar üretim zincirinde uygulanan temel işlemler ve ıslak prosesler Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

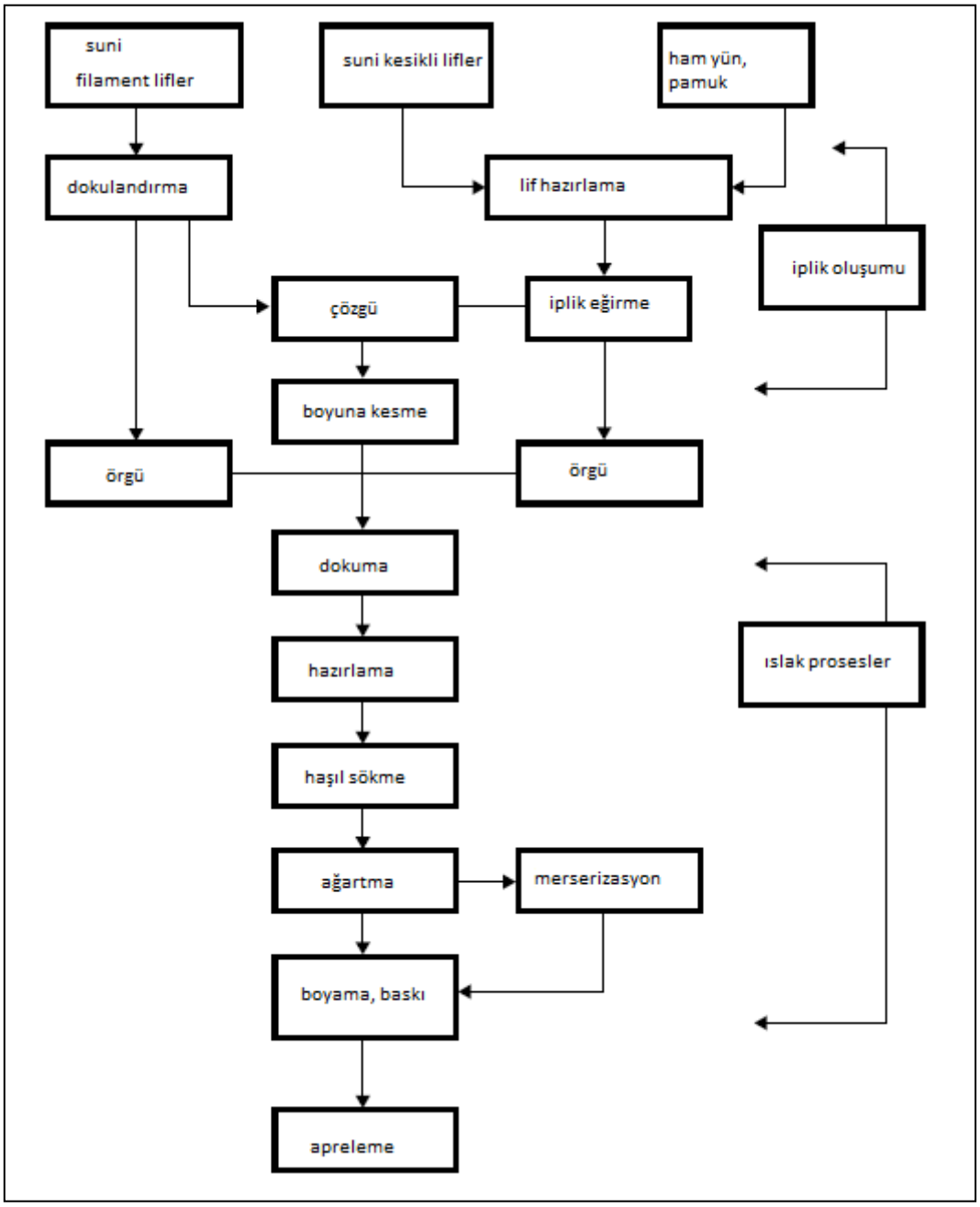
İplik Üretimi

Tekstil ürünleri kesikli (stapel) ve kesiksiz (filament) ipliklerden oluşur. Filament ipliklerin çoğu sentetik orijinlidir ve doğal filament iplik sadece ipektir. Eğirme işlemi öncesinde lif balyaları açılır ve şerit haline getirmek için, kısa lifleri ve safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla tarama işlemi yapılır. Eğirme prosesinde şeritler bükülür ve iplik haline getirmek için uzatılır. Kısa lifler ise proses başına geri gönderilir. Endüstriyel verilere göre, pamuk liflerin %19,07'si ve polyester liflerin %1,29'u eğirme işleminde materyal kaybı olarak açığa çıkmaktadır (Kalliala, 1997).

Dokuma

Dokuma prosesinde ipliklerin kopmasını ve statik elektriklenmesini minimize ederek, ipliklere mukavemet kazandırarak ve kolay işlenmesini sağlamak amacıyla haşıllama maddeleri kullanılır. Haşıllama prosesinde, çözgü iplikleri leventler üzerine sarılarak haşıl banyosuna girer ve kurutulur. Haşıllama maddeleri doğal (nişasta) veya sentetik (polivinil alkol (PVA); karboksimetil selüloz

(KMS)) olabilir. Kullanılan haşıl maddesi kumaş ağırlığının yaklaşık olarak %5-30'una tekabül etmektedir.



Şekil 4.1. Tekstil üretim zinciri (Babu vd., 2007)

Boyama (Renklendirme)

Ön terbiye işlemlerinden geçmiş tekstil yarı mamullerinin kullanıma hazır hale gelebilmesi için müşteri isteklerine uygun olarak renklendirilmesi gerekmektedir. Renklendirme düz boyama ya da baskı şeklinde yapılır. Düz boyama sonucunda kumaş homojen bir renk görüntüsü kazanır. Baskı ise bölgesel ve istenildiğinde çok renkli olarak yapılan bir renklendirme işlemidir. Selülozik lifleri

boyayan boyar madde grupları; direkt, reaktif, küp, kükürt, pigment, azoik (naftol ve inkişaf) boyar maddelerdir. Direkt, reaktif, küp, kükürt boyar maddelerin selüloz liflerini boyaması adsorbsiyon esasına dayanmaktadır. Tekstil endüstrisinde yer kullanılan boyama yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

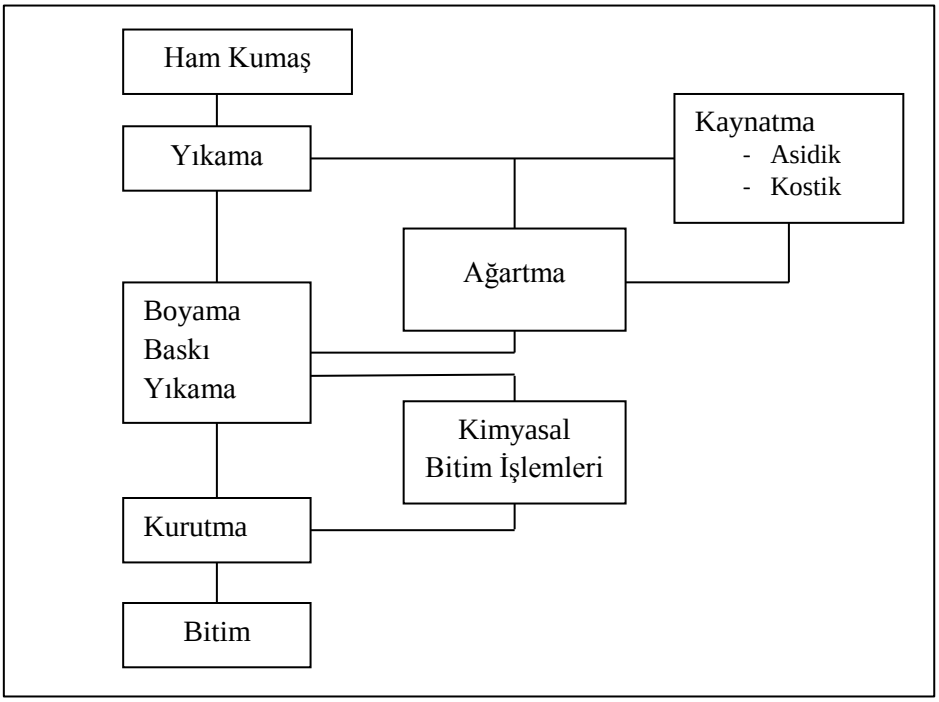
1-Kesikli Boyama Yöntemleri: Jet, overflow, levent, tambur boyama makinalarında genellikle uzun boyama sürelerinde ve yüksek flotte oranlarında partiler halinde yapılan boyama yöntemidir.

2-Yarı Sürekli Yöntemler: İşlemin bir bölümü sürekli yapılırken bir bölümü de (kesikli) parti parti yapılır. Pad-Batch, Pad-Roll, Pad-Jiger yöntemleri yarı sürekli yöntemlerdendir.

3-Sürekli Boyama Yöntemleri: Boyama işleminin kesiksiz, sürekli olarak yapıldığı, boyanan kumaşın fikse edildiği ve yıkanıp kurutulduğu yöntemlerdir. Pad-Steam, Termosol sürekli boyama yöntemlerindendir.

Örgü Kumaşlara Uygulanan Islak İşlemler

Örgü kumaşlara uygulanan ıslak işlemler Şekil 4.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu işlemler, yıkama, kostik/asidik kaynatma, ağartma, boya/baskı, yıkama, kimyasal bitim, kurutma ve son bitim işlemlerini kapsamaktadır.



Şekil 4.2. Örgü kumaşlara uygulanan ıslak işlemler (Kalliala ve Talvenmaa, 2000)

Tüm ham kumaşlar, safsızlıklardan ve makine yağlarından uzaklaştırılmak için yıkanırlar. Pamuklu kumaşlar, vaks ve gresi uzaklaştırmak için kostikli suda kaynatılırlar. Bazı kumaşlar (%5) boyama

prosesinde sorun oluşturabilecek alkali metal bileşiklerini uzaklaştırmak için asidik sıvıda kaynatılırlar. Yıkama, kaynatma ve ağartma prosesleri genellikle boyamadan önce gerçekleştirilir. Ham pamuklu kumaşlar istenilen renk tonuna göre ağartma işlemine tabi tutulur.

Boyama prosesi genellikle ağartma prosesinden sonra gelir. Ağartılmış kumaşların bir kısmı baskıya gönderilir veya beyaz kumaş olarak kullanılır. Pamuklu lifler temel olarak reaktif boyalar ile polyester lifler dispers boyalar ile basınç altında boyanır. Pamuk ve pamuklu kumaşlar düz ve dönen baskı makineleri ile reaktif veya pigment boyalar kullanılarak baskılama işlemine tabi tutulurlar. Polyester kumaşlar ise dispers boyalar kullanılarak ısı transfer tekniği ile baskılanır.

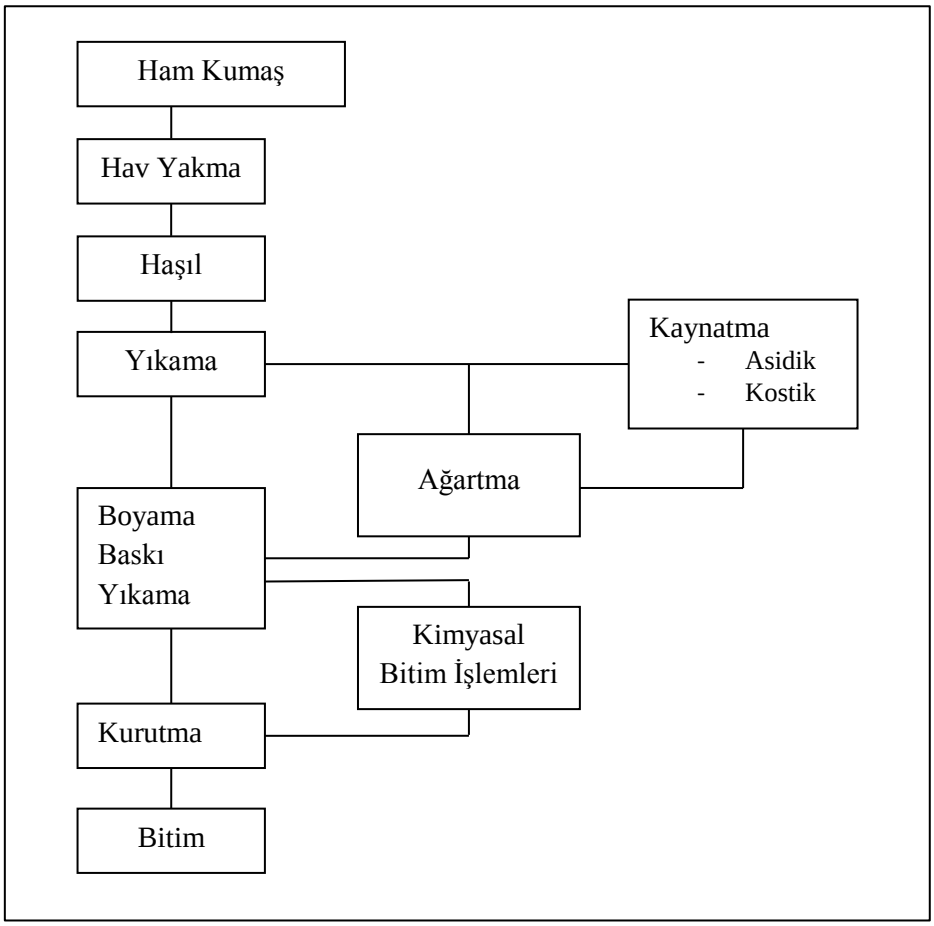
Örgü kumaşlara mekanik veya kimyasallar ile bitim işlemleri yapılabilmektedir. Mekanik bitim işlemleri, perdahlama ve şardonlama makineleri ile gerçekleştirilirken, jet makineler kullanılarak kimyasal bitim işlemleri de uygulanabilmektedir. Kumaşların fular makinalarında ısı ve buhar ile kısmen de kimyasallar kullanılarak ayarlama işlemleri yapılır. Bazı kumaşların antistatikler, reçineler, sentetik sürfaktanlar ve silikon bileşikleri ile bitim işlemleri yapılırken, bazı kumaşlara boncuklanmayı önleyici enzimler uygulanır.

Dokuma Kumaşlara Uygulanan Islak İşlemler:

Dokuma kumaşlara uygulanan ıslak işlemler Şekil 4.3'te şematik olarak gösterilmiştir. Pamuk ve pamuk-polyester karışımlar ıslak işlemler öncesinde haşıl sökme işlemine tabi tutulurlar. Haşıl sökmede nişasta enzimler ile diğer haşıllar yıkama ile giderilir. Hav yakma (gazze) işlemi, pamuk ve pamuk-polyester karışımlarında boncuklanmayı önlemek amacıyla havların uzaklaştırılması için yapılır. Hav yakma sürekli ıslak işleme prosesinin ilk basamağıdır.

Ham dokuma kumaşları, örgü kumaşlarda olduğu gibi ön işlemlere tabi tutularak yıkanır, kaynatılır ve ağartılır. Sürekli, yarı sürekli ve kesikli boyama işlemleri, jigger, jet ve palet boyama makineleri ile gerçekleştirilir. Pamuklu kumaşların çoğu reaktif boyalar ile boyanırken, küp ve direkt boyalar da boyamada kullanılmaktadır. Polyester ve polyester karışımı kumaşlar dispers boyalarla basınç altında boyanırken, poliamit ve poliamit karışımları asidik, metal kompleks, dispers ve krom boyalar kullanılarak boyanır. Boyama işlemi sonrasında boyanmış kumaşlar santrifüj edilir ve kullanılacak bitim kimyasalına göre bitim işlemine tabi tutulur. Daha sonra kumaşlar tezgâh üzerinde kurutulur.

Mekanik bitim işlemleri örgü kumaşlara uygulanan işlemlerle aynıdır. Dokuma kumaşlar ısı veya buhar ile stabilize edilir. Kimyasal bitim işlemleri de çoğunlukla kurutma makineleri üzerinde veya fular boyama makinelerinde gerçekleştirilir.



Şekil 4.3. Dokuma kumaşlara uygulanan ıslak işlemler (Kalliala ve Talvenmaa, 2000)

4.1.2. Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Tekstil ürünleri imalatı ve buna paralel olarak tekstil endüstrisi atıksu miktarlarıda hızla artmakta ve dünyada endüstriyel kaynaklı kirlenmeye katkı sağlamakatadır. Tekstil endüstrisinde oluşan atıksular genel olarak miktar ve bileşim yönünden oldukça değişkenlik göstermektedir. Her geçen gün yenilenen işletme prosesleri ve uygulanan teknolojilerdeki farklılıklar, oluşan atıksuların bileşimine yansımaktadır. Örneğin, haşıllama işleminde açığa çıkan atıksu miktarı düşük, fakat kirlilik yükü yüksek olabilmektedir (toplam KOİ'nin yaklaşık %30-70'ini oluşturmaktadır) (TTSD, 2002). Yıkama, boyama ve ağartma işlemleri büyük miktarda su kullanımını gerektirdiğinden yüksek hacimli, renkli ve düşük organik madde içeren atıksuların oluşmasına neden olabilmektedir.

Tekstil atıksularının bileşimi uygulanan işletme koşullarına, ıslak ve kuru proses basamaklarında kullanılan farklı organik kökenli bileşiklere, boyamada ve diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik formdaki kimyasalların çeşitliliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu atıksularda genel olarak, KOİ, pH, $BOİ_5$, renk ve tuzluluk gibi birçok kirlilik parametresi yüksek değerler

göstermekte ve endüstrideki farklı teknolojiler paralelinde uygulanan her işlem, açığa çıkan atıksuların standart bir arıtma yöntemi ile arıtılmasını olanaksız hale getirmektedir.

Tekstil sektöründe faaliyet gösteren çoğu işletme; haşıllama, haşıl sökme, merserizasyon, yıkama ve boyama gibi işlem proseslerini içermektedir. Her bir işlemde kullanılan maddeler aynı zamanda atıksuyun kompozisyonunu oluşturmaktadır. Çeşitli tekstil prosesleri sırasında açığa çıkan atıksu miktarları ve atıksu bileşimi Tablo 4.1.'de sunulmuştur. Tablo 4.1 göz önünde bulundurularak tekstil atıksularının karakterizasyonunda en fazla kirlilik yükü getiren işlem basamakları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Haşıllama ve Haşıl Sökme: Haşıllama; dokuma öncesi yapılan bir dokuma hazırlık işlemidir. Temel olarak iplikleri dokuma sırasındaki maruz kalacağı mekanik etkenlerden korumak ve mukavemet kazandırmak amacı ile yapılmaktadır. Haşıllama, dokuma, örgü, tafting proseslerinde kolay çalışmak için ipliğin sarıldığı prosestir. Kullanılan haşıl maddeleri; makro moleküllü, film oluşturabilen ve liflere belirli bir yapışma, tutunma yeteneğine sahip olan doğal veya yapay maddelerdir. En çok kullanılan haşıl maddeleri, yapay ve doğal kaynaklı olmak üzere iki çeşittir. Doğal kaynaklı haşıl maddeleri, nişasta ve türevleri (doğal nişasta, kısmen parçalanmış veya kimyasal olarak modifiye edilmiş nişasta türevleri), selüloz türevleri (KMS, metilselüloz, oksietilselüloz) ve yumurta akıdır. Stiren-maleik asit kopolimerleri, PVA, poliakrilatlar ise yapay kaynaklı haşıl maddeleri grubunda yer almaktadır. PVA ve KMS biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir; ancak nişasta biyolojik olarak kolayca parçalanabilir. Tekstil prosesinin bu aşamasında oluşan atığın büyük kısmı lif havı, iplik atığı ve proseste kullanılan nişasta bazlı haşıldır. Kullanılan haşıl maddeleri bu prosesten çıkan atıksulardaki en büyük kirlilik kaynağını oluşturmaktadır. Oluşan atıksular hacimsel olarak düşük fakat yüksek seviyelerde KOİ, $BOİ_5$ ve AKM içermektedir.

Haşıllama işlem basamağını takip eden haşıl sökme işlemi, çözgü iplikleri üzerindeki haşıl maddelerini uzaklaştırmak için uygulanır. Sonrasında doğal, doymuş ve doymamış yağları, vaksları ve sürfaktanları gidermek için bazı alkali çözeltiler (çoğu zaman sodyum hidroksit) kullanılarak yıkama işlemi gerçekleştirilir. Haşıl maddesi olarak nişastanın kullanıldığı durumlarda ise yıkama işleminde enzimler kullanılmaktadır. Haşıl sökme aşamasında oluşan atıksu, suda çözünebilen haşıl, sentetik haşıl, gres, biyositler ve antistatik çözücüler ile oldukça yüklüdür. Haşıl sökme işleminde haşıl maddesi olarak nişasta kullanıldığında, oluşan atıksu toplam $BOİ_5$ yükünün yaklaşık yarısından sorumludur.

Tablo 4.1. Farklı tekstil endüstrilerine ait işlem basamakları ve atıksu karakterizasyonu (Bisschops ve Spanjers, 2003)

Parametre	Elyaf Türü	Haşıl Sökme	Yıkama	Ağartma	Boyama	Baskı
KOİ (mg/L)	Yün	-	5000-90000	-	7920	-
	Pamuk	950-20000	8000	288-13500	1115-4585	-
	Sentetik	-	-	-	620	1515
$BOİ_5$(mg/L)	Yün	-	2270-60000	400	400-2000	-
	Pamuk	-	100-2900	90-1700	970-1460	-
	Sentetik	-	500-2800	-	530	590
Renk (ADMI)	Yün	-	2000	-	2225	-
	Pamuk	64-1900	694	153	1450-4750	-
	Sentetik	-	-	-	1750	-
Toplam Katı (mg/L)	Yün	-	28900-49300	910	-	-
	Pamuk	-	-	2300-14400	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	150-250
Toplam Askıdaki Katı (mg/L)	Yün	-	1000-26200	900	-	-
	Pamuk	18-800	184-17400	130-25000	120-190	-
	Sentetik	-	600-3300	-	140	-
Toplam Çözünmüş Katı (mg/L)	Pamuk	530-6900	-	4760-19500	-	-
Çözünmüş Organik Karbon (mg/L)	Yün	-	5800	-	-	-
	Pamuk	250-2750	-	320	-	-
Toplam Kjeldahl Azotu (mg/L)	Pamuk	70	-	40	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	164
Amonyum Azotu (mg/L)	Yün	-	604	-	-	-
	Pamuk	9-19	-	8-19	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	129
Toplam Fosfor (mg/L)	Pamuk	4-10	-	6-60	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	21
Fosfat (mg/L)	Yün	-	89	-	-	-
Sülfür (mg/L)	Yün	-	0-2	-	-	-
	Pamuk	-	-	-	325-900	-
Sülfat(mg/L)	Pamuk	-	-	-	1750-2690	-
Klorür (mg/L)	Genel Elyaflar	-	-	90-100	26000	-
Yağ-Gres (mg/L)	Yün	-	580-55000	-	-	-
Cr^{-2} (mg/L)	Yün	-	50	-	-	-
pH	Yün	-	7.6-10.4	6	4.6-8	-
	Pamuk	8.8-9.2	7.2-13	6.5-13.5	9.2-10.1	-
	Sentetik	-	8-10	-	11.7	-
Su Tüketimi ($L .kg^{-1}$ elyaf)	Yün	-	4-77.5	-	40-150	280-520
	Pamuk	-	2.5-43	30-50	38-143	-
	Sentetik	-	17-67	-	38-143	-

Yıkama*:* Bu proseste pamuktan vaks, yağ ve pamuğun selüloz olmayan diğer bileşenleri sıcak alkali, deterjan veya gliserol eterler gibi sabun çözeltileri ve yıkama solventleriyle uzaklaştırılır. Sentetik elyaflar yün ve pamuk elyaflara oranla daha az yıkama prosesine ihtiyaç duyarlar. Uygulama sırasında artık kimyasallar suya karışarak kimyasal ve toksik madde içeriği yüksek bir atıksu bileşimi oluştururlar. Atıksuyun pH'ı oldukça alkali olup, 10-11 civarındadır ve yüksek KOİ ve katı madde içeriğine sahiptir. Yünün yıkanması ise tekstil endüstrisinde kirlilik yükü en fazla olan basamaktır. Ham yünün yaklaşık ağırlıkça %30-70'i safsızlık (yün yağı, katı madde, dışkı) içermektedir. Biyolojik arıtımdan önce oluşan yağın uygun bir prosesle atıksudan ayrılması atıksu arıtma verimi açısından önemli ve şarttır.

Yün karbonizasyonu: Mekanik işlemle veya yıkama ile giderilemeyen yünün içindeki güçlü kirleticilerin giderilmesi için uygulanmaktadır. Uygulamada, yüne zarar vermeyecek şekilde selülozu parçalamak için yüksek sıcaklıkta güçlü asitler kullanılır. Yün karbonizasyon basamağını takip eden işlem basamağına geçmeden önce, kullanılan güçlü asitlerin etkisini gidermek için nötralizasyon ve yıkama gerekmektedir. Bu basamakta oluşan atıksuların organik madde içeriği düşük fakat katı madde içeriği yüksektir.

Keçeleştirme: Bu basamakta daha küçük, mat ve yoğun bir materyal elde etmek için genellikle karbonizasyon basamağından sonra yün elyafa keçeleştirme işlemi uygulanır. Proseste kullanılan maddeler sıcak soda çözeltileri ve sülfürik asittir. İşlemi bitirmiş elyaf yıkandığında oluşan atıksu yüksek miktarda $BOİ_5$ içermektedir.

Ağartma: Ağartma işleminin amacı, istenmeyen renkleri bazı kimyasallar yardımı ile gidermektir. Daha çok sodyum hipoklorit, sodyum silikat, hidrojen peroksit ve enzimler gibi ağartma ajanları kullanılır. Yüksek seviyede klorür veya peroksitler biyolojik arıtmada inhibisyon problemine neden olabilirler. Birçok ülkede aktif klor içeren ağartma ajanlarının kullanımı yasaklanmıştır. Bu basamakta oluşan atıksuyun $BOİ_5$ içeriği düşük, katı madde içeriği yüksektir.

Merserizasyon: Bu işlem, dokumanın parlaklığını artırmak ve boyayı daha iyi tutmasını sağlamak amacıyla uygulanmaktadır. Merserizasyon işleminde en yaygın kullanılan maddelerden biri pH'ı artırmak için eklenen sodyum hidroksittir. Bunun için dokuma %25 kostik soda ile kaplanır ve bu da atıksuyun pH'ını artırmaktadır. Bazen dokumanın parlaklığını artırmak için pamuk mumu da kullanılır. Oluşan atıksuların $BOİ_5$ ve katı madde içeriği düşüktür ancak doğal yağ, NaOH ve pamuk mumu içerir.

Boyama: Tekstil endüstrisinde dokumaya renk vermek için genellikle katran veya petrol bazlı ara ürünlerden elde edilen sentetik boyalar kullanılır. Dünyada 100 000'nin üzerinde ticari boya türü

bulunmakta olup, her yıl 10^9 kg'ın üzerinde boyar madde üretilmektedir (Dos Santos vd., 2007). Tekstil endüstrisi atıksularında karşılaşılan en büyük problem, atıksuların yüksek miktarlarda kolay bozunmayan özellikte kimyasal ve boyar maddeler içermesidir.

Boyama liflere renk verme prosesidir. Sadece boya banyosunda değil, boyama sonrası (durulama ve yıkama) sırasında da çok su tüketimi gerçekleşmektedir. Boyama işleminde lif üzerine boyanın tutunmasını artırmak için metaller, tuzlar, formaldehit, sülfit, sülfür, yüzey aktifler gibi atıksuda temel kirlilik yaratan kimyasallar suya eklenebilmektedir. Kullanılan boyalar, ozon, azot peroksit, ışık hidrolizi ve klor gibi kimyasallara karşı dayanıklı olmalıdır. Boyama prosesi sonrasında genellikle yüksek renk ve düşük organik madde içeriğine sahip atıksular oluşmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Kullanılan bazı kimyasal maddeler ile boyar maddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olduğundan dolayı, oluşan atıksuyun biyolojik olarak arıtılabilirliği zordur. Boyama prosesinde en sık kullanılan kimyasal maddeler Tablo 4.2 'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Boyama prosesinde kullanılan kimyasal maddeler (Kocaer ve Alkan, 2002)

Kimyasal Madde	**Bileşim**	**Fonksiyon**
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat Sodyum nitrat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks Yapıcılar	Etilen diamin tetra asetikasit (EDTA)	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside Edici Maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici Maddeler	Sodyum hidrosülfit Sodyum sülfit	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

Baskı: Bu proseste kullanılan materyaller boyamada kullanılanlarla aynıdır, basamaklar arasındaki tek fark elyafın sadece belirli bölgelerinin boyanmasıdır. Açığa çıkan atıksu renkli olup, inceltici, boyar madde, üre, sürfaktan ve solventler gibi çeşitli kimyasallar içermektedir. Ürenin kullanım amacı, pamuk viskoz ve ipeklerin baskı işlemlerinde, çözünürlüğü düşük boyar maddelerin çözünürlüklerini artırmak ve elyaf üzerinde tutunmasını sağlamaktır. Bu proses basamağında oluşan

atıksu, endüstri atıksuyunun KOİ, renk ve azot parametrelerinin değerlerini artırıcı özellik taşımaktadır.

Apreleme (Bitim İşlemleri): Apreleme, dokumaya istenilen özelliklerin kazandırıldığı son aşamadır. Pamuk dokumalara geçici nişasta aprelemesi yapılır. Bu işlemde, az miktarı atığa geçebilen çeşitli dokumalar kullanılmaktadır. Son tekstil dokumasına antimikrobiyal özellik kazandırmak ve ürünü mikrobik saldırılardan korumak için biyosit özellikli apreleme ajanları kullanılır (EPA, 1997). Biyositler (halojenli difenil alkanlar veya eterler) temelde inorganik veya organik kökenli sentetik kimyasallardır. Bunlar, üretilen tekstil materyalini mikrobiyolojik bozunmadan korumak için kullanılan dezenfektan veya kimyasallardır.

4.1.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk ve Arıtılması

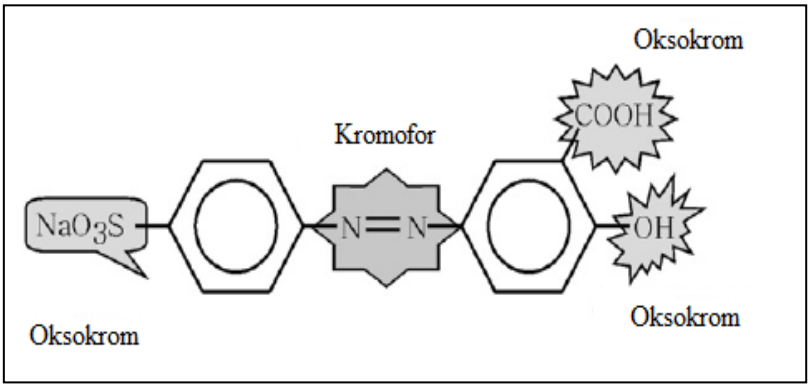
4.1.3.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Çevresel Riskleri

Tekstil endüstrisinde elyafa renk vermek için boyama prosesinde oldukça çeşitli boyar maddeler kullanılmaktadır. Elyafa yapışmadan atık suya karışan boyalar arıtılmadan alıcı ortama verildiklerinde renk oluşturmakta, estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz yönde etkilemektedirler. Aynı zamanda boyar maddelerin ve yan ürünlerinin doğaya toksik olması, insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etki göstermesi arıtılmalarını zorunlu hale getirmektedir (Rajaguru vd., 2002; Weisburger, 2002; Pandey vd., 2007).

Boyar maddeler, kromoforlardan ve kromofor grubunun özelliklerini artıran ve destekleyen oksokrom adı verilen gruplardan oluşmaktadır. Organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlara kromofor denir. Kromofor grupları, azo (-N=N-), karbonil (-C=O), metil (-CH=) ve nitro ($-NO_2$) gruplarıdır. Bu boyar maddeler içinde üretilen yıllık boya miktarının ağırlıkça %70'ini oluşturan boyar madde türü, bir veya daha fazla azo bağı (-N=N-) içermeleri ile karakterize edilen azo boyalardır.

Boyar maddelerin yapısında bulunan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunların renkleri soluk olduğundan oksokrom adı verilen kromofor grubun çevresinde bulunan ve boyar maddenin rengini ve boyama özelliklerini etkileyen ikincil gruplar eklenir. En önemli oksokromlar, amin ($-NH_3$), karboksil (-COOH), sülfonat ($-SO_3H$) ve hidroksil (-OH)'dir. Sülfonat gruplar, boyalara suda çok yüksek çözünürlük sağlarlar. Oksokrom gruplar reaktif, direkt, asit, bazik, mordan, dispers, pigment, anyonik ve kök, sülfür, solvent ve dispers boyalarda yer almaktadırlar. Şekil 4.4'de Mordant Yellow 10 azo boyar maddesine ait kromofor ve oksokrom gruplar örnek olarak gösterilmektedir.

Boyar maddelerin elyaf üzerine bağlanması Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler sonucunda gerçekleşmektedir. Boyar maddenin elyafta tutunması, boyanın yapısına ve boyanın kimyasal bileşenlerine bağlıdır. En güçlü boyar madde-elyaf bağlanması, boya ve elyafın zıt yüklere sahip olduğu elektrostatik etkileşimler ile kovalent bağ oluşturması sonucunda gerçekleşmektedir (Welham, 2000).



Şekil 4.4. Mordant Yellow 10 azo boyar maddesinin kimyasal yapısı

Tekstil endüstrisinde boyama prosesinde boyar madde tipine bağlı olarak elyafa yapışmayan boyaların oranı %50'ye çıkabilmektedir (Supaka vd., 2004). Bu boyar maddeler çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli özelliklerine göre birkaç farklı şekilde sınıflandırılmaktadırlar. Boyar maddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Cing, 2001);

- Küp boyar maddeler
- Reaktif boyar maddeler
- Dispers boyar maddeler
- Direkt boyar maddeler
- Asit boyar maddeler
- Bazik boyar maddeler

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir;

- Suda çözünen boyar maddeler: Anyonik, katyonik ve noniyonik boyar maddeler
- Suda çözünmeyen boyar maddeler

Boyalar kimyasal yapılarına sınıflandırma aşağıdaki gibi olmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990);

- Azo boyar maddeler

- Kükürt boyar maddeler
- Nitro ve nitrozo boyar maddeler
- Polimetin boyar maddeler
- Arilmetin boyar maddeler
- Aza (18) annulen boyar maddeler
- Karbonil boyar maddeler

Azo boyar maddeler, elyafların (pamuk, yün, naylon, ipek) içerisindeki OH-, NH- veya SH-grupları ile kovalent bağ oluşturan reaktif gruplarla karakterize edilirler. Azo boyalar genellikle sarı, turuncu ve kırmızı renk elde edilmek amacıyla kullanılırlar (Dos Santos, vd., 2007) ve hedef rengi elde edebilmek için genellikle bu renkler karıştırılarak boya banyosunda uygulanır. Bu renkleri elde etmek için kullanılan boyalar aynı kimyasal yapıda olmayabilir. En yaygın kullanılan gruplar; azo, ftalosiyanin ve antrakinonlardır (Hao vd., 2000). Antrakinon boyaları tekstil boyaları içerisinde azo boyalardan sonra ikinci önemli boya grubunu oluşturmaktadır. Bu boyalar genellikle violet, mavi ve yeşil renkler için uygulanmaktadır.

Tekstil proses atıksuları genellikle 10-20 mg/L konsantrasyon aralığında boyar madde içermektedirler (O'neill vd., 2000) ve oldukça renkli atıksulardır. Herhangi bir arıtım uygulanmadan alıcı ortama direkt deşarj edildiklerinde bazı problemlere neden olabilmektedirler. Bu problemlerden en önemlileri, boyaların toksik etki göstermeleri ve doğada biyoakümülasyona neden olmalarıdır. Boyar maddeler kimyasal ve fotolitik olarak stabil olduklarından, doğal çevrede inatçı ve kalıcıdırlar. Tüm bu sebeplerden dolayı, arıtılmadan çevreye deşarjı ekotoksik risk oluşturma, ayrıca estetik problemlere neden olmaktadır (Wrong ve Yuen, 1996; Işık ve Sponza, 2004). Bu ekotoksik etkiler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Toksisite: Boyar maddeler, canlılar üzerinde toksik etki oluşturmaktadırlar (Işık ve Sponza, 2004). Besin zincirine kadar giren boya kompleksinin besin maddesi olarak kullanılarak, sucul canlıların yanı sıra insan vücuduna kadar ulaşabildiği rapor edilmiştir (Chung ve Stevens, 1993). Özellikle azo bağının indirgenmesi sonucu oluşan benzidin aromatik aminin, o-toluidinin ve fenilendiaminin insan sağlığı açısından zararlı bileşikler arasında olduğu bildirilmiştir (Lourenço vd., 2001). Memelilerde azo boyaların indirgenmesi, sindirim sisteminin anaerobik bölgesindeki bakteriyel aktiviteler ile gerçekleşir. Bağırsaklarda azo boyaların indirgenmesinden sonra açığa çıkan aromatik aminler, bağırsakta absorplanır ve idrarla dışarı atılır.

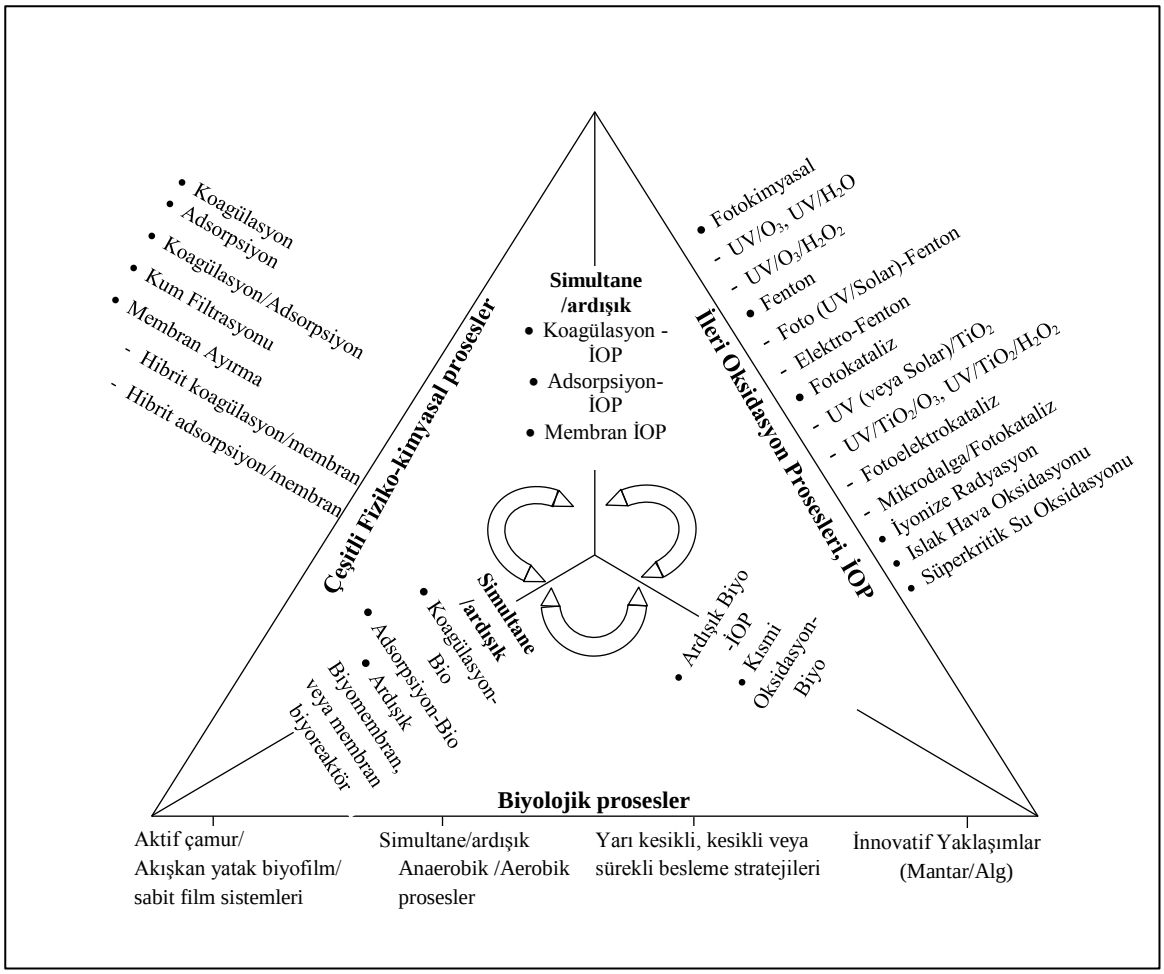
Boyar maddeler, alıcı ortamda bulanıklığa neden olarak güneş ışınlarının geçişini engellerler. Buna bağlı olarak fotosentez yavaşlar ve çözünmüş oksijen seviyesi düşerek suda yaşayan canlılar

arasındaki doğal denge bozulur. Boya bileşiklerinin sucul ortam sedimentlerinde indirgendiği ve kanserojen özellikli aromatik aminler üreterek ekosisteme yayıldığı bilinmektedir. Boyar maddelerin toksik etki göstermelerinin araştırıldığı çalışmalarda, suda yaşayan canlılardan (balık, alg, bakteri vb.) insanlara kadar uzanan geniş çaplı testler yapılmış ve boyar maddelerin akut toksisitelerinin genellikle düşük olduğu bulunmuştur. Fakat insanlarda boyar maddelere karşı akut hassasiyet reaksiyonlarıyla sıklıkla karşılaşılmaktadır. Özellikle bazı dispers boyar maddelerin egzama gibi alerjik reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir.

4.1.3.2. Tekstil Endüstrisinde Renk Gideriminde Uygulanan Teknolojiler

Tekstil atıksularından rengin gideriminde birçok fizikokimyasal ve biyolojik prosesler kullanılmaktadır. Bu prosesler genel olarak incelendiğinde, biyolojik yöntemler fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre ekonomik ve çevre dostu olması bakımından avantajlıdır. Ancak, yapılan çalışmalarda bu renk giderim proseslerinden sadece tek birinin kullanılmasının çoğu kez yeterli olmadığı, birçok yöntemin bir arada kullanımının teknik ve ekonomik olarak daha uygun olduğu gösterilmiştir. Tekstil atıksularından rengin gideriminde kullanılan arıtım teknolojileri bir diyagram halinde Şekil 4.5'de verilmiştir.

Tekstil proseslerinden kaynaklanan atıksulardan rengin giderilmesinde tercih edilen anaerobik biyolojik arıtma prosesinde rol alan anaerobik mikroorganizmalar, toksik şok yüklemelere karşı oldukça duyarlıdırlar. Bu durum renk giderimini yavaşlatan bir etkidir. Biyolojik arıtım verimini olumsuz yönde etkileyen, ağır metaller, sülfit, sülfür, tuzlar ve diğer bileşenler gibi birçok parametre mevcuttur. Tekstil atıksularından renk gideriminde kullanılan biyolojik ve fizikokimyasal prosesler, membran prosesleri, ileri oksidasyon prosesleri ve diğer prosesler Bölüm 5'te ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



Şekil 4.5. Boyar madde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı (Hai vd., 2007)

4.1.4. Tekstil Endüstrisinden Kaynaklanan Diğer Atıklar

Tekstil sektöründeki deşarj edilen atıksu dışındaki çevresel risk oluşturan diğer önemli unsurlar, enerji tüketimi, hava emisyonları, katı atıklar, gürültü ve koku problemidir. Tekstil tesislerinde atık meydana getiren birçok kaynak bulunmaktadır çünkü tekstil proseslerinin sahip olduğu her bir basamak belirli türdeki atıkları oluşturabilmektedir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıklar ile ilgili sınıflandırma şöyle yapılabilir:

1. Tehlikeli ambalaj atıkları: Bu tür atıklar boyalar, laboratuvar kimyasal maddeleri gibi maddelerin tüketilmesinden kaynaklanır.
2. Tehlikeli olmayan ambalaj atıkları: Farklı niteliklere sahip ham tekstil malzemeleri (elyaf, iplik, kumaş, parça kâğıt ambalaj atıkları) paketlenmesinden kaynaklanır.
3. Tehlikeli olmayan atıklar:
   - Tekstil atıkları (ekipman filtrelerinde biriken maddeler, hammadde ve elyaf, iplik, dokuma, örme, kesim atıkları, uçan lif ve iplik parçaları, kumaş kenarları ve arızalı ürünler).

- Su arıtma çamurları
- Baskı tonerleri

4. Tehlikeli atıklar:

- Gres ve yağ emdirilmiş bezler
- Atıkyağlar
- Floresan tüpler
- Kimyasallarla kontamine olmuş tekstil atıkları
- Solvent atıkları
- Elektrik ve elektronik aletlerin atıkları
- Ekipman ve nakliye araçlarının bataryaları
- Kimyasal atıklar, boyalar, baskı pastaları

Katı Atıklar

Tekstil fabrikalarında, iplik üretimi ve boyanması, haşıl, kumaş dokunması ve boyanması işlemleri sırasında parça kumaş, iplik atıkları, elyaf atığı, pamuk tozu, üstüpü ve kadife tozu gibi endüstriyel katı atıklar oluşmaktadır. Üretim birimleri bu katı atıkların bir kısmını geri dönüşüm için hurdacılara satmakta, bir kısmını da çöpe atmakta veya yakmaktadırlar (Kozak, 2010). Tekstil atıkları üç ana grup altında toplanabilir. Birincisi suni ip fabrikalarından çıkan atıklar, ikincisi tekstil imalatı atıkları, üçüncüsü ise tüketicilerin tekstil atıklarıdır.

Tekstil sanayinde üretim kaynaklı meydana gelen katı atıkların büyük kısmı yeniden değerlendirilebilir özelliklere sahip olduğundan, bu tür atıklar, bu maddeleri hammadde olarak kullanan tesislerde işlenerek ekonomiye kazandırılmaktadır. Bu katı atıklar dışında tekstil sanayinde, makinelerin bakım-onarımları sonrası kullanılmış yağlar, bitkisel atık yağlar, kızartmalık yağlar, paket, karton, kâğıt, cam, plastik ve metal kutu gibi atıklar gibi yeniden değerlendirilebilir atıklar, tehlikeli maddelerle kontamine olmamış ve geri kazanılabilir ambalaj atıkları, kimyasal bulaşan atıklar, atık pil ve akümülatörler, plastik atıklar ve az miktarda tıbbi atıklar meydana gelebilmektedir. Bu tür atıklar tesislerde biriktirilerek konusunda lisans almış geri kazanım yâda bertaraf tesislerine verilmektedir.

Gürültü

Tekstil tesislerinde kullanılan makine ve ekipmanlardan dolayı gürültü oluşmaktadır. Bu gürültü kaynakları arasında dokuma tezgâhları, boyama makineleri, pompalar ve elektrik motorları yer

almaktadır. Genel olarak makinelerin çıkardığı ses düzeyleri 90-100 dBA arasında değişebilmektedir. Tekstil tesislerinde gürültüye kaynakları bulunmasının sebepleri arasında;

- Çalışan tezgâhların, fonksiyonları ve yapıları gereği yüksek ses düzeyine sahip tezgâhlar olması,
- Tezgâhların yüksek devirlerde çalıştırılması,
- Üretilen kumasın cinsine bağlı olarak, sık dokuma gerektirebilmesi sebebiyle tefe vurmanın daha sert olması,
- Çalışma ortamlarının hacmine bağlı olarak, tezgâhların birbirine yakın yerleştirilmiş olması,
- Duvarların beton olması nedeniyle, sesi neredeyse hiç sönümlemeden yansıtması,
- Tavanlarda sönümleme malzemesi bulunmaması gibi sorunlar yer almaktadır.

Bu tesislerde oluşan gürültü sadece tesis içinde meydana geldiğinden, çalışanların gürültünün zararlı etkilerinden korunabilmesi için bir takım önlemler alınmaktadır. Gürültü kontrolünde gürültünün kaynağından kesilmesi ve gürültünün algılandığı noktada gürültüye maruz kalan kişide azaltılması oldukça önemlidir.

Tesisler kurulurken genel olarak yapılan işin türüne, yatırım maliyetine ve atkı atma sistemine göre tezgâhlar seçilmektedir. Bu seçim gürültüyü etkileyen en önemli parametre olmaktadır. Dokuma tezgâhlarında en büyük gürültü, dokuma sıklığının artması ile tarağın fazla vurmasından ve çerçevelerden kaynaklanır. Bu sebeplerden kaynaklanan gürültünün kontrolü için, iyi bir planlama ile talebi karşılayacak biçimde tezgâhları daha düşük devirlerde çalıştırarak ve yüksek sıklık gerektiren dokumaların yapıldığı tezgâhları bir araya toplayarak birtakım önlemler alınabilir. Ayrıca, gürültünün kaynakla alıcı arasında kontrolü için, duvarların, tavanların ve tabanların ses sönümleyici özelliği olan malzemelerle kaplanması yapılabilecek diğer bir gürültü azaltma yöntemidir. Böylece, aynı hacim içerisinde yansımalardan kaynaklanan ses dalgaları absorbe olacağından ses düzeyi azaltılmış olur. Duvarlara gelen sesin sönümlenmesi amacıyla, hem sönümleme hem de yalıtma özelliğine sahip özel plaka konstrüksiyonlar kullanılabilir. Bunun için de ses sönümleme özelliği yüksek olan cam yünü, plastik elyaf veya metalik elyaf içeren malzemeler tercih edilmektedir. İşçilerin tezgâh başında bulunması zorunluluğu olduğundan, tesis üretim alanında çalışan isçiler için alınan önlemler yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, üretim alanında çalışanlar için kulak koruyucular kullanılmalıdır (Özel, 2006).

Emisyon

Tekstil sanayinde kurutma ve pişirme gibi yüksek çalışma sıcaklıklarına ihtiyaç olan proseslerde yüksek basınçlı buhar, kızgın su veya kızgın yağlı ısıtma sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemlerin çoğunda ekonomik olması sebebi ile katı yakıtlar (kömür) tercih edilmektedir. Katı yakıtların yanma sistemlerinde yakılması sonucu başta partiküler maddeler olmak üzere SO_2, NO_x gibi gazlar da atmosfere verilmektedir. Hava emisyonları genellikle oluştukları noktalarda toplanmaktadırlar. Katı yakıtların yanması sonucunda önemli miktarlarda katı atık olarak kül geriye kalmaktadır.

Tekstil sanayiine ait faaliyetlerden kaynaklanan toplam emisyon yükünün büyük bir kısmı, ham materyal terbiye fabrikasına girmeden önce üzerinde bulunun maddelerden (doğal liflerdeki kirlilikler ve polimer olmayan maddeler, hazırlama maddeleri, harman yağları, haşıl maddeleri vs.) ileri gelmektedir. Bütün bu maddeler genellikle boya ve baskı öncesi yapılan ön terbiye işlemleri sırasında liflerden uzaklaştırılmaktadırlar. Eğrilmiş iplik üretimi sırasında liflere uygulanan hazırlama maddeleri (kondisyonlama maddeleri ve harman yağları), tekstil zincirinin daha sonraki terbiye adımlarında önemli çevresel sorunlara neden olmaktadırlar. Lif çekimi sırasında (kesikli kimyasal liflerde) ilave edilen hazırlama maddeleri ile beraber bu yardımcı maddelerin de genellikle boyama öncesinde tamamen uzaklaştırılmaları gerekmektedir ve bunlar yüksek sıcaklık işlemleri sonucu oluşan atık havada veya yaş işlemlerde kullanılan sularda bulunabilmektedirler. Birinci durumda hava kirliliğinde artışa yol açarlarken, ikinci durumda nihai atık sulardaki organik yüke katkıda bulunmaktadırlar.

REFERANSLAR

Babu, B.R., Parande, A.K., Raghu, S., Prem Kumar, T. (2007). Textile Technology. An Overview of Wastes Produced During Cotton Textile Processing and Effluent Treatment Methods. *The Journal of Cotton Science*, 11:110–122.

Başer, İ., İnanıcı, Y. (1990). Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi, pp. 215, İstanbul

Bisschops, I., Spanjers, H. (2003). Literature review on textile wastewater characterization. *Environmental Technology*, 24, 1399-1411.

Chung, K.T., Stevens, S.E.J. (1993). Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 2121-2132.

Cing, S. (2001). *Tekstil Boyalarının Renginin Gideriminde Mikroorganizma Kullanımı*, (Yüksek Lisans Tezi), İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malatya.

Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., Van Lier, J.B., 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresearch Technology*, 98, 2369-2385.

EPA, (1997). Cinncinnati: US EPA.

Hai, F.I., Yamamoto, K., Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 315-377.

Hao, O.J., Kim, H., Chang, P.C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30 (4), 449-505.

Işık, M., Sponza, D.T. (2004). Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazard. Substances and Environmental Engineering*, 39, 1107-1127.

Kalliala, E. (1997). *The ecology of textiles and textile services*. Doctoral thesis, Tampere University of Technology, POB 537, Tampere, Finland, (ISBN 951-722-853-8).

Kalliala, E., Talvenmaa, P. (2000). Environmental profile of textile wet processing in Finland. *Journal of Cleaner Production*, 8, 143–154.

Kocaer, F.O., Alkan, U. (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1.

Kozak M. (2010). Tekstil atıkların yapı malzemesi olarak kullanım alanlarının araştırılması, *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6, 1, 62-70.

Lourenço, N.D., Novais, J.M., Pinheiro, H.M. (2001). Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *JournalofBiotechnology*, 89, 163-174.

O'neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Wilcox, S. (2000). Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology Biotechnology*, 53, 249-254.

Özel, E. *Ergonomik açıdan gürültü problemi ve Kütahya ilinde işletmeler (tekstil) düzeyinde analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Mart 2006, Gelişim Üniversitesi.

Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L. (2007). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 73-84.

Rajaguru, P., Vidya, L., Baskarasethupathi, B., Kumar, P.A., Palanivel, M., Kalaiselvi, K. (2002). Genotoxicity evaluation of polluted ground water in human peripheral blood lymphocytes using the comet assay. *Mutation Research*, 517, 29-37.

Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., 2004. Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Journal of Chemical Engineering*, 99, 169-176.

TTTSD. (2002). Türkiye Tekstil Terbiye Sanayicileri Derneği. IPPC Tekstil Sanayi için En Uygun Teknikler (MET) Referans Dokümanı ve İlgili Yönetmelikler. İstanbul, *META Basım Matbaacılık Hizmetleri*, 747. İzmir.

Weisburger, J.H. (2002). Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*, (506-507), 9–20.

Welham, A., 2000. The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116, 140-143.

Wrong, P.K., Yuen, P.Y. (1996). Decolorization and biodegradation of methyl red by Klebsiella pneumonia RS-13. *Water Research*, 30, 1736-1744.

4.2. DERİ ENDÜSTRİSİ

4.2.1. Deri Endüstrisi Genel Tanıtımı

Deri endüstrisi Dünya'daki en yaygın endüstrilerden biridir. Deri işleme endüstrisinde esas hammadde, ham veya yarı işlenmiş derilerdir. Kullanılan ham deriler küçükbaş ve büyükbaş hayvan derileri olarak iki ana grupta toplanır. Küçükbaş hayvan derileri; hafif ve kısa kıllara sahip koyun, kuzu, keçi ve oğlak derilerinden oluşmaktadır. Büyükbaş hayvan derileri ise ağır ve kısa kıllara sahip sığır, dana, manda ve malak derilerinden oluşmaktadır. Bunların yanı sıra nadir olmakla birlikte at, katır, deve ile yaban hayvan (av ve kürk hayvanları, sürüngen) derileri de işlenmektedir. Ham derilerin önemli bir kısmı, insanın et ihtiyacının karşılanması için beslenen hayvanların kesimi sonrası yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır.

Deri işlemesinin Anadolu'da uzun bir geçmişi vardır. Cumhuriyet döneminde, geleneksel tekniklerin kullanıldığı tesislerden motor gücünden yararlanılan tesislere geçiş ile deri işleme endüstrisinde hızlı bir değişim meydana gelmiştir. Global rekabet koşullarının gerektirdiği kalite artışı sonucunda hem konum hem de donanım olarak Türk Deri Sanayi'si yapı değiştirmek zorunda kalmıştır. 500 yıldan fazla bir bilgi birikim kaynağının da etkisiyle, son yirmi senede Türkiye'de deri işleme endüstrisinde büyük kapasiteli modern tesislerin sayısı oldukça artmış ve hızla gelişmeye devam etmektedir.

Günümüzde en son teknoloji kullanılmasına rağmen ham deri, üzerinde kılları, iç kısmında et ve yağ atıkları, kan ve tuzu ile deri endüstrisine sunulmaktadır. Ham derinin mamul deri haline gelmesi için uygulanan belli başlı işlemler; budama, ayıklama, yıkama, kavaleta, kireçleme, sülfürleme, kıl giderme, kireç giderme, piklaj, sepileme (tabaklama), tıraş, yıkama, nötralizasyon, boyama, yağlama, kurutma, tavlama, iskefe, zımpara ve finisajdır (EPA, 1979). Bu endüstrinin oluşturduğu katı ve sıvı atıklar çevre için büyük tehlike oluşturmaktadır.

Ham deri normal şartlar altında kolaylıkla koku üretebilecek bir yapıya sahiptir. Bu nedenle kurutularak ve tuzlanarak konservelenen ham deri, başta "tabaklama" olmak üzere bir dizi kimyasal ve mekanik işlemden geçirildikten sonra, tüketicinin kullandığı derinin fiziksel özelliklerine ulaşır. Bu haldeki deri, bir ara üründür. İşlenmiş derinin ayakkabı, elbise, çanta gibi deri veya deriden yapılmış diğer ürünlere çevrilmesi deri işleme endüstrisi kapsamı dışındadır.

4.2.2. Deri Endüstrisinde Su Kullanımı/Tüketimi

Deri endüstrisi tesislerinde su; ham derilerin ıslanması ve yıkanması, kimyasal maddelerin derilerle temasını sağlayacak bir ortam oluşturması, boyama-yağlama kademelerinde kullanılan kimyasal maddelerin taşınması, uygulanan proseslerin sonucu sistemde istenmeyen kalıntıların deriden uzaklaştırılması, üretim alanlarının ve donanımın temizliği gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Su tüketimi ise uygulanan proseslere göre değişiklik göstermektedir. Genellikle bitkisel tabaklayıcı maddelerin kullanılması halinde daha az su, krom (krom (III)) gibi tabaklayıcıların kullanılması halinde daha çok su sarf edilmektedir (Topbaş vd., 1998; Diane, 2000). Tablo 4.3'te deri endüstrisinde üretim aşamasında temiz su ihtiyacı gerektiren prosesler yer almaktadır. Uygulanmakta olan teknolojiye bağlı olarak (konvansiyonel teknoloji/ileri teknoloji) su tüketim miktarları değişmektedir. İleri teknolojiler konvansiyonel teknolojilerle karşılaştırıldığında daha düşük atık ve daha temiz teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle su temininin sınırlandığı kurak bölgelerde, teknolojiler arasındaki farklılık önemli bir rol oynamaktadır. Geleneksel yöntemler ile derilerin işlenmesinde 34-56 m^3/ton (üretim proseslerindeki işlenen/üretilen ton ürün başına) temiz su kullanılmaktadır. İleri teknolojiler kullanıldığında temiz su ihtiyacı % 67-78 oranında azalmaktadır (Tablo 4.3).

Tablo 4.3. Deri endüstrisinde temiz su ihtiyacı gerektiren prosesler ve su tüketimleri (URL 1, 2013)

Proses	Su ihtiyacı (m^3/ton)	
	Konvansiyonel teknoloji	İleri teknoloji
Islatma, yıkama	7-9	2
Kireçleme	9-15	4,5
Kireç giderme	7-11	2
Sepileme	3-5	0,5
İkinci sepileme	7-13	3
Son işlemler	1-3	0
Toplam	34-56	12

4.2.3. Deri Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Deri endüstrisinde üretim sonucu büyük hacimlerde atıksu meydana gelmektedir. Atıksular; küçük deri parçaları, çözünmüş proteinler, kıllar, kan, çok miktarda kireç, sodyum sülfat, sodyum hidroksit, krom bileşikleri, şeker, nişasta, çeşitli glisitler, fenollü maddeler ve bütün bu maddelerin ayrışma ürünleri, alifatik asitler, gliserinler, boya maddeleri ve pigment gibi maddeleri içerirler. Tüm bu maddeler suda çözünmüş ve/veya kolloidal halde bulunurlar. Hacim olarak çok fazladırlar ve geri dönüşüm olanakları kısıtlıdır (Topbaş vd., 1998; Agrawal, vd., 2012). Deri endüstrisi

atıksularındaki en önemli kirletici parametreler ise organik maddeler (KOİ ve $BOİ_5$), AKM, yağ ve gres, pH, azot türleri (TKN, NH_3-N), sülfür ve kromdur (Apaydın, vd., 2009; Vijayaraghavan ve Murthy, 1997; Iqbal vd., 1998; Szpyrkowicz vd., 2005; Uberoi, 2003; Sreeram ve Ramasamy, 2003; Rameshraja ve Suresh, 2011; Durai ve Rajasimman, 2011).

Deri endüstrisindeki atıkların özellikleri uygulanan işlemin türüne, işlem süresine ve işleme giren kimyasal maddelerin özelliklerine göre değişmektedir (UNEP/IEO, 1991; Denz vd., 2009; Diane, 2000; URL 1, 2013). Bu endüstride su kullanımı ve atıksu oluşumu bakımından önemli prosesler aşağıda verilmiştir.

Ham derileri ıslatma ve yıkama: Prosesin amacı derideki tuzun giderimini sağlamak ve derinin kaybetmiş olduğu nemi geri vermek, toprak gibi maddeleri deriden uzaklaştırmaktır. Proseste oluşan atıksu toplamın %20'si kadardır (EPA, 1979; UNEP/IEO, 1991). Bu proseste alkali maddeler, enzimler, yüzey aktif maddeler ve bakterisitler kullanılmakta olup işlem sonucunda oluşan kirleticiler ise $BOİ_5$, KOİ, AKM, tuz, bakterisitler ile çözünmüş maddelerdir.

Kavaleta (Leş alma): Döner spiral bıçaklı makineler yardımıyla veya makinesiz olarak derilerin iç yüzeyindeki fazlalık olan yağ ve etin temizlenmesi işlemine denir. Bu proses sonucu et ve yağ kirleticileri açığa çıkmaktadır.

Kireçleme – kıl sökme: Eritilerek kıl gidermede yüksek konsantrasyonlarda kireç ve zırnık kullanıldığı için bu proses sonucu oluşan atıksular kuvvetli alkali karakterdedir ve yüksek konsantrasyonlar da çözünmüş ve askıda katı madde, sülfür ve organik madde içermektedir. Bu proses sonucu oluşan atıksu toplamın % 20-38'i civarındadır. Bu proseste sodyum sülfür ve sönmüş kireç kullanılmakta olup işlem sonucunda oluşan kirleticiler ise hidrojen sülfür (H_2S) gazı, kıl, kireç, çamur, $BOİ_5$, KOİ, alkali maddeler, NH_3-N, organik azot, AKM ve sülfürdür.

Kireç giderme: Kireç giderme, sama, piklaj atıksuları, toplam atıksuyun %9 ile %50'si aralığında değişmekte olup ortalama %25'i civarındadır. Kireç giderme prosesinde kireci gidermek için amonyum tuzları kullanıldığından bu prosesin atıksuyunda azot yükü fazladır, ayrıca $BOİ_5$, KOİ, alkali maddeler, AKM ve sülfür de mevcuttur.

Sama: Sama prosesinde, doğal katalizörler ile amino asit zincirleri birbirine bağlanarak kolajen protein elyafının ayrılmasını sağlarlar. Bu işlem sonucu deri; kayganlaştırılır, kırışıklığı giderilir ve pürüzsüzleştirilir. Modern tesislerde sama prosesi ve kireç giderme tek adımda gerçekleştirilebilir. Bu proses atıksuyunda protein ve proteaz gibi maddeler bulunmaktadır.

Yağ giderme: Küçükbaş hayvan derilerinde bulunan doymuş yağ asitlerinden oluşmuş natürel yağların giderilmesi için sepileme öncesi uygulanan bir prosestir. Deterjan ve alkaliler ile veya gazyağı gibi çözücüler kullanılarak yürütülen bu işlemde, geri kazanma uygulanmadığı zaman atıksulara önemli miktarda yağ karışabilmektedir. Yağ gidermede çözücü yeniden kullanılmak üzere geri kazanılmıyorsa çözücünün kendisi de önemli bir atık bileşeni haline gelir. Yağ gidermede atıksulardaki önemli kirletici parametreler ise yağ, KOİ ve AKM'dir.

Piklaj: Piklaj prosesinin amacı, kromun deri üzerine çökelmesini önlemektir. Bu proseste sodyum klorür (NaCl), asitler (özellikle formik asit ve sülfirik asit), mantar öldürücüler ve tuzlar kullanılır ve işlemin sonucunda oluşan atıksuda ise sonucu ise sülfürik asit, tuz, $BOİ_5$, KOİ, mantar öldürücüler ve çözünmüş protein bulunmaktadır. Toplam atıksuyun yaklaşık %6'sı ise piklaj prosesi sonucu oluşmaktadır.

Kromlama: Deri işlemede kullanılan kimyasal maddelerin çoğu toksik bileşenler içermektedir. En çok kullanılan toksik kirletici ise krom (III)'tür. Deri tabaklamada kullanılan krom yerine başka bir kimyasal kullanılarak aynı kalitede deri elde etmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle krom kullanımının deri endüstrisinde önemli bir yeri vardır.

Deri endüstrisi proses atıksuları yüksek konsantrasyonlarda krom içermektedirler. Krom geri kazanımı özellikle atık suyun arıtılması sonucu elde edilen çamurun niteliğini değiştirebileceğinden önemlidir. Krom atıksu arıtımı sonucu oluşan atık çamurda yoğun bir şekilde bulunacağından; atık çamur tehlikeli atık sınıfına dahil edilecektir. Özellikle sepileme ünitesindeki kromu geri kazanmada en etkili, basit ve verimli olduğu düşünülen yöntem çöktürme metodudur. Atıksuda bulunan kromun, çöktürme ve filtrasyon gibi yöntemlerle geri kazanılarak sistem içerisinde tekrar kullanılması oldukça önemlidir (Aravindhan vd., 2004). Deri endüstrisinde kullanılan krom +3 değerlikli olup, nötral pH değerlerinde $Cr(OH)_3$ formunda çöktürülebilir. Çöktürme prosesinde en yaygın kullanılan kimyasallar NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, MgO ve CaO'dır. Guo vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada deri endüstri atıksularında krom (III) konsantrasyonunun 3000-6000 mg/L arasında olduğu rapor edilerek, kromun geri kazanılmasının oldukça önemli olduğu belirtilmiştir.

Sepileme: Krom sepileme maddelerinin esas bileşeni çözünmüş krom (III) tuzları ve asittir. Proses sularında az miktarda formiyat ve karbonat da bulunur. Bu prosesteki su kullanımı, toplamın % 4 - 7'si arasında değişmekle birlikte ortalama %5'i kadardır. Sepileme prosesinde krom dışındaki maddeler, bitkisel tanenler, alum, zirkonyum, diğer metal tuzları, sentetik sepileyiciler, aldehitler

vb. de kullanılabilir. Krom sepileme sonucu oluşan sular krom (III), bitkisel sepileme sonucu oluşan sular ise $BOİ_5$ ve renk parametreleri ile karakterize edilebilir.

Boyama: Boyama işleminde asidik ve direkt boyalar kullanıldığı gibi düşük miktarda solvent içeren su bazlı boyalarda kullanılabilmektedir. Prosesin atıksuyunda renk pigmentleri ve boya kalıntıları oluşmaktadır.

Son İşlemler: Bu proses çoğunlukla kurutma, gergef ve budama gibi atıksu üretimi olmadan derinin işlenmiş ürün haline getirildiği son aşamadır. Ancak ürünün türüne ve özelliğine göre kullanılacak solvent, boya bağlama ajanları sonucunda solvent buharı, sıvı bağlama ajanları ile kesilmiş deri parçaları açığa çıkabilmektedir.

Deri endüstrisinde atıksu oluşturan önemli prosesler ve atıksularının fiziko kimyasal özellikleri Tablo 4.4.'te gösterilmektedir.

Tablo 4.4. Deri endüstrisi proses atıksularının fizikokimyasal özellikleri (URL 1, 2013)

Proses	Teknoloji	Kirlilik yükü (kg/ton ham deri işlenmesi)								
		AKM	KOİ	$BOİ_5$	Cr^{+3}	S^{-2}	NH_3-N	TKN	Cl^-	SO_4^{-2}
Islatma, yıkama	Konv. T.	11-17	22-33	7-11	-	-	0,1-0,2	1-2	85-113	1-2
	İleri T.	11-17	20-25	7-9	-	-	0,1-0,2	1-2	5-10	1-2
Kireçleme	Konv. T.	53-97	79-122	28-45	-	3,9-8,7	0,4-0,5	6-8	5-15	1-2
	İleri T.	14-26	46-65	16-24	-	0,4-0,7	0,1-0,2	3-4	1-2	1-2
Kireç giderme	Konv. T.	8-12	13-20	5-9	-	0,1-0,3	2,6-3,9	3-5	2-4	10-26
	İleri T.	8-12	13-20	5-9	-	0-0,1	0,2-0,4	0,1-1,5	1-2	1-2
Sepileme	Konv. T.	5-10	7-11	2-4	2-5		0,6-0,9	0,6-0,9	40-60	30-55
	İleri T.	1-2	7-11	2-4	0,05-0,1		0,1-0,2	0,1-0,2	20-35	10-22
İkinci sepileme	Konv. T.	6-11	24-40	8-1	1-2		0,3-0,5	1-2	5-10	10-25
	İleri T.	1-2	10-12	3-5	0,1-0,4		0,1-0,2	0,2-0,5	3-6	4-9
Son işlemler	Konv. T.	0-2	0-5	0-2	-		-	-	-	-
	İleri T.	0-2	0	0	-		-	-	-	-
Toplam	Konv. T.	83-149	145-231	50-86	3-7	4-9	4,6	12-18	137-202	52-110
	İleri T.	35-61	96-133	33-51	0,15-0,5	0,4-0,8	0,6-1,2	5-8	30-55	17-37

AKM: Askıda Katı Made; KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı; $BOİ_5$: Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük);TKN: Toplam Kjeldahl Azotu

4.2.4. Deri Endüstrisi Atıksularında Renk ve Arıtılması

Deri endüstrisinde çeşitli işlemler sonucu renk atıksuya karışabilmekle birlikte özellikle son ürünün boyanması ve baskı işlemi sırasında renkli atıksu üretilmektedir. Deri endüstrisinde yaygın olarak; asit, direkt, mordan, sülfür, metalik ve sülfür boyalarını içeren anyonik boyar maddeler kullanılır. Deri boyamada kullanılan boyar maddeler; çözünürlük, asite, baza, su sertliğine ve yağlama maddelerine dayanıklılık, yüzey veya kesit boyama, deriye bağlanma hızı ve oranı, son sepilenmiş deriye bağlanma kuvveti, diğer boyalarla kullanılabilme, ışık haslığı, çözücü haslığı, ter haslığı, PVC (migrasyon) haslığı, kimyasal temizleme haslığı, su ve su damlası haslığı, zımparalama haslığı gibi özellikleri dikkate alınarak değerlendirilir. Asidik boyalar suda çözünen anyonik boyalardır ve nitro, karboksil, sülfonik asit fonksiyonel gruplarıyla substitute edilmiş farklı kromofor grupları bulundururlar. Sülfonik grup eklenmesiyle suda çözünmeyen boyalar çözünür hale getirilebilir. Direkt boyalar azo boyaların yüksek çözünürlükteki sülfonik asit tuzlarından oluşurlar. Bu boyalar deriyi yüzeysel ve örtücü olarak boyarlar.

Reaktif boyalar direkt boyalara benzerlik gösterirler, yüksek çözünürlükte anyonik boyalardır, kovalent bağla tekstil fiberlerine bağlanırlar. Reaktif boyalar, boyaların anyonik grubunun bir bölümü olmasına rağmen uygulanabilir olması için yüksek pH ve sıcaklık gereksinimden dolayı deri endüstrisinde yaygın olarak kullanılmazlar (Hansa vd., 1999). Bu tür metabolitlerin hem kanserojen hem de mutajen etkiye sahip oldukları bilinmektedir. Metal kompleks boyalar metal iyonları ile bir ya da iki azo ligantından oluşmaktadır. Deri boyalarında yüksek ışık haslığı elde etmek için krom, bakır ve kobalt iyonları kullanılır. Fakat koyu renk üretebilmek için bir taşıyıcıya ihtiyaç duyulur (Suppliers, 2008). Bitkisel boyalar kızılağaç, bakkam kerestesi ve sumak yapraklarından ekstrakte edilir ve bu boyalar diğer boyar maddelerden elde edilebilen renk skalasıyla karşılaştırıldığı zaman daha sınırlı kalmaktadır (EC, 2011).

Deri endüstrisi atıksularından çevreye deşarj edilen boyar maddeler, yeraltı sularından içme sularına veya sulama vasıtasıyla sebze ve meyvelere kadar ulaşabilmaktedir (APHA, 1995; Karaoğlu, 2008). Fakat kompleks yapıdaki renk verici maddelerin atıksudan giderilmesi çoğu zaman zor olmaktadır. Tek başına bir proses renk giderimi için yeterli olmamakla birlikte birkaç prosesin kombinasyonu kullanılmaktadır (Kimyasal-kimyasal, kimyasal-biyolojik, kimyasal-fiziksel). Renk giderimi için uygulanan prosesler sırasında ortaya çıkan yan ürünler de bazen ana bileşiklerden daha zararlı ve toksik özellikte olabilir.

Deri endüstrisi atıksularının arıtılması için birçok farklı metot üzerinde çalışmıştır. Deri endüstrisi atıksularının arıtımı için kullanılan biyolojik yöntemler genellikle tek aşamalı veya çift aşamalı uzun havalandırmalı aktif çamur proseslerini veya ardışık anaerobik-aerobik arıtma proseslerini içermektedir. Üçüncül arıtma prosesleri olarak genellikle basınçlı kum filtreleri ve aktif karbon filtreleri tercih edilmektedir (Srinivasan vd., 2009). Fakat kimyasal koagülasyon veya aerobik arıtma gibi konvansiyonel arıtma prosesleri deri endüstri atıksularından rengin giderilmesinde yetersiz kalmaktadır (Lourenço vd., 2001).

Ozon, fenton, foto fenton, ozon/UV gibi ileri oksidasyon prosesleri deri endüstrisi atıksularının ileri arıtımında (biyolojik arıtma sonrasında) tercih edilen yöntemler arasında yer almaktadır (Sevimli ve Sarıkaya, 2002; Neamtu vd., 2004; Schrank vd., 2004; Schrank vd., 2005; Lucas ve Peres, 2006). Szpyrkowicz vd. (1994), elektrokimyasal metotlar ile deri endüstrisi boya atıksularının arıtılması üzerine çalışmıştır. Doğruel ve Germirli Babuna (2006), yaptıkları çalışmada biyolojik arıtma sırasında ozon ile kimyasal oksidasyon prosesi için optimum ozonlama noktasının belirlenmesini araştırmışlar, bunu ön ve son ozonlama prosesleriyle karşılaştırmışlardır. Kolay ayrışabilir nitelikli organik maddenin biyolojik arıtmada giderilmesinin ardından 40 mg/dakika'lık optimum ozon akısında uygulanan ozonlama prosesi, biyolojik arıtmaya söz konusu prosesin entegrasyonu açısından en uygun seçenek olarak belirlenmiştir. Gisi vd. (2009), deri atıksularının arıtımını klasik aktif çamur prosesi ve takip eden ters ozmos prosesiyle çalışmışlardır. Yapılan çalışmada aktif çamur prosesiyle KOİ gideriminin %67 civarında olduğu ve takip eden membran prosesinde oldukça yüksek giderim verimleri elde edildiği belirtilmiştir.

Solozhenko vd. (1995) yaptıkları çalışmada azo aktif sarı boyanın koagülasyon prosesi ile %50'sinin atıksudan uzaklaştırılabildiğini gözlemlemişlerdir. Koagülasyon proseslerinde suda çözünen boyaları uzaklaştırmak zordur ve bu proses sonucu çamur oluşumu oldukça fazladır. Bingül (2009), deri endüstrisinde elektrokoagülasyon üzerine çalışmış ve karıştırma hızının ana fonksiyonunun, elektrotların çözünmesi sayesinde oluşan yumaklaştırıcıların makul bir şekilde reaktöre dağılımı olduğunu tespit etmiştir. Bayar vd. (2012), sentetik olarak hazırlanan Direct Red 23 boyar maddesinin sulu ortamdan gideriminin elektrokolagülasyon yöntemiyle %98 olduğunu bildirmişlerdir. Bu verimi başlangıç çözelti pH'sının 5, karıştırma hızının 150 devir/dakika ve NaCl tuzunun 5 mM olarak kullanıldığı denemede 30 dakika deney süresi sonunda elde etmişlerdir. Klorinasyon, üretim aşamasında yer alan proseslerde kullanılan kimyasallar nedeniyle tekstil, deri ve boya endüstrisinde kullanılabilen bir yöntemdir. Kimyasalların kullanımı boya çeşidine,

pH'larına ve kimyasal dozajına göre farklılık gösterir. Örneğin temel boyaların uzaklaştırılması için düşük pH gereklidir (Chang vd., 1996).

Baccar vd. (2009) ise yaptıkları çalışmada üç beyaz çürükçül mantarların (*Trametes versicolor*, *Ganoderma lucidum* ve *Irpex lacteus*) ticari deri tabaklama boya (black dycem) giderimine etkisini araştırmışlardır. Çalışmada renk giderimi adsorpsiyon ve biyodegradasyon mekanizmalarıyla gerçekleştirilmiştir. *G. lucidum*ve*I. lacteus* mantarlarına kıyasla *T. versicolor* mantarının en yüksek giderim verimi ve giderim hızına sahip olduğunu ve bu mantarının giderim veriminin %88 olduğunu rapor etmişlerdir. Knapp vd. (1995), mantar türleriyle yaptıkları çalışmada farklı boyaları bir ölçüde renksizleştirebildiklerini bildirmişlerdir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin varlığı tespit edilmiştir (Kocaer ve Alkan, 2002). Ayrıca renk veren maddelerin atıksulardan mantarlarla giderimi üzerine yoğun çalışmalar yürütülmüştür (Fu ve Viraraghavan, 2001). *Bjerkandera sp.* (Axelsson vd., 2006), *Ganoderma sp.* (Revankar ve Lele, 2007), *Pleurotus ostreatus* (Hou vd., 2004), *Trametes sp.* (Maalej-Kammoun vd., 2009), *Trametes versicolor* (Srinivasan ve Murthy, 2009) türleriyle yapılan çalışmalarda ise deri endüstrisinde de kullanılan boya çözeltilerinin renk giderimini kolayca sağlayabildikleri gösterilmiştir.

Pazarcıbaşı vd. (2011), tarafından deri endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Acid Black 24 boyasının renk giderimi, *P. ostreatus* MCC07 ile nişasta yeast ekstrakt besiyeri kullanılarak çalkalamalı ve statik koşullar altında incelenmiştir. Çalkalamalı koşullar altındaki renk giderimi; %98,7 (10. gün), statik koşullar altında ise %80,2 (12. gün) olarak bulunmuştur. Benzer sonuçlar *Funalia trogii* ile yapılan renk giderimi çalışmasında da elde edilmiştir (Park vd., 2007). *Ganoderma sp.* WR-1 suşu ile nişasta yeast ekstrakt ortamında Amaranth boyasının %96 oranında giderildiği saptanmıştır (Revankar ve Lele, 2007).

4.2.5. Deri Endüstrisinden Kaynaklanan Diğer Atıklar

Katı Atıklar: Jelatin, iç yağı, yağ, kolajenler, kıl ve tüyler deri endüstrisine ait katı atıklardan başlıcalarıdır. Bu katı atıklar için sınırlı sayıda tesiste, tesis içi geri kazanım üniteleri bulunmaktadır. Ayrıca kolajenler gibi bazı atıklar ise et, ilaç, kozmetik gibi başka endüstrilerde kullanılabilmektedir (EC, 2003).

Hava Emisyonları: Geleneksel deri endüstrisi tesislerinde gaz emisyonları organik solvent içermelerinden dolayı ciddi kirlenmeye sebep olsa da koku problemi bu tesislerin en büyük problemidir. Modern deri endüstrisi tesislerinde belirgin bir koku ve emisyon problemi

yaşanmamaktadır. Deri endüstirisinde kullanılan proseslere göre hava emisyonlarında; katı partikül, organik solvent, hidrojen sülfür, amonyak ve koku oluşabilmektedir (EC, 2011).

Gürültü: Deri endüstrisine ait fabrikalarda makinaların çıkardığı gürültüler bölgesel olarak etki edebilmektedir. Ancak bu konuda fazla bilgi yer almamaktadır (EC, 2003).

REFERANSLAR

Agrawal, R., Singh, R., Verma, A., Panwar, P., Verma, A. K., (2012). Partial Purification and Characterization of Alkaline Protease from Bacillus sp. Isolated from Soil, Verma. *World J. Agric. Sci*., 8, 129.

Apaydin, O., Kurt, U., Gonullu, M. T., (2009). An Investigation on the treatment of tannery wastewater by Electrocoagulation. *Global NEST Journal*, 11 (4), 546-555.

APHA (1995). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 19th Ed., Am. Public Health Assoc., Washington, DC.

Aravindhan R, Madhan B, Rao JR, Nair BU, Ramasami T. (2004). Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach for chrome recovery and reuse. *Environ Sci Technol.* 38(1),300-6.

Axelsson, J., Nilsson, U., Terrazas, E., Aliaga, T.A., Welander, U., (2006). Decolorization of the textile dyes Reactive Red 2 and Reactive Blue 4 using Bjerkandera sp. Strain BOL 13 in a continuous rotating biological contactor reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 39, 32–37.

Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., Montiel, A., (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 2-3, 1522–1529.

Bayar, S., Boncukcuoglu, R., Fil, B.A., Yılmaz, A.E., (2012). Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak Direct Red 23 boyar maddesinin gideriminin incelenmesi. *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.,* 2(2), 21-28.

Bingül, Z., (2009). *Deri sanayi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi*. A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Erzurum.

Chang, C.N., Lin, J.G., Chao, A.C., Liu, C.S., (1996). Modified Nernst model for on-line control of the chemical oxidation decoloring process. *Wat. Sci. Technol*., 34, 151-157.

Denz, W., Eminoğlu, S., (2009). Türkiye Deri Sanayicileri Derneği. Türkiye'de sanayiden kaynaklanan tehlikeli atıkların yönetiminin iyileştirilmesi: Deri sektörü rehber doküman, *T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı LIFE HAWAMAN Projesi*, LIFE06/TCY/TR/000292

Diane, M., (2000). Is chromium a trace essential metal. *Biofactors*, 11, 142.

Doğruel, S., Germirli Babuna, F., (2006). Deri endüstrisi atıksuyu için biyolojik arıtma sırasında ozonlamanın optimizasyonu. *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü,* 16, 1-3, 91-102.

Durai, G., Rajasimman, M., (2011). Biological Treatment Of Tannery Wastewater-A Review, *Journal Of Environmental Science and Technology*, 4(1), 1-17.

EPA (1979). Development Document for Effluent Guidelines and standard for the paint formulating. EPA-440/1 – 79/049-b, U.S.A.

European Commission (EC), (2003). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins, February.

European Commission (EC), (2011). Industrial Emissions Directive, Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins, July.

Fu, Y., Viraraghavan, T., (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters. *Bioresource Technology*, 79, 251-262.

Gisi, S.D., Galasso, M., Feoa, G.D. (2009). Treatment of tannery wastewater through the combination of a conventional activated sludge process and reverse osmosis with a plane membrane. *Desalination*, 249, 337–342.

Guo, Z.R, Zhang, G., Fanga, J., Doua, X. (2006). Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 14(1), 75–79.

Hansa, A., Pillay, V.L., Buckley, C.A., (1999). Analysis of reactive dyes using high performance capillary electrophoresis. *Wat. Sci.Technology*, 39,169-172.

Hou, H., Zhou, J., Wang, J., Du, C., Yan, B., (2004). Enhancement of laccase production by Pleurotus ostreatus and its use for the decolorization of anthraquinone dye. *Process Biochemistry*, 39, 1415–1419.

Iqbal, M., Haque, I., Berns, J.A.S., (1998). The leather sector, environmental report, environmental technology programme for ındustry (ETPI), Federation of Pakistan Chambers of Commerce and Industry, Federation House, Karachi, Pakistan.

Karaoğlu, F., (2008). *Benzidin ve Analoglarının Toprak Mikroflorası ve Enzimatik Aktivitesi Üzerine Etkileri*, Doktora tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 112s.

Knapp, J.S., Newby, P.S., Reece, L.P., (1995). Decolorization of dyes by wood-rotting basidiomycete fungi. *Enzyme Microbiol. Technol*., 17, 664-668.

Kocaer, F.O., Alkan, U., (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi,* 7, 1, 47-55.

Lourenço, N.D., Novais, J.M., Inheiro, H.M., (2001). Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *J Biotechnol*, 89, 163–174.

Lucas, M.S., Peres, J.A., (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigments*, 71, 236–244.

Maalej-Kammoun, M., Zouari-Mechichi, H., Belbahri, L., Woodward, S., Mechichi, T., (2009). Malachite green decolourization and detoxification by the laccase from a newly isolated strain of Trametes sp. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 63, 600–606.

Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M., Kettrup, A., (2004). Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study. *Dyes Pigments*, 60, 61–68.

Park, C., Lee, M., Lee, B., Kim, S.W., Chase, H.A., Lee, J., Kim, S., (2007). Biodegradation and biosorption for decolorization of synthetic dyes by Funalia trogii. *Biochemical Engineering Journal*, 36, 59-65.

Pazarcıbaşı, M.B., Karaboz, İ., Koçyiğit, A., Özdemir, G., Yaşa, İ., (2011). Deri endüstrisinde kullanılan çeşitli boyaların renk gideriminde Pleurotus ostreatus MCC07 suşunun kullanımı. C.B.U. *Journal of Science*, 7, 2, 21–30.

Rameshraja, D., Suresh, S., (2011). Treatment of tannery wastewater by various oxidation and combined processes. *Int. J. Environ. Res*., 5(2), 349-360.

Revankar, M.S., Lele, S.S., (2007). Synthetic dye decolorization by white rot fungus, Ganoderma sp. WR-1. *Bioresource Technology*, 98, 775–780.

Schrank, S.G, Jose, H.J, Moreira, R.F.P.M., Schroder, H.Fr., (2005). Applicability of Fenton and H2O2/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere*, 60, 644–655.

Schrank, S.G., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., Schroder, H.Fr., (2004). Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. *Chemosphere*, 56, 411–423.

Sevimli, F.M., Sarikaya H.Z., (2002). Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *J Chem Technol Biotechnol*, 77, 842–850.

Solozhenko, E.G., Soboleva, N.M., Goncharuk, V.V., (1995). Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Wat. Res.*, 29, 2206-2210.

Sreeram, K.J., Ramasami, T., (2003). Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resourc. Conserv. Recycling*, 38, 185-212.

Srinivasan, S.V., Murthy, D.V.S., (2009). Statistical optimization for decolorization of textile dyes using Trametes versicolor. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 909–914.

Srinivasan, SV, Rema, T, Chitra, K, Balakameswari, K.S, Suthanthararajan, R, Uma Maheswari, B., Ravindranath, E., Rajamani, S., (2009). Decolorisation of leather dye by ozonation. *Desalination* 235, 88–92.

Suppliers (2008). Information from various suppliers to the tanning industry (suppliers of chemicals and machines), Personal Communication.

Szpyrkowicz, L., Kaul, S. N., Neti, R. N., (2005). Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. *J. Appl. Electrochem.*, 35, 381-390.

Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J., Zilio-Grandi, F., (1994). Electrochemical treatment of tannery wastewater treatment using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes. *Wat. Res.*, 29, 517-524.

Topbaş, M. T., Brohi, A. R., Karaman, M. R., (1998). *Çevre Kirliliği*. T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara, Türkiye.

Uberoi, N.K., (2003). Environmental Management. Excel Books Publisher, *New Delhi*, 269.

UNEP/IEO, Tanneries & the Environment, (1991). A technical guide to reducing the environmental ımpact of tannery operations. technical report series No:4, United Nations Environment Programme, Paris, France.

URL 1, (2013). http://www.gateinternational.org/documents/techbriefs/webdocs/pdfs/w019e_ 2002.pdf.

Vijayaraghavan, K., Murthy, D.V.S., (1997). Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastecwaters. Bioproc. Eng., 16, 151-155.

4.3. GIDA ve İÇECEK ENDÜSTRİSİ

4.3.1. Gıda ve İçecek Endüstrisi Genel Tanıtımı

Gıda ve içecek endüstrilerinde tüketime hazır son ürünler ve farklı proseslerde hammadde olarak kullanılan ara ürünler üretilmektedir. Gıda ve içecek endüstrisinin ürün yelpazesi diğer endüstri sektörlerine nazaran oldukça geniştir. Gıda ve içecek endüstrileri arasında yaygın olarak gıda, içecek ve süt/süt ürünleri üretimi yapan endüstriler yer almaktadır. Türkiye'de gıda ve içecek endüstrisindeki önemli sektörler et ve et ürünleri, unlu mamuller, süt ürünleri, sebze ve meyveler, yağlar, şekerli ve çikolatalı ürünler, alkollü ve alkolsüz içecekler, hazır yemekler ve bebek mamalarından oluşmaktadır (EC, 2006). Gıda ve içecek endüstrileri arasındaki sektörler ve bu sektörlerdeki ürün ve hammadde bilgileri Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Farklı gıda ve içecek endüstrisindeki sektörler ve bu sektörlerde kullanılan hammaddeler ve ürünleri (EC, 2006).

Sektör	Kullanılan hammadde	Ürünler
Et ürünleri	Küçükbaş ve büyükbaş hayvan etleri	Salam, sosis vb.
Balık ürünleri	Tuzlu su, tatlı su balığı ve kabuklu deniz ürünleri	Konserve, dondurulmuş balık ürünleri
Meyve ve sebze	Çeşitli meyve ve sebzeler	Meyve suyu, sebze suyu, nektar, reçel, meyve jölesi, marmelat, şekerleme, kurutulmuş meyve
Bitkisel sıvı ve katı yağ	Zeytin, kanola, ayçiçeği, mısır, fındık	Sıvı ve katı yağlar
Süt ürünleri	Süt	Süt, yoğurt, süt tozu, peynir
Makarna	İrmik	Makarna
Nişasta	Mısır, buğday, patates	Nişasta
Şeker	Şeker pancarı, şeker kamışı	Şeker
İçecek	Elma, armut ve üzüm	Elma, armut ve üzüm şarabı
Bira üretimi	Malt, tahıl	Bira
Sitrik asit üretimi	Şeker	Sitrik asit

4.3.2. Gıda ve İçecek Endüstrisinde Su Kullanımı/Tüketimi

Gıda ve içecek endüstrilerinde en çok karşılaşılan çevresel sorunlar su tüketimi ve kirliliği, enerji tüketimi ve atık azaltımıdır. Gıda ve içecek endüstrilerindeki sektörlerden kaynaklanan çevresel sorunlar Tablo 4.6'da özetlenmiştir. Gıda ve içecek endüstrilerinde su tüketimi çevresel sorunların başında gelmektedir. Bu endüstrilerde çok farklı amaçlı su tüketimi gerçekleşmektedir. Endüstri proseslerinde su, en çok gıda maddesi üretiminde, temizlemede ve proseslere besleme olarak kullanılmaktadır. İçme suyu kalitesindeki temiz suyun yaklaşık %66'sı proseslerde

kullanılmaktadır. Süt ürünleri ve içecek üretimi yapan bir endüstride bu oran %98'lere kadar çıkabilmektedir. Gıda ve içecek endüstrisi sektörlerindeki ürün başına yaklaşık su tüketimleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Sektörlerdeki su tüketiminin yapıldığı aşamalar genel olarak aşağıda belirtilmiştir (EC,2006);

- Soğutma ve temizleme aşamalarında,
- Hammadde olarak kullanılması (özellikle içecek üretimi amaçlı),
- Proses suyu olarak kullanılması (hammaddelerin, ürün ve ara ürünlerin yıkanması amaçlı),
- Pişirme, çözme ve aktarma aşamalarında,
- Yardımcı su kullanımı (buhar üretimi ve vakum sağlamak amacıyla).

Tablo 4.6. Gıda ve içecek endüstrisi sektörlerinden kaynaklanan çevresel sorunlar (EC,2006).

Sektör	**Su kullanımı**	**Atıksu oluşumu**	**Kimyasal kullanımı**	**Hava kirliliği**	**Gürültü**	**Koku**	**Katı atık**	**Enerji kullanımı**	
								Isıtma	**Soğutma ve dondurma**
Et ürünleri	√	√		√		√	√	√	√
Balık ürünleri	√	√			√	√	√	√	√
Meyve ve sebze	√	√					√	√	√
Bitkisel sıvı ve katı yağ	√	√	√	√		√	√	√	√
Süt ürünleri		√	√	√	√	√	√	√	√
Makarna	√			√				√	
Nişasta	√	√		√			√	√	
Şeker	√	√					√	√	
İçecek	√	√					√	√	√
Bira üretimi	√	√		√	√	√	√	√	√
Sitrik asit üretimi	√	√					√	√	

Tablo 4.7. Gıda ve içecek endüstrisi sektörlerinin su tüketimi (EC,2006).

Sektör	**Su tüketimi**
Et ürünleri	2-20 m^3/ton
Balık ürünleri	3,3-32 m^3/ton
Meyve ve sebze	2,4-11 m^3/ton
Bitkisel sıvı ve katı yağ	0,2-30 m^3/ton
Süt ürünleri	1-5 L/kg
Makarna	22-30 m^3/ton
Nişasta	0,7-3 m^3/ton
Şeker	~15 m^3/ton
İçecek	6-14 m^3/m^3
Bira üretimi	0,32-1 m^3/L-saat
Sitrik asit üretimi	~40 m^3/ton

4.3.3. Gıda ve İçecek Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Gıda ve içecek endüstrilerinde kullanılan suyun büyük bir bölümü atıksu olarak alıcı ortamlara veya atıksu arıtma tesislerine (AAT) verilmektedir. Atıksu karakteri daha çok üretime ve temizleme şekline bağlıdır. Gıda ve içecek endüstrilerinde oluşan atıksular günlük, haftalık veya mevsimsel bazda değişiklik göstermektedir. Şeker pancarı ve zeytinyağı üretimi yapan sektörler gibi bazı sektörler dönemsel çalışmaktadırlar. Bu yüzden yılın belli bir döneminde bu sektörlerde atıksu üretimi ya çok düşüktür ya da hiç atıksu oluşturmamaktadır. Gıda ve içecek endüstrisindeki sektörlerde oluşan atıksu miktarları Tablo 4.8'de gösterilmiştir. Çok çeşitli gıda ve içecek endüstrisi olmasına rağmen endüstrinin atıksu kaynakları genel olarak aşağıdaki şekilde sıralanabilir (EC,2006).

- Hammaddelerin yıkanması,
- Hammaddelerin suda bekletilmesi,
- Hammaddelerin veya atıkların su kanalları yardımıyla taşınması sırasında su kullanımı,
- Proses hattının, ekipmanların ve proses alanının temizlenmesi,
- Ürün konteynırların temizlenmesi,
- Buhar kazanlarının boşaltılması,
- Açık devre soğutma suyu veya kapalı devre soğutma sistemlerinden oluşan sızıntılar,
- Dondurma ve çözme suyu,
- AAT'lerinin rejenerasyonu için geri yıkama.

Tablo 4.8.Gıda ve içecek endüstrisi sektörlerindeki atıksu miktarları (EC,2006).

Sektör	**Oluşan atıksu miktarı**
Et ürünleri	10-25 m^3/ton
Balık ürünleri	2-40 m^3/ton
Meyve ve sebze	11-23 m^3/ton
Bitkisel sıvı ve katı yağ	0,2-35 m^3/ton
Süt ürünleri	0,9-60 m^3/ton
Nişasta	1,4-2 m^3/ton
İçecek	0,8-3,6 m^3/m^3
Bira üretimi	0,24-0,9 m^3/L-saat

Gıda ve içecek endüstrisi atıksuları genelde yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı ($BOİ_5$), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), çözünmüş ve/veya askıda katılar, nütrientler ve mineraller (tuzlar) içerirler (Philips, 1997). Bu konsantrasyonlar (KOİ ve $BOİ_5$) evsel atıksuya göre 10 ila 100 kat daha fazladır. Askıda katı madde konsantrasyonları 12 g/L'ye kadar ulaşabilmektedir. Et, balık, süt ve bitkisel yağ üretimi yapan endüstrilerin arıtılmamış atıksularında ise yüksek miktarda yağ ve grese

rastlanmaktadır. Gıda ve içecek endüstrisi atıksularının pH değeri farklılık göstermektedir. Atıksuyun pH değerini etkileyen faktörler aşağıda sıralanmıştır (EC, 2006).

- Hammaddenin doğal pH'ı
- Hammaddelerin bozunmasını önlemek için su kanallarındaki suyun pH değerlerinin ayarlanması,
- Proseslerde kostik veya asidik çözeltilerin kullanılması,
- Asidik karakterdeki atıksular (asidik peynir altı suyu),
- Süt içeriğinin bozunmasından kaynaklanan asit oluşturan reaksiyonlar,
- Ham su kaynağının kimyasal özellikleri (sert su veya yumuşak su).

Aynı zamanda gıda ve içecek endüstrisi atıksuları AAT'lerinin verimini veya alıcı suları olumsuz yönde etkileyen aşağıdaki bileşikleri de içermektedir.

- Salamura veya peynir üretimi sırasında kullanılan fazla miktardaki tuzlar,
- Pestisit kalıntıları,
- Kimyasal dezenfeksiyon teknikleri sırasında oluşan yan ürünler ve kalıntılar,
- Bazı temizlik ürünleri.

Patojenik organizmalar da gıda ve içecek endüstrisi atıksularında bulunabilmektedir. Özellikle et ve balık üretimi proseslerinden kaynaklanan atıksularda patojenik organizmalara daha sık rastlanmaktadır. Bitkisel yağ üretimi yapan endüstrilerin atıksularında ayrıca fosforik asitin kullanımından kaynaklanan yüksek miktarlarda fosfora rastlanır. Nitrik asitin kullanılması da atıksuda nitrat seviyesinin artmasına sebep olmaktadır (EC,2006).

4.3.4. Gıda ve İçecek Endüstrisi Atıksularında Renk ve Arıtılması

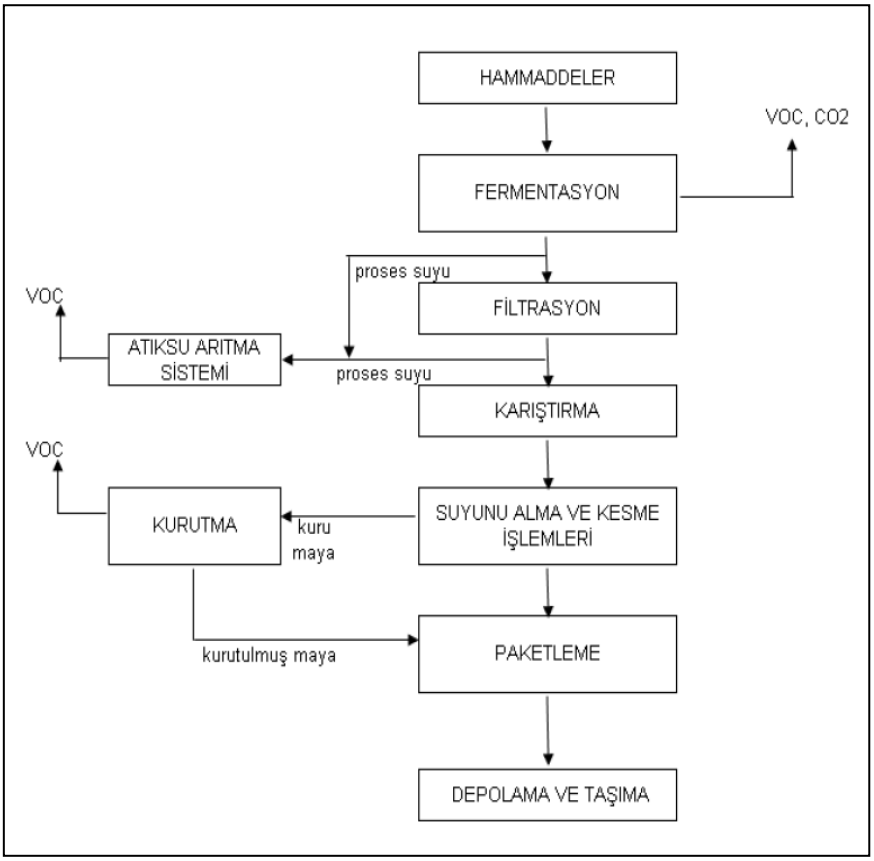
Gıda ve içecek endüstrileri içerisinde en fazla renkli atıksu üreten endüstrilerinin başında maya ve alkollü içecek üretimi yapan fabrikalar gelmektedir. Bu bağlamda hazırlanan el kitabında bu iki gıda ve içecek sektöründe oluşan renkli atıksular ve bu atıksuların arıtım alternatifleri sektörel bazda aşağıda sunulmuştur.

4.3.4.1. Maya Üretimi Sırasında Oluşan Renkli Atıksular ve Arıtılması

Maya üretimi süresince hammadde olarak kullanılan melasın temizlenmesinde, sterilize edilmesinde, fermentasyon prosesinin her aşamasında ve sonrasında, filtreleme, karıştırma, ekstrüzyon-kesme aşamalarında ve üretim alanlarının, donanımın temizliğinde önemli ölçüde ve

yüksek kalitede su kullanılmaktadır. Dolayısıyla, büyük miktarlarda su tüketimine bağlı olarak gıda ve içecek endüstrilerinde özellikle de maya endüstrisinde büyük miktarlarda atıksu oluşmaktadır (Delipınar, 2007). Maya üretimi proses akış şeması ve bu proseslerden kaynaklanan atıklar Şekil 4.6'da gösterilmektedir.

Maya üretimi yapan fabrikalar yüksek ve düşük kirlilik yüküne sahip iki tipte atıksu üretmektedir. Yüksek kirlilik yüküne sahip olan atıksudaki başlıca kirlilik bileşenleri KOİ ve renktir (Mutlu vd., 2002; Gönder, 2004). Bu endüstride hammadde olarak kullanılan şeker pancarı melasları yüksek moleküler ağırlıklı, melanoidin tipinde, koyu kahverengi renkli, biyolojik olarak zor parçalanabilir organikleri içermektedir.



Şekil 4.6. Maya üretimi için tipik proses akış diyagramı ve proseslerden kaynaklanan atıklar (Delipınar, 2007).

Melanoidin pigmenti alkol damıtma veya ticari maya üretimi sonucunda çıkan karmaşık yapıda bir biyopolimerdir. Melanoidin bileşikleri maya endüstrisinde hammadde olarak kullanılan şeker pancarı melasından, üretimdeki çeşitli işlemler sonucunda atıksuya geçmektedir (Mutlu vd., 2002). Melanoidinler doğal olarak gıda ve içeceklerde de yaygın olarak bulunmaktadır (Painter, 1998; Ünal, 2011) ve organik maddelerde bulunan amino ve karbonil grupları arasındaki maillard

reaksiyonlarının sonucunda oluşur. İçerisinde melas gibi yüksek oranda renk içeren atıksular göl, nehir, deniz gibi alıcı ortamlara deşarj edildiğinde, alıcı ortamların bulanıklılığını artırarak, güneş ışığının suyun içerisine girişini azaltırlar. Bunun sonucunda sudaki yaşam, fotosentez aktivitesi ve buna bağlı olarak çözünür oksijen konsantrasyonunun azalması nedeniyle zarar görmektedir (Kumar vd., 1997; Ünal, 2011). Yüksek oranda renk veren bu bileşiklerin arıtma süreçlerinde parçalanması oldukça zordur (Miyata, 2000; Ünal, 2011). Maya endüstrisi atıksularından anaerobik-aerobik arıtma kombinasyonu sonrasında KOİ giderimi büyük ölçüde sağlanmış olsa bile, atıksudaki renk ve koku tamamıyla giderilememektedir (Delipınar, 2007; Ünal, 2011).

Dünyanın gelişmiş birçok ülkesinde denetlenen bir parametre olan rengin maya endüstrisi atıksularından giderilmesi ile ilgili değişik arıtma uygulamaları yapılmakta ve çok sayıda çalışma sürdürülmektedir. Renk giderimi konusunda üzerinde durulan arıtma teknolojileri; hücre immobilizasyonu (Dahiya vd., 2001), elektrokoagülasyon (Gengec vd., 2012), koagülasyon/flokülasyon (Fan vd., 2011), membran prosesleri (Mutlu vd., 2002) ve ozonlama (Zeng vd., 2009) teknikleridir. En önemli renk giderim metotlarından birisi kimyasal oksidasyondur. Klor, hidrojen peroksit, ozon, ıslak hava oksidasyonu (wet-air oxidation) ve ileri oksidasyon prosesleri (ozon/hidrojen peroksit (O_3/H_2O_2), ozon/ultraviyole (O_3/UV), hidrojen peroksit/ultraviyole (H_2O_2/UV), ozon/hidrojen peroksit/ultraviyole (O_3/H_2O_2/UV) ve Fenton oksidasyonu (Fe^{+2}/H_2O_2)) renk gideriminde kullanılan kimyasal oksidasyon metotlarındandır (Pala ve Erden, 2005; Ünal, 2011).

Renkli atıksuların arıtımı için biyolojik arıtma sistemlerinden uzun havalandırmalı aktif çamur prosesi kullanılmaktadır. Fakat konvansiyonel biyolojik arıtma sistemleri renk gideriminde yeterli performansa sahip değildir. Bakterilerin konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerine adapte edilmesi, her bir türün optimum şartlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmalardaki zorluklar, renk oluşturan maddelerin (örneğin melanoidin gibi) biyolojik arıtım ile giderimini zorlaştırıcı etkenler olarak belirtilmiştir. Bu nedenle mikroorganizmalarla renk giderimine yönelik çalışmalar, laboratuar düzeyinden endüstriyel boyuta yeterince taşınamamıştır (Alkan, 2010; Ünal, 2011). Dolayısıyla atıksulardaki renk veren ve kalıcı nitelikteki organiklerin gideriminde deşarj kriterlerini sağlamak için farklı yöntemlerin araştırılmasına ihtiyaç duyulmuştur.

Altınbaş vd. (2003), yaptıkları bir çalışmada biyolojik olarak ön arıtıma tabi tutulmuş maya endüstrisi atık suyundaki renk ve KOİ giderimi için Fenton oksidasyonu ile kimyasal oksidasyonun etkisini araştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada %86 oranında KOİ ve %92 oranında renk giderim verimi elde etmişlerdir (Ünal, 2011). Altınbaş vd. (2003), yaptıkları aynı çalışmada diğer bir arıtma

prosesi olarak, biyolojik ön arıtma yapılmış maya endüstrisi atıksuyundan ozonlama ile KOİ ve renk giderimi araştırılmıştır (Ünal, 2011). Bu çalışmada ozonlama ile %43 KOİ ve %96 renk giderimi elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada ise biyolojik olarak ön arıtılmış melaslı fermentasyon atıksuyunun ozon ile kimyasal oksidasyonu araştırılmıştır (Coca vd., 2003; Ünal, 2011). Coca vd. (2003), 20 dakikalık reaksiyon süresiyle 4,2 g/saat'ten daha yüksek ozon beslemelerinde %80'in üzerinde renk giderimi sağlamışlardır. Aynı çalışmada reaksiyon süresinin 30 dakikaya çıkarılmasıyla renk giderim verimi %80'den %90'a yükselmiştir.

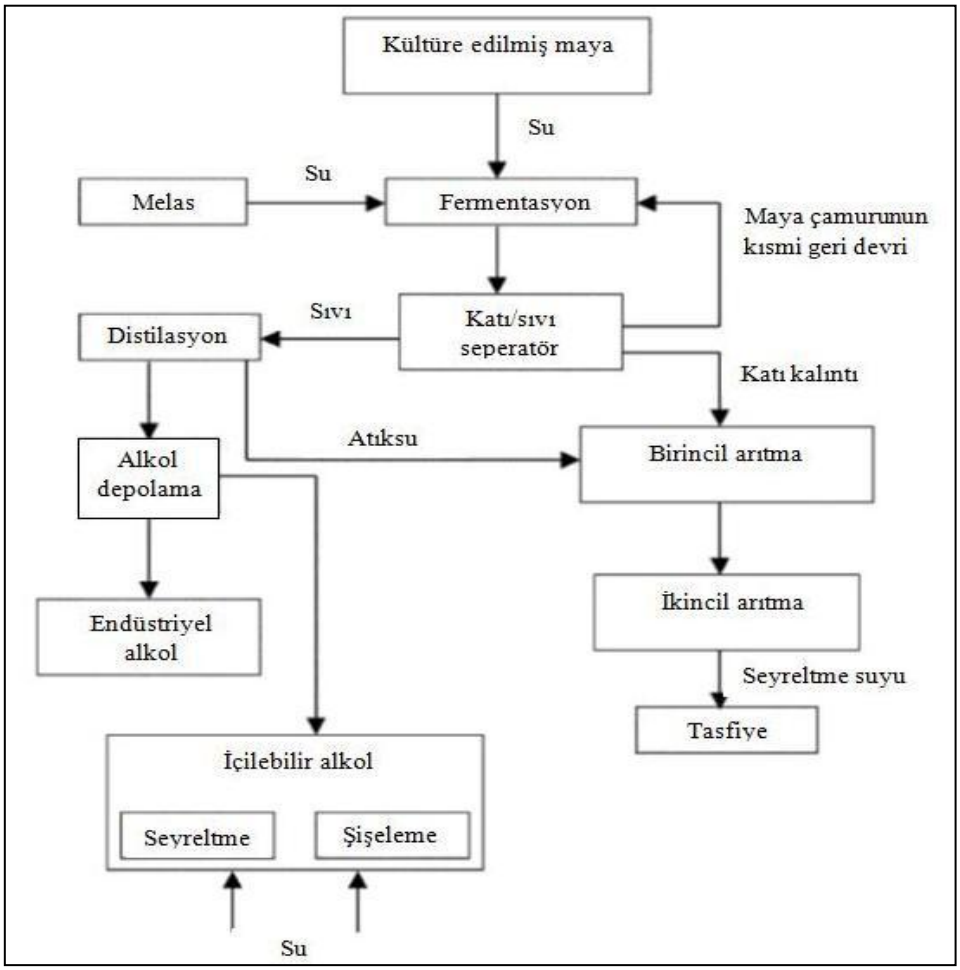
Erden (2003), yaptığı bir çalışmada, biyolojik olarak anaerobik-aerobik prosesleri ile ön arıtılmış maya endüstrisi atıksularında kimyasal oksidasyon metotları uygulayarak KOİ, renk, toplam organik karbon (TOK), aromatik bileşikler ve spektral absorbans giderimlerini incelemiştir. Bu çalışmada optimum koşullarda (hidrojen peroksit: 1000 mg/L, pH: 3, reaksiyon süresi: 30 dakika) %58 KOİ ve %51 renk giderimi elde edilmiştir. Aynı çalışmada test edilen Fenton oksidasyonunda (1200 mg/L Fe^{+2}, 1000 mg/L H_2O_2, pH: 4, reaksiyon süresi: 30 dakika) ise elde edilen KOİ ve renk giderimleri sırasıyla %88 ve %99'dur (Delipınar, 2007).

4.3.4.2. Alkollü İçecek Üretimi Sırasında Oluşan Renkli Atıksular ve Arıtılması

Alkollü içecek üretimi yapan fabrikalarda her 1 L alkol üretimi için 8-15 L atıksu oluşmaktadır. Su tüketimleri en fazla maya hazırlama, melas seyreltme ve şişe yıkama gibi aşamalarda oluşmaktadır (Saha vd., 2005). Bu fabrikalardaki atıksu, fermantör ve kondansör soğutma sularından ve fermantör atıksularından kaynaklanmaktadır. Endüstriyel alkol üretimi sırasında oluşan sıvı atıklar şeker kamışı yıkama suyundan, kondansörlerden gelen sulardan ve ekipmanların yıkanmasından oluşmaktadır. Bu sıvı atıklar %5 oranında organik madde içeriğine sahiptir (Pant ve Adholeya, 2007). Alkol üretimi yapan fabrikanın tipik proses akım şeması Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Alkollü içecek üretimi yapan fabrikaların atıksuları oldukça yüksek $BOİ_5$ (35000-60000 mg/L) ve KOİ (60000-100000 mg/L) içeriğine, yüksek renk (180000-220000 Pt-Co) ve düşük pH değerine (<4,0-4,5) sahiptir (Satyawali ve Balakrishnan, 2007). Aynı zamanda azot (1660-4200 mg/L), potasyum (9600-17475 mg/L), fosfor (225-3038 mg/L), kalsiyum ve sülfat gibi inorganik içerikleri de yüksektir (Satyawali ve Balakrishnan, 2008; Mohana vd., 2009). Şeker üretim proseslerinde yan ürün olarak oluşan melas düşük maliyetli olmasından dolayı alkollü içecek üretimi yapan fabrikalarda hammadde olarak kullanılmaktadır (Sreethawong ve Chavadej, 2008). Bu fabrikaların atıksuları genelde kahverengi görünümlü organik maddeler içermektedir. Alkollü içecek üretimi yapan fabrikaların atıksularındaki kahverengi renk melanoidin denilen yüksek moleküler ağırlıktaki

(5000-40000 Da) biyopolimerlerden kaynaklanmaktadır (Satyawali ve Balakrishnan, 2007). Bu fabrikaların atıksularındaki melanoidin miktarı %2 civarındadır.



Şekil 4.7. Alkol üretim prosesinin şematik gösterimi (Saha vd., 2005).

Melanoidinler oldukça dirençli bileşikler olduğundan konvansiyonel biyolojik arıtma metotları (anaerobik çürütme, anaerobik lagünler, aktif çamur prosesi vb.) ile bu atıksulardan rengin tamamen giderilmesi mümkün değildir. Bu yüzden mikrobiyal renk giderim metotları (mantarlar ve bakterilerin kullanılması) ile fiziko-kimyasal metotlar (koagülasyon, nanofiltrasyon, elektrokoagülasyon ve elektro Fenton ve aktif karbon adsorpsiyonu) alkollü içecek üretimi yapan fabrikaların atıksularından renk giderimi için uygulanmaktadır (Satyawali ve Balakrishnan, 2007; Sreethawong ve Chavadej, 2008). Alkol üretimi yapan fabrikaların atıksularından renk giderimi için uygulanan fiziko-kimyasal metotlar ve bu metotlarla elde edilen renk giderim verimleri Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9. Fiziko-kimyasal yöntemlerle alkol üretimi yapan fabrika atıksularından elde edilen renk giderim verimleri (Mohana vd., 2009).

Arıtma prosesi			Renk giderimi (%)
Adsorpsiyon	Anyon değiştirici olarak kullanılan biyopolimer	Kitosan	98
	Kimyasal olarak modifiye edilmiş bagas	DEAE bagas	51
		CHPTAC bagas	50
	Tarımsal endüstri atıklarından hazırlanan aktif karbon	Kömürleştirilmiş bagas	50
	Ticari aktif karbon	Aktif karbon (ME)	93
		Aktif karbon (LB)	95
Koagülasyon-flokülasyon	Sentetik melanoidinlerin farklı koagülanlarla giderimleri	Poliferik hidroksisülfat (PFS)	95
		Demir (III) klorür ($FeCl_3$)	96
		Demir sülfat ($Fe_2(SO_4)_3$)	95
		Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$)	83
		Kalsiyum oksit (CaO)	77
		Kalsiyum klorür	46
	Koagülan dozlarını azaltmak için Percol 47 polielektroliti eklenen koagülasyon-flokülasyon prosesinde kullanılan koagülanlar	Demir sülfat ($FeSO_4$)	98
		Demir (III) sülfat ($Fe_2(SO_4)_3$)	96
		Alüm	95
		Alüminyum klorür ($AlCl_3$)	86
		Polialüminyum klorür (PAK)	92
Oksidasyon prosesleri		Fenton	99
		Ozonlama	80
Elektrokimyasal oksidasyon		Grafit elektrodu	96
		Kurşun dioksit kaplı titanyum	99
		Rutenyum dioksit kaplı titanyum	99,5
Membran teknolojileri		Nanofiltrasyon	100

4.3.5. Gıda ve içecek endüstrisinden kaynaklanan diğer atıklar

Katı Atıklar:Katı atıklar daha çok dökülmeler, sızmalar, taşmalar ve hatalı ürünlerden kaynaklanmaktadır (EC, 2006).

Hava emisyonları: Gıda ve içecek endüstrilerinden gelen hava emisyonları; toz, uçucu organik bileşikler (VOC), koku, soğutucuların içerdiği amonyak ve halojenler ve yanma sonucu oluşan CO_2, NO_X ve SO_2'dir. Gıda ve içecek endüstrilerindeki koku problemi prosesle ilişkili olabilir. Ayrıca hammaddelerin saklanmasından, proseslerde oluşan yan ürünlerden veya atıklardan da koku problemi meydana gelmektedir (EC,2006).

Gürültü:Gıda ve içecek endüstrilerindeki gürültü problemi; evaporasyon prosesinde ve kurutma, soğutma, paketleme ve doldurma sırasında oluşmaktadır. Gürültüyü oluşturan etmenler arasında

endüstrilerde kullanılan termal ve mekanik kompresörler, fanlar, buhar ejektörler ve tesisat içindeki sıvının akış hızı gösterilebilir (EC, 2006).

REFERANSLAR

Alkan R. (2010). Melanoidin içeren atık suların renginin mikroorganizmalarla giderilmesi. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 2, 89-94.

Altınbaş M., Aydın A.F., Sevimli M.F., Öztürk İ. (2003). Advanced oxidation of biologically pretreated baker's yeast industry effluents for high recalcitrant COD and Color removal. *Journal of Environmential Science and Health, Part A:Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*,38(10), 2229-2240.

Coca M., Pena M., Gonzalez G., Rioja R., Garcia M.T. (2003). Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. *Chemosphere*, 51, 893-900.

Dahiya J., Singh D., Nigam P. (2001). Decolourisation of molasses wastewater by cells of Pseudomonas fluorescens immobilised on porous cellulose carrier. *Bioresource Technology*, 78, 111-114.

Delipınar Ş. (2007). *Maya endüstrisi atıksularının elektrokoagulasyon ve kimyasal koagulasyon ile arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

Erden G. (2003). Advanced Treatment of Biologically Pre-treated Industry Effluents. *Yüksek Lisans Tezi,* Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

EC. (2006). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries, European Commission, January.

Fan L., Nguyen T., Roddick F.A. (2011). Characterisation of the impact of coagulation and anaerobic bio-treatment on the removal of chromophores from molasses wastewater. *Water Research*, 45, 3933-3940.

Gengec E., Kobya M., Demirbas E., Akyol A., Oktor K. (2012). Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation. *Desalination*, 286, 200-209.

Gönder Z.B. (2004). *Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

Kumar V., Wati L., Nigam P., Banat I.M., Macmullan G., Singh D., Marchant R. (1997). Microbial decolorization and bioremediation of anaerobically digested molasses spent wash effluent by aerobic bacterial culture. *Microbios*, 89(359), 81-90.

Miyata N., Mori T., Iwahori K., Fujita M. (2000). Microbial decolorization of melanoidin containing wastewaters: Combined use of activated sludge and the fungus Coriolus hirsutus. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 89, 145-150.

Mohana S., Acharya B.K., Madamwar D. (2009). Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 12-25.

Mutlu S.H., Yetis U., Gurkan T., Yilmaz L. (2002). Decolorization of wastewater of baker's yeast plant by membrane processes. *Water Research*, 36, 609-616.

Painter T.J. (1998). Carbohydrate polymers in food preservation: an integrated view of the Maillard reaction with special reference to discoveries of preserved foods in Sphagnum-dominated peat bogs. *Carbohydrate Polymers*, 36, 335-347.

Pala A., Erden G. (2005). Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, B127, 141-148.

Pant D., Adholeya A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 98, 2321-2334.

Philips R.J. & Associates, Inc. (1997). Wastewater Reduction and Recycling in Food Processing Operations (http://www.ciprocess.co.uk/pdfs/article-wastewater.pdf).

Saha N.K., Balakrishnan M., Batra V.S. (2005). Improving industrial water use: case study for an Indian distillery. *Resources, Conservation and Recycling*, 43, 163-174.

Satyawali Y., Balakrishnan M. (2007). Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons. *Bioresource Technology*, 98, 2629-2635.

Satyawali Y., Balakrishnan M. (2008). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*,86, 481-497.

Sreethawong T., Chavadej S. (2008). Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 486-493.

Ünal T. (2011). *Ekmek mayası endüstrisi seperasyon prosesi atıksularında ozon ve ozon/hidrojen peroksit oksidasyonu ile renk giderimi.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Zeng Y.F., Liu Z.L., Qin Z.Z. (2009). Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO_2-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 682-687.

4.4. KAĞIT ENDÜSTRİSİ

4.4.1. Kağıt Endüstrisi Genel Tanıtımı

Gelişmiş toplumlarda kağıt ve karton ürünlerinin fazla miktarda kullanımı çoğu insan için gündelik bir gereçtir. Kağıt ve kartonun işlevsel kullanımına bakıldığında elde edilen ürünler çeşitlilik göstermektedir. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi tesisleri; Kraft (sülfat) hamuru, sülfit hamuru, mekanik yöntemle yapılan kağıt hamuru ve kağıt üretimi fabrikaları (geri kazanılmış liflerden kağıt üretimi fabrikaları ve entegre olmayan kağıt üretimi fabrikaları) olmak üzere sınıflandırılabilir (EC, 2001). Kağıt endüstrisinde hammadde olarak bitkilerden elde edilen lignoselülozik maddeler kullanılır. Lignoselülozik maddeler selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana gruptan oluşmaktadır (Ali ve Sreekrishnan, 2001). Bunun yanı sıra genel olarak saman, kendir, ot, pamuk ve diğer selüloz içeren materyaller de hammadde olarak kullanılabilir. Karton kağıtları üretimi yapan tesislerde hammadde olarak hem temiz hem de geri kazanılmış lifler kullanılabilmektedir. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde kullanılan başlıca hammaddeler alt kategoriler halinde Tablo 4.10'da verilmiştir (EC, 2001).

Tablo 4.10. Farklı kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde kullanılan hammaddeler (EC, 2001).

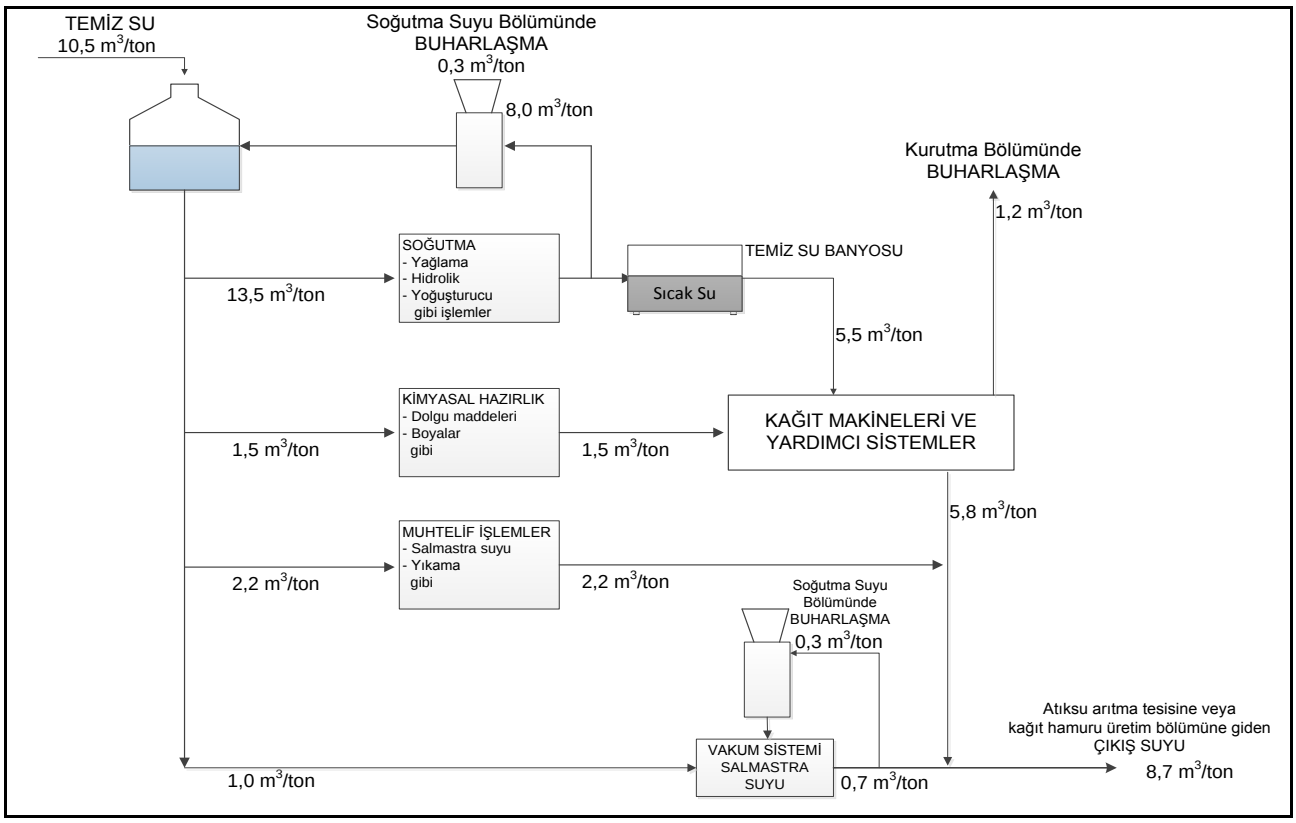
Kağıt Sınıfı	Kullanılan temel hammaddeler
Gazete kağıdı	Geri kazanılmış veya mekanik kağıt hamuru kullanılır. Yeni dolgu maddesi eklenmez. Birkaç kimyasal eklenir ve bazı durumlarda renk verici maddeler çok az eklenir.
Kraft ambalaj kağıdı	Ağartma işlemi yapılmamış Kraft (sülfat) hamuru kullanılır. Dolgu maddesi ve renk eklenmez.
Mukavva	Farklı katmanlarda farklı bileşimde üretilir. Bütün lif tipleri geri kullanılabilir.
Yazı ve yazıcı kağıdı	Çoğunlukla ağartılmış, renklendirilmiş, parlaklaştırılmış, belki kaplanmış çok çeşitli maddeler.
İnce kağıtlar (peçete vs.)	Yaş mukavemet verici kimyasal kağıt hamuru ve farklı karışımlarda geri kazanılmış kağıt hamurları. Dolgu maddesi eklenmez.
Özel kağıtlar	Özel lif uygulamaları, önemli derecede çok çeşitli tipte ve kalitede kağıt hamuru kullanılabilir.

Hammadde olarak kullanılan odunun bileşimi (tipi ve türüne göre değişebilir) selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Odun doğal durumda %50 civarında su içerir. Katı kısmı ise yaklaşık %45 selüloz, %25 hemiselüloz, %25 lignin ve %5 diğer organik ve inorganik materyalleri içerir. Kimyasal kağıt hamuru endüstrisinde, kimyasal çözünmüş lignin ve serbest lifler kullanılmaktadır. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde genel olarak gazete kağıdı, kaplanmamış resim kağıtları ve yazı kağıtları,

ambalaj kağıtları, karton ambalaj kağıtları, kağıt mendil, özel amaçlı kağıt gibi son ürünler elde edilmektedir. Bu ürünler dışında kişisel temizlik ürünleri (peçeteler, mutfak ve el havluları vs.), gıda ambalajları, kağıt kahve bardakları, mukavvalar, hava filtreleri, çantalar vs. gibi kağıt üretimi sonucu oluşan malzemelerde de genel olarak günlük hayatta sıkça kullandığımız kağıt ürünleridir (EC, 2001).

4.4.2. Kağıt endüstrisinde su kullanımı/tüketimi

Kağıt endüstrisi büyük miktarlarda su ve enerjiye ihtiyaç duyan bir endüstridir (Ali ve Sreekrishnan, 2001). Kağıt endüstrisinde temiz su; üretim prosesinde, soğutma suyu ve kazan besleme suyu olarak çeşitli bölümlerde yoğun olarak kullanılır. Sadece kağıt üretimi yapan bir fabrikadaki temiz su ihtiyacı olan prosesler Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Bir kağıt fabrikasında temiz su ihtiyacının bulunduğu prosesler (EC, 2001).

Şekil3.8'de belirtilen kağıt fabrikası 10,5 m^3/ton (üretim proseslerindeki işlenen/üretilen ton ürün başına) temiz su kullanmaktadır. Soğutma suyu olarak kullanılan su, yoğuşma sonrası bir su kulesi vasıtasıyla prosese geri devredilmektedir. Kağıt makinelerinde kurutma bölümünde 1 ton kağıtta yaklaşık 1,5 m^3 buharlaşma olmaktadır. Vakum pompalarından gelen geri devredilmiş su şekilde gösterilmemiştir (akış aralığı 6-8 m^3/ton olabilir). Şekilde, yalnızca normal işletme şartları altında net su akışları (giriş/çıkış) gösterilmiştir (EC, 2001).

Kağıt makineleri için yıkama suyu olarak da adlandırılan temizleme suları, sistemlerin performanslarının sürdürebilmesi için artık kalıntıların ve yağlı akımların temizlenmesinde 5-20 m^3/ton arasında kullanılmaktadır. Dolgu ve katkı maddeleri için çözücü ve seyrelme amacıyla ise 1,5-3 m^3/ton arasında su kullanımı vardır. Proses ekipmanlarının soğutulması için 3-10 m^3/ton temiz su kullanılmaktadır. Bu sular çoğunlukla geri devredildiğinden proses suyu olarak kullanılırken diğer imalat atıklarından ayrılmaktadır. Bu nedenle, bu suyun normal olarak kağıt fabrikalarının su tüketiminde yer almadığı rapor edilmiştir. Enerji santralinde kullanılan su için de aynı durum söz konusudur. Enerji santrallerinde kullanılan 2-3 m^3/ton civarında su, kağıt üretiminde su tüketimi içinde yer almamaktadır (EC, 2001). Ayrıca aşağıdaki Tablo 4.11'de kağıt hamuru üretim (sülfat, sülfit ve mekanik kağıt hamuru) ve geri kazanılmış kağıttan kağıt üretim proseslerindeki su tüketimi özetlenmiştir.

Tablo 4.11. Kağıt hamuru ve geri kazanılmış kağıt üretimi proseslerinde su tüketimleri (EC, 2001).

Üretim türü	**Üretim türüne bağlı su tüketiminin gerçekleştiği proses**	**Su tüketim miktarı (m^3/ton)**
Kraft (sülfat) hamuru prosesi	Genel olarak sülfat hamuru üretimi	15-100
Sülfit hamuru prosesi	Magnezyum bisülfit bazlı kağıt hamuru üretimi	40-100
Mekanik kağıt hamuru üretim prosesleri	Mekanik odun selülozu	5-15
	Termo mekanik selüloz	4-10
	Kimyasal termo mekanik selüloz	15-50
Geri kazanılmış kağıttan kağıt üretimi prosesleri	Kaplanmamış katlanır kutu	2-10
	Kaplanmış katlanır kutu	7-15
	Ambalaj kağıdı	1,5-10
	Gazete kağıdı	10-20
	İnce kağıtlar (peçete vs.)	5-100
	Yazı ve baskı kağıdı	7-20

Avrupa'da kağıt hamuru üretim tesislerinde 15-100 m^3/ton gibi bir aralıkta, önemli miktarlarda su tüketimi vardır. Yaklaşık 50 m^3/ton'dan daha yüksek değerler, soğutma suyu amacıyla kullanılan kısmı temsil etmektedir. Tesislerde liflerin parçalanması ve diğer proseslere taşınması için zımpara taşlarının soğutulmasında da önemli miktarda su kullanılmaktadır. Mekanik kağıt hamuru üretim tesislerinde su sistemleri genellikle yüksek sıcaklık şartlarının devamı için kapalı bir sistem içinde kullanılır. Temiz su sadece izolasyon suyu ve soğutma suyu olarak kullanılır (EC, 2001).

4.4.3. Kağıt Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Kağıt endüstrisi, alıcı su ortamlarına önemli miktarlarda ve yüksek kirlilik yüklerinde atıksu deşarjı yapmaktadırlar. Kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarında atıksu oluşturan prosesler genel olarak aşağıdaki şekilde sıralanabilir (USEPA, 2002):

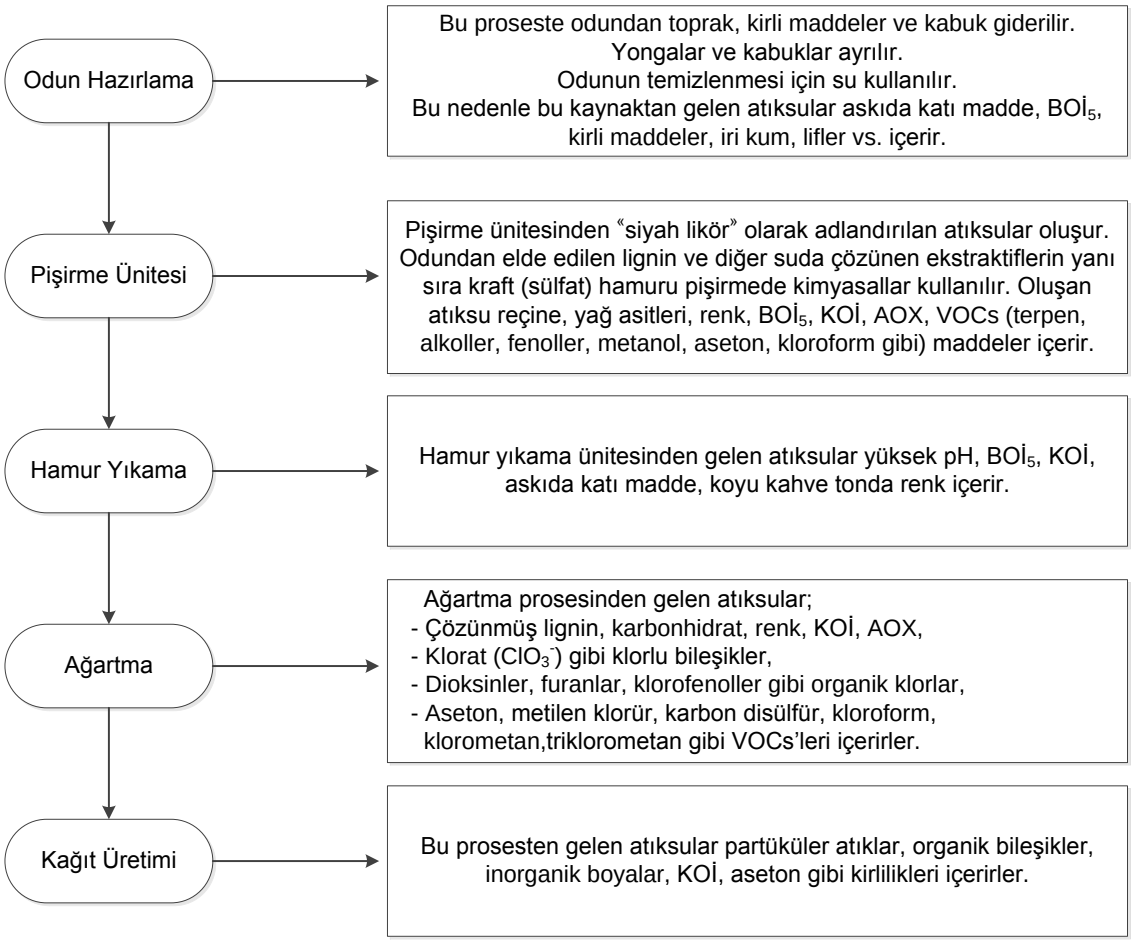
- Kabuk soyma ve yonga yıkama sırasında oluşan atıksular,
- Yonga çürütme ve likör buharlaştırmadan gelen konsantre atıksular,
- Eleklerde sulu hamurdan süzülen atıksular,
- Ağartma prosesinden gelen atıksular,
- Makine yıkama suları ve çeşitli sıvıların dökülmesiyle ortaya çıkan atıksular.

Kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarından oluşan atıksuların alıcı ortamlara deşarjında etkileri çoğu zaman oksijenin yok olması ve balık ölümleri şeklinde olmaktadır. Özellikle kağıt hamuru ağartma tesisi atıksularında, klorlu maddeler önemli rol oynamaktadır. Birçok ülke, sularda adsorplanabilir organik halojenler (AOX) cinsinden ölçülen klorlu organik madde deşarjları konusunda ciddi sınırlamalar getirmişlerdir (EC, 2001). Kağıt endüstrisinde en fazla atıksu üreten kademeler, hamur yıkama ve kağıt üretimidir. Bu üretim süreçlerinde $BOİ_5$, KOİ, toplam çözünmüş katı madde, renk, AOX, dioksinler ve furanlar, aseton, metil etil keton, kloroform ve klorlu fenolik bileşikler gibi kirleticiler oluşmaktadır (Ali ve Sreekrishnan, 2001; İnce vd., 2011). Bu kirleticilerin kaynakları aşağıdaki gibi sıralanabilir (EC, 2001):

- Kraft (sülfat) hamuru üretiminde, organik maddeler (KOİ, $BOİ_5$), asit reçineleri gibi ekstraktif bileşikler, klorlu organikler, klorat, azot, fosfor, askıda maddeler, metaller, tuzlar ve renkli maddeler,
- Odun kabukları soyma aşamasında çözünmüş organik maddeler ve toksik maddeler,
- Ağartma proseslerinde çözünmüş organik maddeler, klorlu organik maddeler, klorat, fosfor, azot ve tuzlar,
- Kağıt hamuru kurutma bölümünde çözünmüş organik maddeler,
- Kraft sürecinde pişirme için kullanılan sodyum hidroksit ve sodyum sülfat karışımından ortaya çıkan “beyaz likör”ün hazırlanması aşamasından meydana gelen çözünmüş tuzlar.

Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin çeşitli proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde; KOİ ve $BOİ_5$ cinsinden ifade edilebilen oksijen tüketen organik maddeler ve AOX cinsinden ifade edilebilen klorlu bileşikler içeren

atıksular oluşmaktadır. Odun kabuklarını soyma aşamasından ise, asit reçineleri gibi maddeler içeren atıksular oluşmakta ve bu atıksular, sucul organizmalara toksik etki yapabilmektedirler. Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde başlıca kirlilik kaynaklarından biri olan bu proseste, yüksek miktarlarda su tüketilirken nütrient, lif ve asit reçineleri, yağ asitleri gibi toksik olabilecek renkli atıksular oluşmaktadır. Renkli atıksuların deşarjı, alıcı ortamda suyun berraklığını bozmak ve ışık geçirgenliğini azaltmak gibi olumsuz etkiler yaratmaktadır. Nütrientlerin deşarjı ise, alıcı ortamda ötröfikasyona neden olmaktadır. Bu tip atıksularda düşük konsantrasyonlarda metallere de rastlanmaktadır (EC, 2001).



Şekil 4.9. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin çeşitli proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri (USEPA, 1995; Pokhrel ve Viraraghavan, 2004).

Kağıt hamurunun rengini açmak için geleneksel olarak hipoklorit, klor dioksit ve alkali çözeltiler kullanılmaktaydı. Bugün ise dünya'da büyük oranda klor-içermeyen ya da serbest klor-içermeyen ağartma prosesleri uygulanmaktadır. Bir ton yumuşak kağıt hamurunun ağartma işlemi (bleaching) sırasında atıksuya yaklaşık 50 kg lignin ve 19 kg polisakkarit çözünmüş olarak geçmektedir. Ağartma amacıyla klor kullanıldığında, klor bu organik maddeler ile reaksiyona girerek farklı

yapılarda organoklorlu bileşikleri (klorolignin) oluşturmaktadır (Kukkonen, 1992; Ali ve Sreekrishnan, 2001). Bu tür renkli ve organoklorlu bileşikleri içeren atıksular, alıcı ortamlar için tehlike arz etmektedir (Smook, 1992; İnce vd., 2011). Bazı kağıt fabrikalarında biyolojik arıtma öncesi ve sonrasında tipik atıksu değerleri Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12. Biyolojik arıtma öncesi ve sonrası kağıt fabrikalarındaki tipik atıksu deşarjları (Pichon vd., 1996; SEPA-Report, 1997; EC, 2001).

Kağıt türü	**Askıda katı madde (kg/ton)**		**KOİ (kg/ton)**		**$BOİ_5$ (kg/ton)**	
	Arıtma öncesi	**Arıtma sonrası**	**Arıtma öncesi**	**Arıtma sonrası**	**Arıtma öncesi**	**Arıtma sonrası**
Baskı ve yazı kağıtları	12-25	0,3-2	7-15	1,5-4	4-8	0,4-0,8
Mukavva kağıdı	2-8	0,3-1	5-15	1,2-3	3-7	0,3-0,6
İnce kağıt (kağıt peçete vs.)	2-30	0,3-3[(2)]	8-15	1,2-6[(2)]	5-7	0,3-2[(2)]
Özel kağıt[(1)]	20-100	0,1-6[(1)]	-	1,5-8[(1)]	-	0,3-6[(1)]

[(1)]Özel kağıtlar için bu rakam Avrupa'da bu tesislerden gelen sulardaki ortak kirlilik seviyelerini temsil eder (SEPA-Report, 1997)
[(2)]Gernan kağıt derneği bilgilerinden elde edilen ince kağıt üretimi fabrikaları için kirliliğin üst sınırı.

Ayrıca, bazı proseslerde oluşan atıksuların kirlilik yüklerine ilişkin değerlendirmeler aşağıda sunulmaktadır (EC, 2001).

- Ağaç kabuğu soyma atıksuları toksik ve yüksek KOİ değerlerine (20-60 kg/m^3) sahiptir.
- Sülfat hamuru tesislerinde, yoğuşma suyunun yaklaşık 1 m^3'ünde 10-20 kg KOİ bulunmaktadır.
- Sülfat hamuru tesisleri ile karşılaştırıldığında sülfit hamuru tesislerinde yoğuşma suyunda KOİ yükünün daha yüksek olması beklenmektedir. Sülfit hamuru fabrikalarında tipik KOİ yükü 60-70 kg KOİ/ton'dur. Genel olarak ise; KOİ yükü, 80-200 kg KOİ/ton arasında değişmektedir.
- Sülfit hamuru fabrikalarında, buharlaşma tesisinden gelen yoğuşma suyunda ortalama olarak 30-35 kg KOİ/ton, ağartma tesisinden 35-40 kg KOİ/ton, yıkama kayıpları durulama suları, sızdırmazlık suları ve etrafa dökülen sulardan 5-10 kg KOİ/ton kirlilik gelmektedir.
- Kağıt üretiminde, genellikle nişasta ve nişastanın bozunma ürünleri organik kirliliğe önemli miktarda katkı sağlar. Fakat bu maddeler biyolojik olarak ayrışabilirdir. Ayrıca kullanılan kimyasalların organik kirliliğe önemli katkısı vardır.

- Atıksularda bulunan AOX'a ağartma prosesinden kaynaklanan klorlu organik bileşiklerin katkısı son yıllarda azalma göstermektedir. Bununla birlikte; kağıt üretiminde kullanılan bazı katkı maddeleri (epiklorhidrin gibi yaş mukavemet verici maddeler vb.) AOX'ların kaynaklarını oluşturmaktadır.

4.4.4. Kağıt Endüstrisi Atıksularında Renk ve Arıtılması

Kağıt hamuru ve kağıt üretimi yapan fabrikalar, her 1 ton kağıt üretimi için yaklaşık 220-380 m^3 yüksek renk içeriğine sahip atıksu oluşturmaktadır (Eriksson ve Kohler, 1985; Chuphal vd., 2005; Garg ve Tripathi, 2011). Bu atıksularda renk, çoğunlukla reçineli bileşikler ve fenolün yanı sıra lignin ya da lignin bileşikleri şeklinde bulunurlar. Lignin, kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarında rengin başlıca nedenini oluşturur. Lignin odunsu bitkilerin temel bileşenidir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kompleks bir sınıfı olup, yapısı çok çeşitlidir. Lignin şekilsiz bir polimer olup selüloz liflerini bir arada tutmak için bağlayıcı bir özellik gösterir. Selüloz ve hemiselüloz gibi, lignin de karbon, oksijen ve hidrojenden oluşur. Bu maddeleri içeren atıksular deşarj edildiğinde sucul yaşama ve insan sağlığına zararlı olabilmektedir. (Chakradhar ve Shrivastava, 2004).Bu atıksular koyu renklidir (Goring, 1971; Sankaran ve Vand Lundwig, 1971; Sundman vd., 1981; Crooks ve Sikes, 1990; Reeve, 1991; Ali ve Sreekrishnan, 2001). Kimyasal yolla (sülfit ya da sülfat prosesi) kağıt hamuru üretim prosesinde, ligninin %90-95'i çözünüp atıksuya geçmekte; ve biyolojik arıtmada kısmen parçalanmaktadır. Parçalanamayan ya da arıtılamayan lignin fraksiyonları ise arıtılmış çıkış suyuna kahve tonda bir renk vermektedir. Ayrıca kabuk soyma işleminde de reçine asitleri, yağ asitleri gibi organik bileşikler ve son derece renkli bileşikler atıksuya karışmaktadır. Kağıda belli bir renk vermek veya kağıdın parlaklığını ayarlamak için genellikle "kağıt boyama" prosesinde boyalar kullanılır. Burada azo bileşikleri ve dörtlü amonyum bileşikleri kullanılabilmektedir. Bu tip maddelerin biyolojik arıtma sistemlerinde giderimi zordur. Ağır metal veya toksik maddeler içerebilirler. Boya maddeleri, boyanabilir lifli malzemeye ve pigmentlerin farklı kağıt türlerindeki kullanım amacına bağlı olarak temel boyalar (katyonik boyalar), direkt boyalar, asit boyalar kullanılırlar. Buna ek olarak kullanılan sabitleyici maddeler ve diğer katkı maddeleri boyanın sabitlenmesi ve daha iyi boyama sonuçları elde etmek için kullanılmaktadırlar. Pigment olarak; ya inorganik pigmentler ya da organik pigmentler (azo ve ftalosiyanin tipleri) ve siyah karbon, kağıt boyama için kullanılmaktadır (EC, 2001). Kağıt endüstrisi proseslerinden kaynaklanan atıksuların renk düzeyleri Tablo 4.13'de özetlenmiştir. Bu tip atıksuların renk dışındaki diğer kirlilik yükleri farklı arıtma uygulamalarıyla azaltılabilmesine rağmen renk giderimi oldukça zordur.

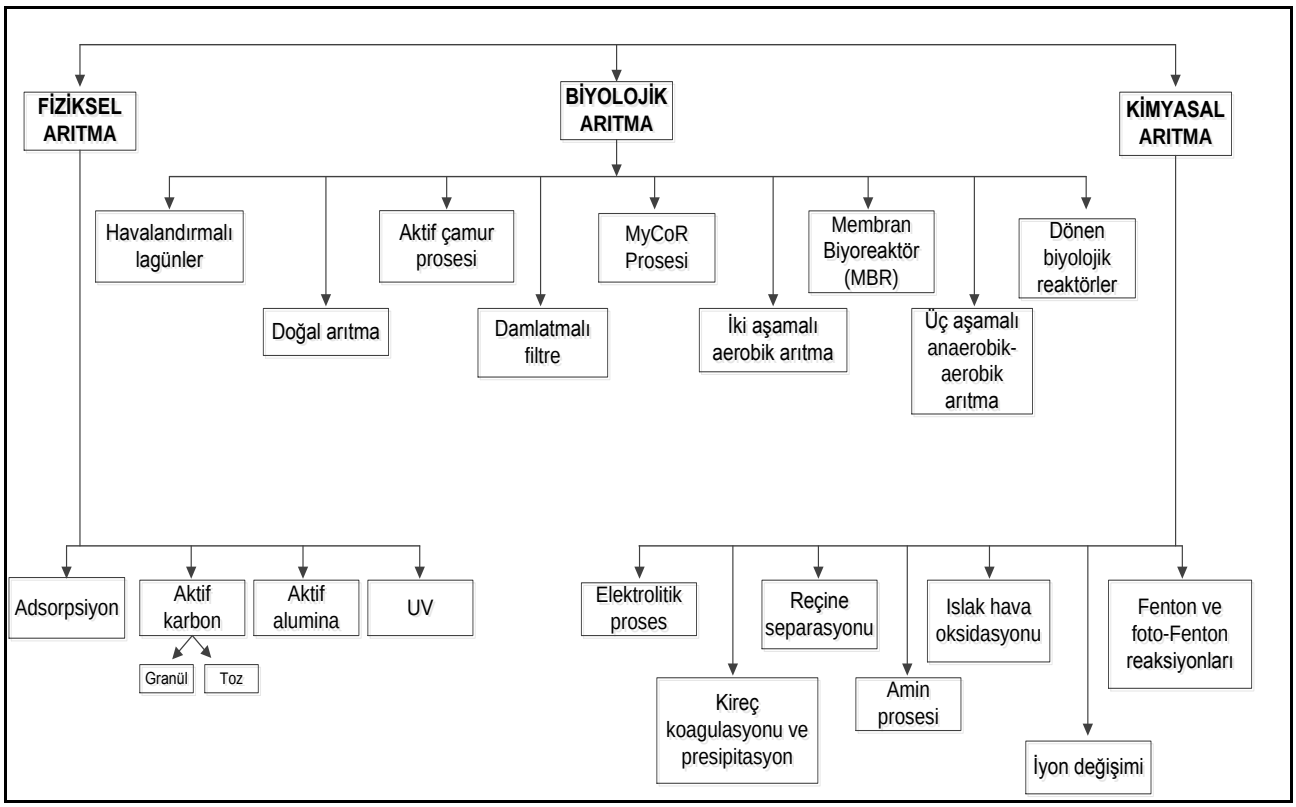
Tablo 4.13. Kağıt endüstrisi proseslerinden kaynaklanan atıksuların renk düzeyleri ve renk veren maddeler (CPPRI, 2001).

Atıksu kaynağı	**Renk (Pt-Co)[a]**	**Renk veren maddeler**
Ağartma prosesi çıkış suyu (kimyasal hamur)	2800	Klorolignin
İşlenmiş çıkış suyu (kimyasal hamur)	3000	Parçalanmış lignin ürünleri
Mekanik hamur çıkış suyu (okaliptüs)	14000	Polifenoller ve taninler
Mekanik hamur çıkış suyu (akasya)	8500	Polifenoller ve taninler
Mekanik hamur çıkış suyu (bagas)	900	Polifenoller ve taninler
Tarıma dayalı üretimin çıkış suyu	14800	Lignin ve parçalanmış ürünleri

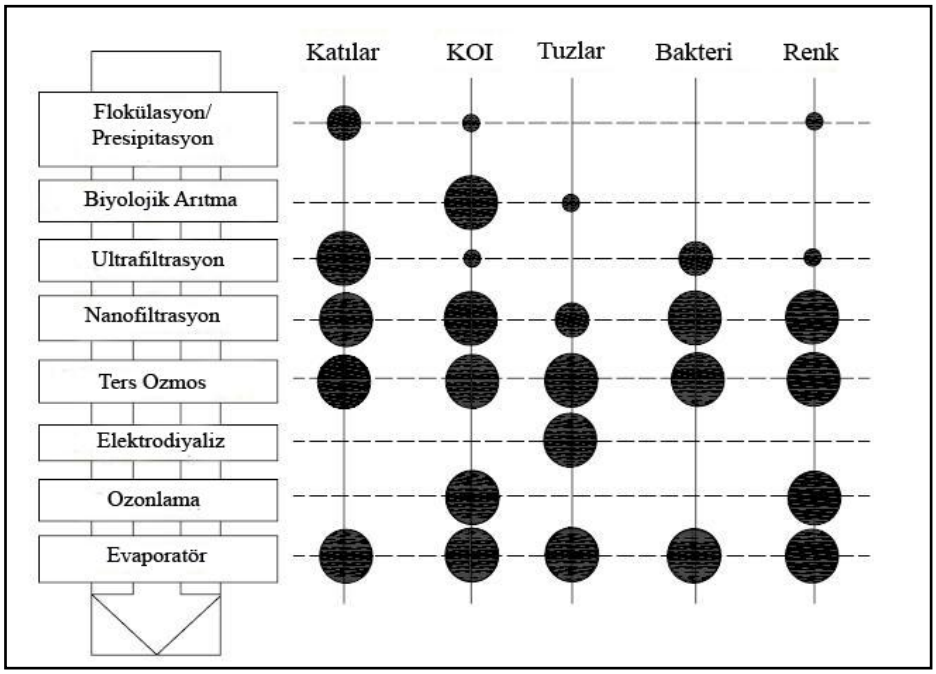
[a] Ortalama değerler verilmiştir.

Kağıt endüstrisi atıksularından renk giderimi için birçok farklı arıtma teknolojisi denenmiştir. Lignin bileşiklerinin yakılması (Harila ve Kivilinna, 1999; Garg ve Tripathi, 2011), titanyum dioksit oksidasyonu (Chang vd., 2004; Yeber vd., 2007; Garg ve Tripathi, 2011), Fenton ve foto-Fenton oksidasyonları (Perez vd., 2002; Kazmi ve Thul, 2007; Zahrim vd., 2007) ve ligninin kimyasal koagülasyonu (Ganjidoust vd., 1997; Garg ve Tripathi, 2011) gibi arıtma süreçlerinin kağıt endüstrisi atıksularındaki rengin azaltılmasında etkili oldukları rapor edilmiştir.

Kağıt endüstrisi atıksuları için genel anlamda uygulanabilecek fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtma ve renk giderim prosesleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu atıksularının arıtımında uygulanabilecek başlıca fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma teknolojilerinin etkinlikleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Kağıt endüstrisi atıksuları için arıtma alternatifleri (Garg ve Tripathi, 2011).



Şekil 4.11. Kağıt endüstrisi atıksularından partiküler katı madde, tuz, renk, organik madde ve mikrobiyal giderim teknolojileri (dairelerin büyüklüğü arıtma teknolojisinin etkinliği ile ilişkilidir) (RAC/CP, Pollution Prevention in the Paper Sector, 2005).

Ultrafiltrasyon, koagülasyon, hızlı kum filtrasyonu, aktif karbon adsorpsiyonu ve polimerik adsorbanlar gibi giderim prosesleri bazı işletim problemlerinden ve yüksek maliyetlerinden dolayı sınırlı kalmıştır (Royer vd., 1991; Garg ve Tripathi, 2011). Bunun yanında kağıt endüstrilerinde uygulanan havalandırmalı lagünler ve aktif çamur prosesi gibi konvansiyonel biyolojik metotlar, genelde %85-90 $BOİ_5$ giderimi sağlamalarına rağmen, renk gideriminde çok etkili değildirler (Saunamaki, 1989; Garg ve Tripathi, 2011). Kağıt endüstrisi atıksularında test edilen fiziko-kimyasal prosesler ile elde edilen renk giderimleri Tablo 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.14. Kağıt endüstrisi atıksularından renk giderimi için uygulanan fiziko-kimyasal prosesler ve renk giderim verimleri (İnce vd., 2011).

Arıtma Prosesi		**Renk Giderim Verimi (%)**
Koagülasyon	Polielektrolit	83
	Kitosan	90
	PE/PEI	80
	Alum	80
Adsorpsiyon	Odun kömürü (doz: 0,4 g/L, pH: 2)	98
	Kömür külü (doz: 12 g/L, pH: 2)	99
	Fuller toprağı (doz: 4 g/L, pH: 2)	99
	Aktif kömür (doz: 15 g/L)	>90
Oksidasyon	Ozon+Fenton	>99
	Fotokataliz+Ozon	100[a] ve 65[b]
Membran filtrasyonu	Ultrafiltrasyon	93-98
	Nanofiltrasyon	>99
	Çözünmüş hava+UF	90
	Mikrofiltrasyon+UF	88

[a] Renk değeri 250 Pt-Co olan ham atıksu ile yapılan çalışma.
[b] Renk değeri 7030 Pt-Co olan ham atıksu ile yapılan çalışma.

Pokhrel ve Viraraghavan (2004) çalışmalarında, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde oluşan atıksuların arıtılabilirliğini ve kullanılan arıtma sistemlerinin verimlerini incelemişler ve aşağıda verilen sonuçlara ulaşmışlardır.

- Hem aerobik hem de anaerobik arıtma sistemleri, kağıt endüstrisinde oluşan her türlü atıksuyun arıtılmasında elverişli uygulamalardır. Sülfat hamuru ağartma atıksularının, toksik bileşenler içermeleri nedeniyle anaerobik olarak arıtılabilirliği daha azdır.
- Renk giderimi; kimyasal oksidasyon, ozonlama, koagülasyon, biyolojik (mantarlar kullanarak) arıtma yöntemleriyle etkili bir şekilde gerçekleştirilebilir.
- Klorlu fenolik bileşikler ve AOX; adsorpsiyon, ozonlama ve membran filtrasyonu ile giderilebilir.

- İki veya daha fazla fizikokimyasal prosesin birleşimi ile yüksek miktarda toksik madde giderimi gerçekleştirilebilir.
- AOX ve klorlu fenolik bileşiklerin giderilmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

4.4.5. Kağıt endüstrisinden kaynaklanan diğer atıklar

Kağıt hamuru ve kağıt üretimi tesislerinde atıksu oluşumunun yanı sıra çeşitli çevresel kirliliklerle de karşılaşılmaktadır. Özellikle oluşan büyük miktarlardaki katı atıklar, makinelerden kaynaklanan gürültü ve kirletici hava emisyonları da başlıca kirlilik nedenleri olarak görülmektedir. Tüm kağıt üretim tesislerinde genel olarak oluşan katı atıklar, hava emisyonları ve gürültü kaynakları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

Katı Atıklar:Kazan külleri ve cüruflar, tortu, kireç çamuru, kum ve taşlar, yeşil likör çamuru, ahşap atıklar, ağaç kabukları, karışık temizlik malzemeleri ve ev tipi atıklar, küçük miktarlarda tehlikeli atıklar, asit çökeltmeden çıkan çamur, ızgaralardan arta kalan artıklar başlıca oluşan katı atıklar olarak sıralanabilir. Ayrıca kimyasal atıksu arıtma çamuru, buharla elektrik üretiminden gelen küller, elyaf, dolgu kaplama maddeleri de oluşan katı atıklar kapsamında sıralanabilir (EC, 2001).

Hava emisyonları: NO_X, SO_2, CO, CO_2, tozlar, kötü kokulu indirgenmiş sülfür bileşikleri, dimetil sülfür, hidrojen sülfür, metil merkaptan, VOCs, klorlu bileşikler, gözle görülebilir duman başlıca oluşan hava emisyonlardır (EC, 2001).

Gürültü:Kağıt fabrikalarında gürültü sorunu genellikle bölgesel olmaktadır fakat çalışma ortamı ve etrafa verilen rahatsızlıklardan dolayı gürültü önemli sorunlar oluşturabilmektedir. Başlıca gürültü kaynakları kağıt ve karton makineleridir. Özellikle elek kısmı, baskı bölümü, kurutma, kaplama, bobin sarma ve havalandırma bölümlerinde gürültü oluşmaktadır. Makinelerin yanı sıra vakum pompaları ve diskler de gürültü kaynağı olabilmektedir (EC, 2001).

REFERANSLAR

Ali M., Sreekrishnan T.R. (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research, 5,* 175-196.

Central Pulp & Paper Research Institute (CPPRI), (2001). Final report on feasibility studies on color removal from mechanical pulping effluents.

Chakradhar B., Shrivastava S. (2004). Colour removal of pulp and paper effluents. *Indian Journal of Chemical Technology,* 11, 617-621.

Chang C.N., Ma Y.S., Fang G.C., Chao A.C., Tsai M.C., Sung H.F. (2004). Decolourization of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO_2 process. *Chemosphere,* 56, 1011-1017.

Chuphal Y., Kumar V., Thakur I.S. (2005). Biodegradation and decolorization of pulp and paper mill effluent by anaerobic and aerobic microorganisms in a sequential bioreactor. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 21, 1439-1445.

Crooks R., Sikes J. (1990). Environmental effects of bleached kraft mill effluents. *Appita*, 43, 67-76.

EC. (2001). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, *European Commission*, December.

Eriksson K.E., Kohler K.C. (1985). Microbial degradation of chlorolignins. *Environmental Science and Technology*, 19, 1086-1089.

Ganjidoust H., Tatsumi K., Yamagishi T., Gholian R.N. (1997). Effect of synthetic and natural coagulant on lignin removal from pulp and paper wastewater. *Water Science and Technology*, 35, 291-296.

Garg S.K., Tripathi M. (2011). Strategies for decolorization and detoxification of pulp and paper mill effluent. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 212, 113-136.

Goring D.A.I. (1971). Polymer properties of lignin and lignin derivatives. *John Wiley & Sons., Inc.*, New York, pp: 698-768.

Harila P., Kivilinna V.A. (1999). Biosludge incineration in a recovery boiler. *Water Science and Technology*, 40, 195-200.

İnce B.K., Cetecioglu Z., İnce O. (2011). Pollution prevention in the pulp and paper industries.*Environmental Management in Practice*, Dr. Elzbieta Broniewicz (Ed.), ISBN: 978-953-307-358-3.

Kazmi A.A., Thul R. (2007). Colour and COD removal from pulp and paper mill effluent by q Fenton's oxidation. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 49, 189-194.

Kukkonen J. (1992). Effects of lignin and chlorolignin in pulp mill effluents on the binding and bioavailability of hydrophobic organic pollutants. *Water Research*, 26(11), 1523-1532.

Perez M., Torrades F., Gracia-Hortal J.A., Domenech X., Peral J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis*, 36, 63-74.

Pichon M., Muratore E., Guillet F., on behalf of ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). (1996). Énergie et environnement dans l'industrie papetière. Centre technique du papier, ISBN 2 906579 05 X, 168.

Pokhrel D., Viraraghavan T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. *Science of The Total Environment*, 333, 37-58.

Reeve D. (1991). Organochloride in bleached kraft pulp. *Tappi Journal*, 74, 123-126.

Regional Activity Centre for Cleaner Production (RAC/CP), (2005). Pollution Prevention in the Paper Sector.

Royer G., Yerushalmi L., Rouleau D., Desrochers M. (1991). Continuous decolorization of bleached kraft effluents by *Coriolus versicolor* in the form of pellets. *Journal of Industrial Microbiology*, 7, 269-278.

Sankaran K., Vand Lundwig C.H. (1971). Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, pp: 1-18.

Saunamaki R. (1989). Biological wastewater treatment in the finish pulp and paper industry. *Paper Timber*, 2, 158-164.

SEPA-Report 4713-2, (1997). Aspects on Energy and Environment Costs in Connection with Production of Kraft Pulp, Recycled Fibre and TMP. Jaakko Pöyry Consulting AB.

Smook G.A. (1992). *Handbook for pulp & paper technologists*. Second edition. Vancouver:Angus Wilde Publications.

Sundman G., Kirk T.K., Chang H.M. (1981). Fungal decolorization of kraft bleach plant effluents. *Tappi Journal*, 64, 145-148.

US EPA. (1995). EPA office of compliance sector notebook project: *profile of pulp and paper industry*. Washington, DC, USA.

US EPA (2002). EPA office of compliance sector notebook project: *Profile of the pulp and paper industry*. 2nd ed., Washington, DC, USA.

Yeber M.C., Onate K.P., Vidal G. (2007). Decolorization of kraft bleaching effluent by advanced oxidation processes using copper (II) as electron acceptor. *Environmental Science and Technology*, 41(7), 2510-2514.

Zahrim A.Y., Gilbert M.L., Janaun J. (2007). Treatment of pulp and paper mill effluent using photo-Fenton's process. *Journal of Applied Science*, 7, 2164-2167.

4.5. DİĞER ENDÜSTRİLER

4.5.1. Kimya ve Petrokimya Endüstrisi Genel Tanıtımı

Kimya ve petrokimya endüstrisi, dünya ve Türkiye ekonomisi içerisinde çok önemli bir yere sahiptir. Petrokimya sanayi; petrol rafineri ürünleri ve doğal gazdan başlayarak tarım ilaçları, sentetik gübreler, veteriner ilaçları, sentetik elyaflar, sabun, deterjan, temizleyiciler, plastik hammaddeleri, beşeri ilaç sanayi, kozmetik sanayi, boya, yardımcı maddeler, deri, tekstil, inşaat (boru, levha, kapı, pencere vb.), yapıştırıcı, derz, dolgu maddeleri, izolasyon malzemeleri, fotoğraf malzemeleri, barut ve patlayıcılar gibi birçok sektöre girdi sağlayan bir sanayi dalıdır (Sanayi Genel Müd., 2012).

Petrokimya endüstrisi, nafta, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), gaz yağı gibi petrol ürünleri veya petrol gaza dayalı temel girdileri kullanarak plastik, lastik, elyaf hammaddeleri ve diğer organik ara malları üreten, geniş bir üretim yelpazesine sahip, büyük ölçekli, sermaye ve teknoloji yoğun bir sektördür. Günümüzde petrol ve/veya doğal gaz çıkışlı kimyasalların, yani petrokimyasalların kimya sanayi içinde önemli bir yeri vardır.

Petrokimya endüstrisi, petrol ürünlerinin daha değerli ürünlere dönüştürülmesini sağlamaktadır ve katma değeri yüksek ürün yelpazesine sahiptir. Sağlık, hijyen, barınma ve gıda gibi temel insani ihtiyaçlarımızın karşılanmasında önemli rol oynayan bir alan olan petrol sanayi, aynı zamanda yüksek teknoloji, ulaşım ve eğlence sektörleri gibi kritik alanlarda da uygulama alanı bulmuştur.

Petrokimya Sanayi beş gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

1. Temel ve Ara Petrokimyasal Maddeler; Etilen-Propilen, Akrilonitril, Butadien, Saf Teretalik Asit, Aromatikler, Kaprolaktam, Benzen, Dodesil Benzen, Toluen, Lineer Alkil Benzen, Ksilen (Orto-ParaKsilen), Etilen Oksit, Metanol, Etilen Glikol, Vinil Klorür Monomer, Ftalik Anhidrit, Stiren,

2. Sentetik Kauçuklar ve Karbon Siyahı,

3. Termoplastikler; Alçak Yoğunluk Polietilen, Yüksek Yoğunluk Polietilen, Polivinil Klorür, Polistiren, Akrilonitril Bütadien Stiren,

4. Termosetting Reçineler ve Plastikler,

5. Plastik Yardımcı Maddeler.

Petrokimya endüstrisinde üretilen ürünler; etilen, polivinilklorür (PVC), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), polipropilen (PP), akrilonitril (ACN), saf tereftalik

asit (PTA), monoetilen glikol (MEG), ftalik anhidrit (PA), dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG), benzen, paraksilen (P-X), C5 karışımı, C4, aromatik yağ, ham benzin, Sudkostik, Hidrojen, Masterbatch ve plastik mamulleridir. Etilen; polietilen, etilen glikol, vinilklorür, stiren, polistiren, poliester reçineleri vb. üretiminin yanı sıra, soğutucu olarak, kaynak ve metal kesme işlemlerinde, meyvelerin sarartılmasında kullanılmaktadır (Sanayi Genel Müd., 2012). Petrokimya hammaddeleri ve son ürünleri Tablo 4.15'te görülmektedir.

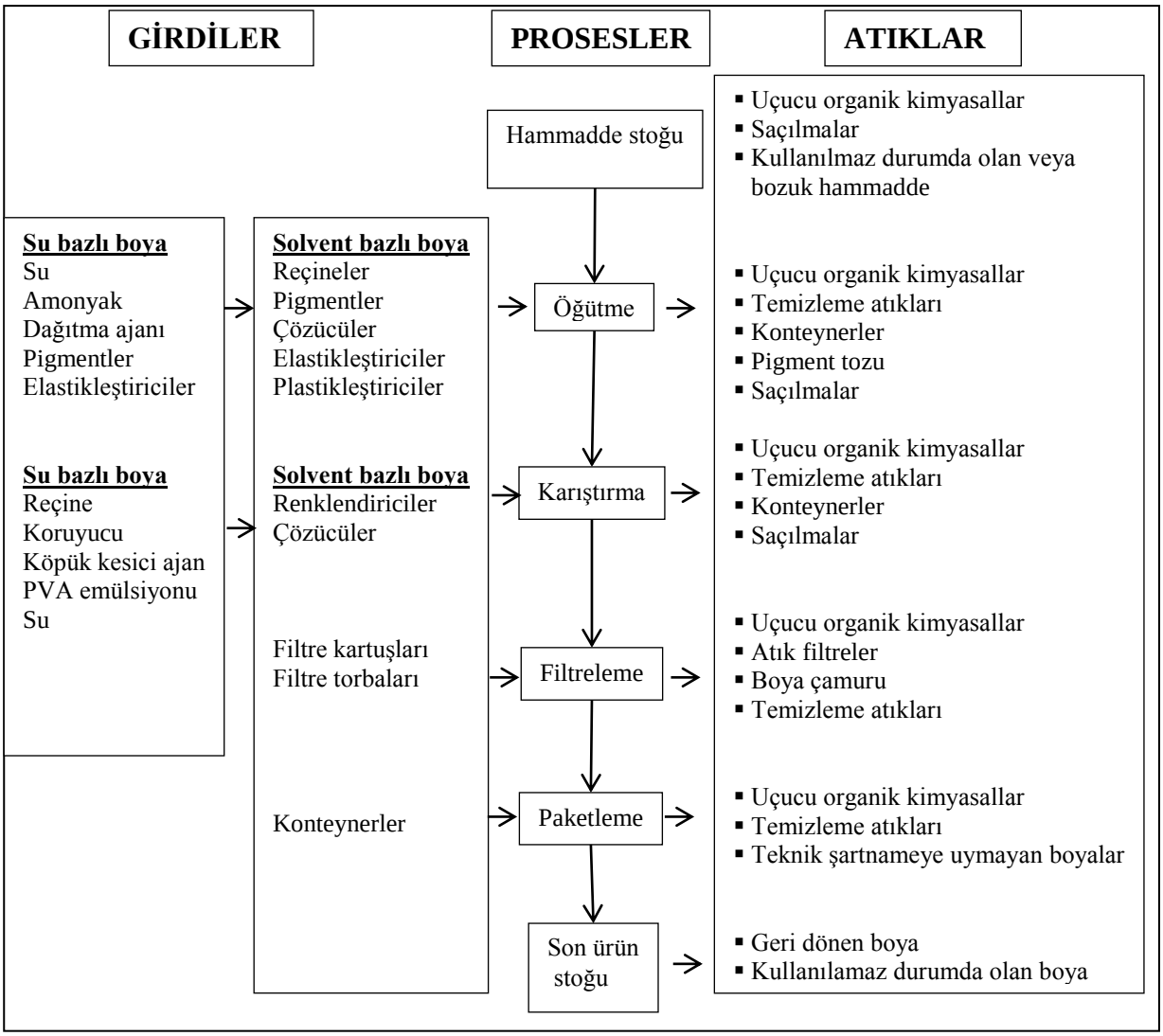
Tablo 4.15. Petrokimya hammaddeleri ve son ürünleri (Petkim, 2011)

Hammaddeler	**İlk ve Ara Ürünler**	**Son Ürünler**	**Tüketici Sektörler**
Nafta LPG Amonyak Tuz	Etilen Propilen C_4 Py-Gas(pyrolysis gasoline) Arom, Yağ Benzen Paraksilen Ortoksilen Toluen C_5 Klor Kostik Vinil klorür monomer	PVC AYPE AYPE-T YYPE PP PA PTA ACN MEG DEG Masterbatch	Plastikler Elyaflar Kauçuklar Boyalar Sentetik reçine Deterjanlar Solventler İlaç ve Kozmetik

Boya endüstrisi: Cilalar (çözücü madde içeren), su bazlı cilalar, toz cilalar, boyalar, yağlı boyalar, baskı boyaları ve vernikleri üretir. Çözücü madde olarak; su bazlı cilalardaki su veya aromatik hidrokarbonlar gibi organik çözücüler, alkoller, ketonlar, esterler, glikoller, glikol eterler ve sitrollerdir. Ayrıca, baskı boyalarında keten yağları, soya yağları veya kolza yağı ile mineral yağlardır (Denz, 2009). Boya endüstrisinin sahip olduğu tipik üretim prosesi ve bu endüstrideki tipi atık oluşumu şeması Şekil 4.12'de verilmiştir.

Lastik endüstrisi: Ana hammaddelerini kauçuğun, karbon siyahının (hidrokarbonların) oluşturduğu her türlü araç tekerleği lastiği ve lastik eşyaların üretiminin yapıldığı bir kimya sanayi tesisidir. Kauçuk endüstrisinde ise katkı maddesi olarak kullanılan karbon siyahı otomobil lastiği, makine parçaları, kablo, taşıyıcı bantlar, hortum, topuk ve taban lastiği yapımında; boya maddesi olarak kullanılan karbon siyahı ise renk verici olarak siyahlığı sağlamak amacıyla vernik, plastikler, matbaa mürekkebi, boya, siyah kağıt, kaplamalar, litografik ve klişe mürekkepleri, daktilo şeridi ve karbon kağıdı yapımında kullanılmaktadır. Plastik madde olarak lastik, kaplanabilir, yapıştırılabilir,

parçalanabilir, kalıplanabilir, yumuşatılabilir, sarılabilir, kumaş, plastik veya metal üzerine kaplanabilir. Plastikler tüm dünyada demir, tahta ve cam yerine alternatif malzeme olarak kullanılmaktadır. Ambalaj, inşaat, tekstil, otomotiv, elektrik, elektronik, beyaz ve kahverengi eşya gibi sektörlere girdi sağlamaktadır (DPT, 2001).



Şekil 4.12. Boya endüstrisi tipik üretim prosesi ve atık oluşumu (Camcıoğlu, 2010)

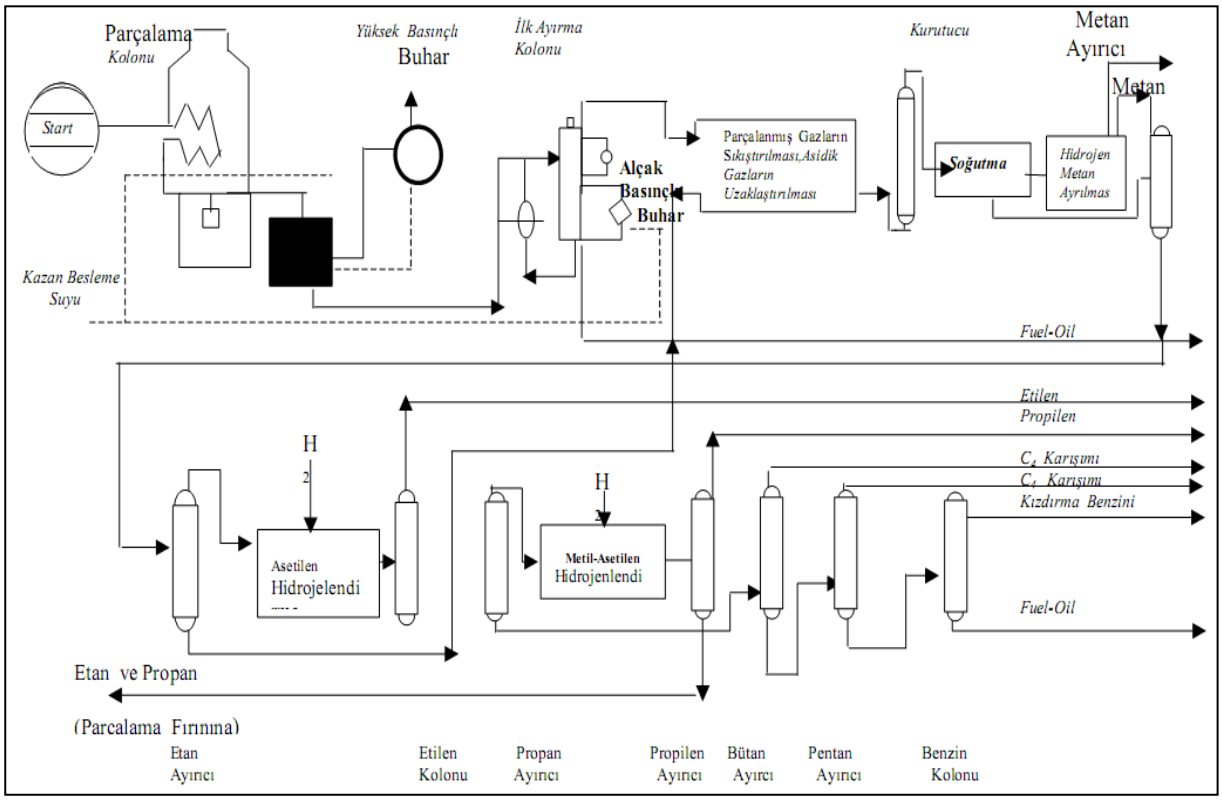
Gübre endüstrisi: Kimya sanayinin tarımda bitkiler için gerekli fosfor, azot, potasyum ve diğer bitki besin maddelerini basit veya bileşik olarak üreten endüstri koludur. Gübre endüstrisinde ürünler; azotlu gübreler, fosfatlı gübreler, potaslı gübreler, karışık gübreler ve bileşik gübreler olmak üzere beş gruba ayrılmaktadır (Çevre ve Orman Bak., 2004).

İlaç endüstrisi: İnsan ve hayvanları tedavi edecek ilaçları üretmektedir. İlaç endüstrisinde çok farklı hammaddeler kullanılmaktadır. İlaçlar, bu hammaddelerin kesikli, sürekli ve yarı kesikli proseslerden geçirilmesiyle üretilmektedir. İlaç endüstrisinde en yaygın kullanılan prosesler kesikli

proseslerdir ve endüstri; fermentasyon, biyolojik ve doğal ekstraksiyon, kimyasal sentez, formülasyon, ilaç araştırmaları olmak üzere beş kategoriye ayrılmaktadır. Bu sınıflandırmada oluşan atıksuların arıtılabilirlik faktörleri, hammadde, proses, ürün ve atıksu özellikleri dikkate alınmıştır. İlaç endüstrisi, arıtımında sorunların yoğun olarak görüldüğü endüstrilerden biridir. Bu sorunlar ilaç üretimindeki ürünlerin ve kullanılan proseslerin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır (DPT, 2007).

4.5.2. Kimya ve Petrokimya Endüstrisinde Kullanılan Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Etilen ve propilen üretiminde kullanılan en yaygın üretim, hidrokarbonların (doğalgaz ve sıvı petrol fraksiyonları) su buharı eşliğinde yüksek sıcaklıkta ısıl parçalanması (thermal cracking) prosesidir. Isısal parçalanma yönteminin temel amacı, doğada doymuş halde bulunan ve reaksiyona girme eğilimi son derece küçük olan parafinik hidrokarbonların petrokimya endüstrisinin temel girdileri olan etilen, propilen, bütadien ve bunun gibi reaksiyon kabiliyeti yüksek olefinlere dönüştürülmesidir. Etilen propilen parçalama prosesine ait tipik akım şeması Şekil 4.13'te görülmektedir.



Şekil 4.13. Etilen propilen parçalama prosesine ait tipik akım şeması (Çevre ve Orman Bak., 2004).

Endüstriyel değeri olan metan, etan, etilen, propan, propilen, bütan ve bütenler, neon, kripton, helyum, azot oksitleri, kükürt oksitleri, hidrojen sülfür, karbonmonoksit ve sayılamayacak kadar olan diğerleri sınai gaz adı altında işleme girmektedirler.

4.5.3. Kimya ve Petrokimya Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Kimya ve petrokimya endüstrisi çevreyi kirleten en önemli sanayi dallarını içermektedir. Kullanılan ham maddelerin ve ürünlerinin taşınması ve depolanması, üretimden kaynaklanan katı atık ve atık sular ve hava emisyonları çevreye zarar veren etkenlerdir. Petrokimya endüstrisi atıksularında yer alan genel kirlilik parametreleri Tablo 4.16'da, alıcı ortama verilen atık türleri ise Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.16. Petrokimya atıksuları kirlilik parametreleri (Khorassani vd., 2000)

Fizikokimyasal parametreler	**Organikler**	**İnorganikler**
- Sıcaklık,pH,çözünmüş oksijen, iletkenlik - BOİ - KOİ, TOK - Askıda katılar - Toplam azot, amonyum - Toplam sertlik, alkalinite - Toplam hidrokarbonlar - Toplam fenoller	- Uçucu organik karbon - Polar ve nonpolar hidrokarbonlar - Alken ve aldehitler - Aromatik hidrokarbonlar, BTX - PAH - Glikol, glikoeter - Fenoller - Organik asitler - Karbonil bileşikleri - Aminler - Organometalik bileşikler - Boyarmaddeler	Metaller ve metal olmayanlar - Na, Ca, Mg, Al, P, Cu, Fe, Zn, Hg, Pb, Cr, Ti, Ni İnorganik anyonlar - Halitler - Nitrit, nitrat - Sülfür - Karbonat ve bikarbonat - Boyarmaddeler

Tablo 4.17. Petrokimya tesisleri faaliyeti sonucu alıcı ortama verilen atık türleri

Proses	Kaynak	Kirletici parametre
Alkilasyon - Etil benzen		Hidroklorik asit, soda, fuel-oil
Amonyak üretimi	Demineralizasyon, rejenerasyon, proses kondensatı fırın çıkışı	Karbonmonoksit, karbondioksit
Aromatik geri kazanma	Ekstrakt suyu, solvent saflaştırma	Aromatik hidrokarbonlar, solventler, kükürtdioksit, dietilen glikol
Katalitik reformina	Kondansat	Kataliz, aromatik hidrokarbonlar, hidrojen sülfit, amonyak, merkap
Desülfirizasyon ekstraksiyon ve saflaştırma - İzobütilen - Bütilen - Stiren - Bütadien	Asit ve kostik atıkları Solvent ve kostik yıkama	Sülfirik asit, C_4 hidrokarbonları, kostik soda, aseton, yağlar, C_4 hidrokarbonları Kostik asit, sülfürik asit Ağır zift C4 hidrokarbonlar, aldehitler
Hidrokarboksilasyon	Solvent	Çözünür hidrokarbonlar, aldehitler
Nitrasyon - Parafinler - Aromatikler		Aldehitler, ketonlar Asitler, alkoller, olefein Karbondioksit, sülfürik asit, nitrik asit, aromatikler
Oksidasyon - Etilen oksit ve glikol üretimi - Aromatik oksidasyonunda asitler ve anhidritler - Aromatik oksidasyonunda fenol ve aseton - Karbon siyahı üretimi	Prosesler Soğutma	Kalsiyum klorür, etilen Aseton, formaldehit, asetaldehit, metanol, organik asitler, alkoller Formik asit, hidrokarbon Karbon siyahı, çözünmemiş katılar

Polimerizasyon Polietilen polimerizasyon Alkilasyon Olefinler Sulfolasyon Aromatiklerin sulfolasyonu Olefein üretimi için temel parçalanma	Katalizler, Kostik yıkama Fırın atıkları ve kostik muamele	Krom, nikel, kobalt, molibden Asit katalizler (fosforlu asit), aliminyum klorür, alkoller, polimerize alkoller, polimerize hidrokarbonlar, sodyum sülfat, eter Harcanan kostik Asitler, hidrojen sülfit, merkaptanlar, polimerizasyon ürünleri, fenolik bileşikler, ağır yağ ve katran

Gübre Sanayi Atıkları: Gübre fabrikalarında başlıca atık su kaynakları; kirlenmiş sular, kristal yıkama suları, proses kondensatı, kaçak ve sızmalar, yaygın kaynaklar ile su arıtma tesisi atık suları, kazan kondensat suları, temassız soğutma atık suları ve kompresör atıksularıdır. Kirli sular, tesislerde gaz veya sıvı herhangi bir akımla teması olan sulardan ve satüratör-kristalizatör ünitesine bağlı barometrik kondansatörden kaynaklanmaktadır. Kristal yıkama suları kristalleri saflaştırmak için yapılan yıkama işleminden kaynaklanır.

Fosfat kayasından fosforik asit üretimi sonucunda katı atık olarak kadmiyum içeren jips (kalsiyum sülfat) atılmaktadır. Bu metot, fosfat kayasının kuvvetli asitle çözülmesi esasına dayanır. Bu amaç için genellikle sülfürik, hidroklorik veya nitrik asit kullanılmaktadır. Gübre sanayinden atılan kadmiyum miktarının önemli bir kısmı ürünün yani gübrenin içinde bulunmaktadır. Kadmiyum atıklarının %56'sı gübre sanayi atıklarından, bu miktarın % 48'i ise fosfat üretiminden kaynaklanmaktadır.

Kauçuk Sanayi Atıkları: Kauçuk sanayinde genelde proses suyu kullanılmaktadır. Su daha ziyade makinelerde soğutma ortamı olarak kullanılmakta, çoğunlukla da sürekli devrettirilerek atılmamaktadır. Soğutma suyunu atan veya kısmen atan işletmelerde bulunan makine yağlarından dolayı bir kirlilik söz konusu olmaktadır. Metal-kauçuk birleşimi üreten fabrikalarda metal parçaların temizlenmesinde ve hazırlanmasında kullanılan solvent ve/veya asitlerin yine kauçuk esaslı yapıştırıcıların imalatında kullanılan asitlerin doğrudan kanalizasyona deşarjı su kirliliğine sebep olmaktadır.

Karbon siyahı fabrikasının ön çökeltme işlevinde kullandığı öncelikle kaçan yağları tuttuğu bir havuz, daha sonra karbon siyahı ile kirlenen suların çevreyi kirletmesine engel olmak için bütün fabrika sularının toplandığı 3 adet dekantasyon havuzu vardır. Fabrikanın muhtelif yerlerinden kirli sular bu havuzlarda dinlendirilerek karbon siyahı dibe çöktürülmekte; içindeki karbon siyahı

çöktürülen su ise genel atık giderme sistemine verilmekte ve burada işleme tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerde asit veya kostikle nötralizasyon yapılmakta, flok teşekkülü için polielektrolit ve alüminyum sülfat ilave edilmektedir. Oluşan çamur, fırında yakılmakta, flokülasyon işleminden sonra atık su biyolojik arıtmaya tabi tutulup denize verilmektedir (Çevre ve Orman Bak., 2004).

Boya Sanayi Atıkları: Boya üretimi sırasında oluşan atıklar, proses sırasında ekipmanların temizlenmesi aşamasında şartnameye uygun olmayan boyalardan, eskimiş ve geri dönmüş boyalardan, boş hammadde paketleri ve kutularından, pigment tozlarından, hava emisyonlarından (uçucu organik kimyasallar), boya filtre torbaları ve kartuşlarından, kaza sonucu dökülme ve saçılmalardan meydana gelmektedir.

Proses sırasında oluşan atıksular çoğunlukla ekipmanların temizlenmesi aşamasında oluşmakta olup, atıksu yükünün %80'nini oluşturmaktadır. Lateks boyalar olarak da adlandırılan su bazlı boyalar, solvent bazlı boyalara alternatif olarak değerlendirilmektedir. Su bazlı boyaların uçucu organik madde içeriği konvansiyonel solvent bazlı boyalara göre oldukça düşüktür (Mamadiev ve Yılmaz, 2011).

Lateks boyalar genellikle organik ve inorganik pigmentler, boyarmaddeler, selülozik ve selülozik olmayan incelticiler, lateksler, emülsiyonlaştırıcılar, köpük önleyiciler, koruyucular ve solventleri içermektedir. Boya sanayinde yaygın olarak kullanılan çözücüler toluen, ksilen, etil alkol asetat, aseton, bütil asetat ve metanoldür. Bu solventler, toksik ve kanserojen olmaları nedeniyle tehlikeli ve zararlı maddeler kapsamında yer almaktadır. Proses sırasında çok çeşitli kimyasal madde kullanımı atıksuda önemli miktarlarda BOİ, KOİ, AKM, toksik madde ve renk oluşmasına neden olmaktadır. Elektronik endüstrisinde boyama prosesi sırasında açığa çıkan atıksuyun özellikleri aşağıda Tablo 4.18'de örnek olarak verilmiştir.

Tablo 4.18. Elektronik endüstrisinde boyama prosesi sırasında açığa çıkan atıksuyun özellikleri (Mamadiev ve Yılmaz, 2011)

Parametre	**Birim**	**Ortalama Değer**	**Standart sapma**
KOİ (toplam)	mg/L	97300	44650
KOİ (çözünmüş)		69750	31435
Bulanıklık	NTU	13100	11790
pH		7,87	0,8
İletkenlik	mS/cm	2,87	0,89
Toplam askıda katı madde	mg/L	23000	12000
Renk (m^{-1})			
436 nm	m^{-1}	8113	3277
525 nm	m^{-1}	6893	2612
620 nm	m^{-1}	6883	2198

4.5.4. Kimya ve Petrokimya Endüstrisi Atıksularının Arıtımı

Kimya ve petrokimya sanayi atıksularının arıtımı içerdiği kompleks kimyasal maddelerden dolayı oldukça zordur (Wise vd., 1981; Akbulut vd., 2003, Sponza, 2003). Atıksular yüksek konsantrasyonlarda KOİ, BOİ, toksik madde, AKM ve renk içermektedir. Atıksuların toksik içeriği, biyolojik olarak arıtılabilirliğini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle atıksuların arıtılmasında konvansiyonel arıtma proseslerine (anaerobik, aerobik) ek olarak ön arıtma ve/veya ileri arıtma yöntemlerine başvurulmaktadır. Petrokimya sanayi atık suları özelliklerine göre değişik arıtım işlemlerine tabi tutulur. Hangi arıtım işlemlerinin uygulanacağı atığın karakterine, konsantrasyonuna, akış hızına ve deşarj limitleri, su miktarı suyun tekrar kullanılabilme özelliği, müşterek kamu arıtım sistemlerinin mevcudiyeti gibi her üniteye göre değişebilen özelliklere bağlıdır. Ön arıtma ünite çıkışlarında uygulanan ve ağır metal uzaklaştırma, oksidasyon, çöktürme ve benzeri işlemleri birinci kademe arıtma ise nötralizasyon, flotasyon, sedimantasyon gibi işlemleri içermektedir. İkinci kademe arıtma atıkların biyolojik olarak arıtıldığı kademe olup, değişik uygulamalar mevcuttur.

Anaerobik arıtma uygulamaları genellikle düşük metan üretimleri ile sonuçlanmaktadır. Bu problem ön arıtım olarak genellikle kimyasal, fotokimyasal, ozonlama gibi teknolojiler uygulandığında çözülebilmektedir. Toksik maddelerin giderilmesi ile biyolojik arıtılabilirlik doğrusal olarak artmaktadır. Yüksek tuzluluk ise membran teknolojileri ile elimine edilmektedir (Macarie, 2000).

En yaygın kullanılan kimyasal yöntemler fenton oksidasyonu ve koagülasyondur. UV/H_2O_2 prosesi, petrokimya atıksularına ön arıtım olarak uygulandığında atıksuda zor parçalanabilen toksik bileşiklerin, biyokültür üzerindeki inhibisyon etkisinin azaldığı gözlenmiştir (Juang vd., 1997). Yapılan bir çalışmada, petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında Fe(III)/TiO_2/güneş ışığı oksidasyonu prosesi kullanılarak TiO_2 konsantrasyonu (250 mg/L) ve 0.5mM Fe(III) ilavesinde en yüksek TOK giderim verimi elde edilmiştir (Parıltı, 2011).

Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ise, ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır (Rajeshwar vd., 1994; Szpyrkowicz vd., 1995; Vlyssides vd., 2004). Ortam özelliklerinin oldukça önemli olduğu ortamda elektrotlardan çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ile organik maddelerin oksidasyonu gerçekleşmektedir. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır.

Elektrokoagülasyonda ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturup, kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. Bu prosesin diğer proseslerden farkı, ortamdan kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olmasıdır. Ancak elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır. Arıtım verimi ve işletme maliyeti bakımından hem kesikli hem de sürekli proses ile çinko fosfatlama durulama banyo atıksuları başarılı bir şekilde arıtılmıştır. Yapılan çalışmada, Al elektrotların Fe elektrotlardan daha iyi verim sağladığı ve her iki proses sonuçlarının kanalizasyon deşarj standartlarını (2 mg PO_4-P/L, 5 mg Zn^{+2}/L) sağladığı görülmüştür (Dedeli, 2008).

Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. Elektrooksidasyonda en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir (Szpyrkowicz vd., 1995; Rajeshwar vd., 1994). RuO_2, Co_3O_4 ve MnO_2, titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anotun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir.

Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) doğal ve antropojenik kaynaklardan ve petrol kökenli kirleticilerin bilinçli veya kaza sonucunda çevreye bırakılmaları, kentsel/endüstriyel tesislerin üretim sonucu atık çıktıları ve taşıt faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan tehlikeli organik maddelerdir (Restrepo vd., 2008). PAH'lar toksik, mutajenik ve kanserojen maddelerdir. Çevreye bırakıldıklarında organik olarak ayrışabilirlikleri çok güç olduklarından biyolojik olarak

parçalanmaları güçtür (Randhir vd., 2003). Zamanla birikimlere yol açarak insan ve canlı ekosistem üzerinde önlenemez sonuçlara yol açarlar.

Petrokimya endüstrisi atıksularının arıtımında aktif çamur sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhao vd., 2006). PAH'ların suda çözünürlük katsayısı çok düşük olduğundan klasik aktif çamur sistemleriyle giderilmeleri oldukça güç olmaktadır (Dos Santos vd., 2007). Aerobik koşullar altında, PAH'ların düşük konsantrasyonda arıtma çalışmasında, düşük molekül ağırlığında PAH'ların yüksek molekül ağırlığındaki PAH'lara göre daha kolay ayrışabildiği belirtilmiştir (Trably vd., 2007). PAH'ların çözünürlüklerini artırarak arıtılmasını gerçekleştirmek için arıtma sistemine ilave yardımcı maddeler/kimyasallar kullanılmaktadır. Arıtma sistemi içerisinde yardımcı malzeme olarak biyolojik sürfaktan kullanımının önemli literatürde vurgulanmıştır (Mulligan, 2001). Biyosürfaktanlar karbonhidrat, hidrokarbon, yağları karbon kaynağı olarak kullanan aerobik mikroorganizmalar tarafından üretilmektedir (Bognolo, 1999).

İlaç ve kişisel bakım ürünleri (kozmetik) endüstrilerinden kaynaklanan atıksular, düşük karbon ve nutrient içermeleri ve içerdikleri parçalanmaya dayanıklı maddeler nedeniyle arıtımı oldukça zor atıksulardır. Bu atıksuların içerdiği kimyasal maddeler antibiyotikler, lipid düzenleyiciler, antiinflammatuarlar, antiepileptikler, trankilizanlar, kozmetiklerin içerdiği yağ ve gres ve diğer çeşitli kimyasal yapılardır. Bu tür kirleticileri bu atıksulardan uzaklaştırmak amacıyla birçok ön arıtım sistemi uygulanmaktadır ancak parçalanmaya dayanıklı kirleticileri biyolojik arıtımla gidermek oldukça zordur ve arıtım verimi önemli ölçüde düşmektedir. Çevreye salıverilen ilaç ve kozmetik kalıntıları mikroorganizmalar üzerinde inhibisyona neden olmakta, hücre-sulu faz transferi yavaşlamakta, flamentli organizmaların gelişmesine neden olmakta, çökme kalitesi düşük çamur üretimi ile birlikte koku problemi ortaya çıkmaktadır. Bu kirleticileri giderebilme etkinliği mikrobiyal aktivite ve çevre koşullarına bağlıdır. Ancak ön arıtım işlemleri ile (örneğin hidroliz gibi) biyolojik degradasyon özelliği kazandırılabilir.

İlaç endüstrisi, ürün çeşitliliğinden dolayı atıksuların organik madde içeriği zengin, rengi yoğun ve KOİ değeri yüksektir. Uygulanan prosese, ürün türüne ve miktarına bağlı olarak atıksuyun pH'sı, rengi ve KOİ değeri farklılıklar gösterir. Aynı zamanda ilaç endüstrisi atıksularının biyolojik parçalanabilirlikleri oldukça düşüktür. Bu nedenle biyolojik, kimyasal ve fiziko-kimyasal arıtma proseslerinin ilaç atıksularının arıtımında uygulanması her zaman yüksek verim sağlamayabilir. Renk ve KOİ gideriminde geleneksel arıtma yöntemlerinin yanında ileri oksidasyon yöntemlerinden Fenton prosesinin kullanımı giderek artmaktadır. Fenton prosesi, $FeSO_4$ ve H_2O_2'nin birbirleriyle reaksiyona girmesiyle kuvvetli bir oksitleyici olan OH radikallerinin oluşması esasına

dayanmaktadır. Oksidasyon basamağıyla renk gideriminin, koagülasyon basamağıyla da KOİ gideriminin sağlandığı bu yöntem iki aşamalı arıtma etkisine sahiptir (Sert, 2006).

Sabun, ana maddesi bitkisel ve/veya hayvansal yağların veya yağ asitlerinin alkalilerle (NaOH, KOH vb.) reaksiyonu sonucu üretilen ve genel anlamda canlılarla eşyaların temizlenmesinde kullanılan, ancak tekstil sanayi gibi diğer sanayi kollarında da kullanım yeri bulan ilk ve en eski temizlik maddesidir. Deterjan sanayinde önemli hammaddeler, lineer alkil benzen (LAB), sodyum tripolifosfat (STPP), enzim, optik ağartıcı ve parfümdür (Çeşmecioğlu, 2003).

Alkyl sülfatlar (AS) evlerde ve kişisel temizlikte yaygın olarak kullanılan anyonik yüzey aktif maddelerdir. Sabun ve deterjan üretiminden çıkan endüstriyel atıksular, oldukça toksik ve doğaya salıverildiğinde mikrobiyal yaşam üzerinde önemli derecede zararlı olabilen çeşitli kompleks kimyasalları içerirler. Bu atıksular aynı zamanda oldukça kirlilik yükü oldukça yüksek olduğu için yüksek KOİ ve BOİ değerine sahiptirler. Sabun üretim tesislerinde çıkan atıksular yüksek konsantrayonlarda yağ ve gres (~500 mg/L) içerebilmektedir. Bu atıksuları arıtmak için çeşitli arıtım prosesleri (çözünmüş hava flotasyonu, kimyasal koagülasyon, sedimantasyon ve aktif çamur prosesi gibi) uygulanmış ve alum kullanılarak yapılan koagülasyonda %52 KOİ giderimi elde edilirken, kalan kısım deşarj standartlarını karşılamamıştır. Biyolojik arıtım ile organik maddelerin önemli bir kısmı giderilebilmiştir (Yusuff ve Sonibare, 2004).

Kimya endüstrisinden kaynaklanan atıksular, benzen, hidroksil benzen (fenol), metil benzen (tolüen) ve dimetil benzen (ksilen) gibi mikrobiyal yaşam için toksik birçok kimyasalı bünyesinde barındırır. Bu konuda gerçekleştirilen bir toksisite deneyinde bu atıksuların 4 farklı bakteri üzerindeki toksisite sıralaması fenol> klorobenzen>benzen>ksilen>toluen olarak bulunmuştur. Benzenin hidroksil ve kloro yapıları metil türevlerinden çok daha toksik etkili olduğu bulunmuştur (Odokuma ve Oliwe, 2003).

4.5.5. Kimya ve Petrokimya Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Renk Gideriminde Kullanılan Teknolojiler

Dünyada ve ülkemizde boyar madde kullanım alanları ve gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanları çok geniş olan sentetik boyar maddelerin %80'i tekstil sanayisinde, yün, pamuk, ipek, vb. boyanması için kullanılmaktadır. Tekstil sanayisinden sonra sentetik boyar maddeler; plastik sanayi, deri sanayi, sentetik lif üretim sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kağıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, gıda sanayi, inşaat sanayi, cam ve porselen sanayi, otomotiv

sanayi, makine sanayi, matbaacılık, güzel sanatlar, vb. alanlarda kullanıldığı bilinmektedir (Kurbanova vd., 1998).

Kullanılan miktar açısından en önemli grubu azo (monoazo, diazo, triazo, poliazo), antrokinon, fitosiyanin ve triarilmetan boyalar oluşturmaktadır. Diarylmetan, indigoid, azine, oxazine, thiazine, xanthene, nitro, nitroso, methine, thiazole, indamine, indophenol, lactone, aminoketon ve hidroksiketon boyalar ve yapısal olarak belirlenememiş (stilbene ve sülfür boyalar) boyalar diğer grupları oluşturmaktadır (Van Der Zee, 2002).

İki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde anotik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk giderimi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mg/L olduğu durumlarda renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %92 (143 kW-saat/kg enerji tüketimi), %93 (75 kW-saat/kg), %94 (57 kW-saat/kg) gerçekleşmiştir. Xiron Blau 2RHD boya çözelti konsantrasyonu 20, 30 ve 40 mg/L için ise sırasıyla, %96 (67 kW-saat/kg enerji tüketimi), %97 (46 kW-saat/kg), %97 (31 kW-saat/kg) bulunmuştur (Öğütveren vd., 1995).

Boya endüstrisi atıksuyunun koagülasyon yöntemi ile koagülant miktarı ve etkin pH değeri araştırmasında, $Al_2(SO_4)_3$ için 2,5 mg/L koagülant derişiminde pH 10 olduğunda bulanıklık giderimi %99,7'dir. PACl'de pH 7 için 4 mg/L koagülant derişiminde bulanıklık giderimi %98 olarak ölçülmüştür. Her iki koagülantın kombinasyonunda renk giderimi %80-90 olarak ölçülmüştür (Dovletoglou vd., 2002). Dey vd. (2004), Alum için polieletrolitler ile %99,6 (pH 7,5, 700 mg/L) renk giderimi ölçmüşlerdir.

Mamadiev ve Yılmaz (2011), yüksek oranda kirlilik içeren su bazlı boya üretim endüstrisi atıksularının koagülasyon-flokülasyon, Fenton oksidasyonu ve membran prosesler kullanarak arıtımını araştırmıştır. Alüm ve $FeSO_4$ ile koagülasyon-flokülasyon çalışmalarında %67 (1000mg/L alüm) ve %45 (750 mg/L $FeSO_4$) KOİ giderimi sağlanmıştır. Renk ve bulanıklık kabul edilebilir değerlere indirilmiştir. Fenton oksidasyonu renk ve KOİ gideriminde daha etkili olmuştur (2m H_2O_2, molar oran H_2O_2:Fe^{+2}=10:1). İlk 10 dakikada %60 KOİ giderimi sağlanmıştır. Renk ve bulanıklık tüm fenton oksidasyon çalışmalarında tamamen giderilmiştir. Membran prosesi ise daha çevre dostu bir yaklaşım sunmuştur çünkü oluşan konsantrenin tekrar kullanılabilir veya geri dönüşümü sağlanabilir olmasından dolayı çamur bertarafı gerektirmemektedir. %9 oranında membran tıkanması gözlenmiştir.

İlaç sanayi atıklarının Fenton prosesi ile renk gideriminde, en uygun reaksiyon şartlarında KOİ değeri 149 mg/L'ye indirgenerek %74 verim sağlanmıştır. Renk değerleri de 436 nm'de 4,6 m^{-1}, 525 nm'de 1,1m^{-1} ve 620 nm 0,5 m^{-1}'e indirgenmiştir. Böylelikle 436 nm de %95, 525 nm de %97 ve 620 nm'de %98 renk giderim verimi elde edilmiştir (Sert, 2006).

REFERANSLAR

Akbulut H.Y., Karpuzcu M., Cihan F. (2003). Anatoly Dimoglo Petrol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılması. Çevre Mühendisleri Odası, 5. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Mersin, s. 164-178.

Bognolo, G., (1999). Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. Physicochemical and Engineering Aspects, 152, 41-42.

Camcıoğlu, Ş. 2010. Su Bazlı Boya Üretim Tesislerinin Atıksularının Arıtılmasında Genelleştirilmiş Minimum Varyans Kontrol (GMV) İle pH Kontrolü, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens. Yük. Lisans Tezi.

Çeşmecioğlu, Ş. (2003). Sabun Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası Yayını.

Çevre ve Orman Bakanlığı, (2004). Türkiye Çevre Atlası, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayını.

Dedeli, A., (2008). Çinko Fosfatlama Banyosu Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı. Yük.Lis. Tezi, Gebze Y.T. Ens.

Denz, W., (2009). Boya Üretimi Rehber Döküman, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayını.

Dey, B.K., Hasim,M.A., Hasan, S. ve Sen Gupta, B. (2004). Microfiltration of Water Based Paint Effluent, Advances in Environmental Research, 8, 455-466.

Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., Van Lier, J.B., (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters perspectives for anaerobic biotechnology, Bioresearch Technology, 98, 2369-2385.

Dovletoglou, O., Philippopoulos, C., Grigoropoulou, H. (2002). Coagulation for treatment of paint ındustry wastewater. Journal of Environmental Science and Health, Vol. A37, No 7, 1361- 1367.

DPT, (2001). Kauçuk Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı Yayını.

DPT, (2007). Kimya Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı Yayını.

Juang L.C., Tseng D.H., Yang S.C. (1997). Treatment of petrochemical wastewater by UV/H2O2 photodecomposed system. Water Science and Technology, 36, 357-365.

Khorassani, H. El., Trebuchon, P., Bitar H., Thomas, O. (2000). Minimisation strategy of petrochemical wastewater organic load. Water Science and Technology. 42, 15–22.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., (1998). Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, 1. Baskı, Konya.

Macarie, H., (2000). Overview of the application of anaerobic treatment to chemical and petrochemical wastewaters. Water Science and Technology, 42, 201–214.

Mamadiev, M., Yilmaz, G., (2011). Treatment and recycling facilities of highly polluted water-based paint. Desalination and Water Treatment. 26, 66–71.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., (2001). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. Engineering Geology, 60, 371-380.

Odokuma, L., Oliwe, O.S.I., (2003). Toxicity of substituted benzene derivatives to four chemolithotrophic bacteria isolated from the New Calabar River. Global J Environ Sci, 2(2):72-77.

Öğütveren BÜ., Gönen, N, Koparal, S., (1995). Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of Acilan blau using soluble anode, J. Environ. Sci and Healt., A27, 1237-1247.

Parıltı, N. B., (2011). Petrokimya endüstrisi atıksularının güneş ışığı ile oksidasyonu. DEÜ Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 13 (3), 39-51.

Petkim, (2011). Faaliyet Raporu, http://www.petkim.com.tr/UserFiles/file/ Yatirimci_Iliskileri/ Faaliyet_ Raporlari/petkim_faaliyet_raporu.pdf Erişim:15.01.2013.

Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swai, G.M., (1994). Electrochemistry and the environment, J. Appl. Electrochem., 24 1077-1091.

Randhir, S.M., Rockne, K.J., (2003). Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Toxicology and Chemistry, 22, 10, 2280-2292.

Restrepo, B., Verbel, J.O., Lu, S., Fernandez, J.G., Avila, R.B., Hoyos, I.O., Aldous, K.M., Addink, R., Kannan, K., (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolities in fish bile and sediments from coastal waters of colombia. Environmental Pollution, 151, 3, 452-459.

Sanayi Genel Müd., (2012). Kimya Sektörü Raporu, T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Yayını.

Sert, N. D., (2006). İlaç endüstrisi atıksularında fenton prosesi ile renk ve KOİ giderimi, Yüksek Lis. Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Sponza D.T. (2003). Investigation of extracellular polymer substances (eps) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions, Enzyme Microbiology Technology, 32, 375-385.

Szpyrkowicz L., Naumcazyk J., Zilio Grandi F., (1995). Electrochemical treatment of tannery wastewater, Wat. Res., 29, 517-524.

Trably, E., Patureau, D., (2007). Successful treatment of low PAH-contaminated sewage sludge in aerobic bioreactors, Environmental Science Pollution Research, 13, 170-176.

Van der Zee, F.P., (2002). Anaerobic azo dye reduction, Doctoral Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 142 pp.

Vlyssides A.G, Barampouti E.M., Mai S., Arapoglou D., (2004). Kotronarou A., Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation, Environ. Sci. Technol., 38, 6125-6131.

Wise H.E., Fahrenthold P.D. (1981). Predicting priority pollutants from petrochemical processes. Environmental Science and Technology, 15, 1292-1304.

Yusuff, R.O., Sonibare, J.A. (2004). Characterization of textile industries effluent in Kaduna, Nigeria and pollution implications. Global Nest: the Int J. 6: 212-221

Zhao, X., Wang, Y., Ye, Z., Borthwick, A.G.L., Ni, J., (2006). Oil field wastewater in biological aerated filter by immobilized microorganisms. Process Biochemistry, 41, 1475-1483.

5. ATIKSULARDAN RENK GİDERİM TEKNOLOJİLERİ

5.1. BİYOLOJİK ARITIM

5.1.1. Giriş

Biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur oluşturması, daha düşük maliyetli olması ve alıcı ortama zarar verebilecek tehlikeli yan ürünlerin meydana gelmemesi gibi avantajlarından dolayı çoğunlukla tercih edilen çevre dostu arıtma teknolojileri arasında yer almaktadır ve renk içeren atık sularının arıtımı için yaygın olarak kullanılan bir arıtma prosesidir.

Biyolojik renk giderme prosesleri renk içeren maddelerin (örn; boyar madde, melas, lignin, melanoidin vb.) mikrobiyal aktiviteler ile biyolojik yollarla başka bir ürüne dönüşmesi prensibine (biotransformasyon) dayanmaktadır. Biyolojik arıtmada mikroorganizmalar anahtar rol oynamaktadır. En yaygın kullanılan mikroorganizma grupları: (i) bakteriler (ii) mantarlar ve (iii) alglerdir. Bu mikroorganizma grupları ile gerçekleştirilen biyolojik arıtım uygulamaları aşağıda yer alan bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

5.1.2. Atıksulardan Renk Gideriminde Kullanılan Biyolojik Yöntemler

Türkiye çapında renkli atıksu üreten endüstriler ele alındığında tekstil endüstrisi en büyük sektör olarak karşımıza çıkmaktadır. Gıda, kağıt, deri vb. diğer endüstriler ise tekstil endüstrisinden sonra renkli atıksu üreten en yaygın sektörleri oluşturmaktadır. Bu bölümde, biyolojik arıtma yöntemleriyle renk içeren atıksuların arıtılmasına yönelik yapılan bilimsel çalışmalara yer verilmiştir. Birçok araştırmacı, saf veya karışık kültür bakteriler, mantar ve algler kullanarak rengi kısmen veya tamamen atıksudan gidermeyi başarmışlardır.

5.1.2.1. Bakteriyel Arıtım Yöntemleri

Genel olarak, atıksuların bakteriyel arıtımı aerobik (oksijen varlığında) ve/veya anaerobik koşullarda (oksijen yokluğunda) gerçekleşmektedir. Farklı redoks potansiyeline sahip bu koşullarda gerçekleşen renk giderim çalışmaları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Renk oluşturan hammaddelerin başında boyar maddeler yer almaktadır. Boyar maddeler tekstil, gıda, deri gibi çeşitli endüstrilerde çoğunlukla ürüne renk vermek amacı ile kullanılmaktadır. Boyar maddenin üründe tutunamayan kısmı atıksulara karışarak renk oluşturmaktadır. Boyaların biyolojik olarak parçalanabilirliğindeki en önemli husus, uygulama sınıfından ziyade boyaların kimyasal

yapısıdır. Günümüze kadar yapılan bakteriyel renk giderimi amaçlanan bilimsel araştırmalarda en çok azo boyalar kullanılmıştır. Azo bağlarının doğal yapısı, azo boya moleküllerinin oksidatif reaksiyonlara olan hassasiyetini engellemektedir. Bu açıdan azo boyalar genellikle aerobik koşullarda bakteriyel biyodegradasyona dirençlidirler. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasına rağmen son birkaç yıl içerisinde aerobik koşullarda azo boyayı indirgeyen çeşitli bakteri grupları izole edilmiştir. Bunlardan çoğu azo boyayı büyüme ve gelişmek için kullanamadıklarından, bazı organik karbon kaynaklarına ihtiyaç duyarlar (Stolz, 2001). Bu durum boyar maddelerinin aerobik bakteriler tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmadığını ortaya çıkarmaktadır. Örneğin, *Bacillus subtilis,* aerobik ortamda p-aminoazobenzeni ancak ortamda başka bir karbon ve enerji kaynağı (glikoz) bulunduğunda parçalayabilmektedir (Zissi vd., 1997). Benzer şekilde, *Pseudomonas stutzeri, Acetobacter liquefaciens* ve *Klebsiella pneumoniae* 4-dimetilaminoazobenzeni, glikoz veya nütrient karışımlarının bulunduğu aerobik ortamlarda indirgeyerek parçalayabilmektedir (Yatome vd., 1993).

Yukarıda belirtilen aerobik bakterilerin yanı sıra, boyar maddelerini enerji ve karbon kaynağı olarak kullanabilen bazı bakterilere de rastlanmıştır (Yatome vd., 1993). Bu tür bakteriler azo(–N=N-) bağını kırarlar ve oluşan aromatik aminleri karbon ve enerji kaynağı olarak kullanarak çoğalırlar. Bunlara örnek olarak, aerobik şartlar altında Carboxy-Orange I ve Carboxy-Orange II boyası üzerinde büyüyebilen *Xenophilus azovorans KF 46* ve *Pigmentiphaga Kullae K24* bakterileri verilebilir (Zimmermann vd., 1982; Kulla vd., 1983). *Actinomycetes* ve bunlar arasından özellikle *Streptomyces* türü, lignini biyolojik olarak parçalayan ekstrasellüler peroksidaz enzimi üretmektedirler. Bazı *Actinomycetes* türleri olan *Streptomycesbadius* 252, *Streptomyces* sp. strain EC22 ve *Thermomonospora fusca* T800 aerobik ortamlarda boyaların renklerini gidermiştir (Ball vd., 1989). Bu bakteriler üzerindeki benzer araştırmalar değişik araştırmacılar tarafından da yapılmıştır (Pasti and Crawford, 1991). *Actinomyctetes* haricinde, aerobik ortamlarda boyaların (özellikle sülfonik asitli azo boyaları) rengini giderebilen ve/veya tamamen mineralleştirebilen bakteri türlerinin izole edilmesi oldukça zor olmaktadır. Azo boyalar haricindeki boya türlerini aerobik ortamlarda biyolojik giderebilen mikroorganizma türlerini izole etme çalışmaları çok başarılı olmamıştır. Bu alanda, *Pseudomonas mendocina* MCM B-402 türü kullanılarak, trifenilmetan ve metilviolet boyalarının aerobik ortamlarda biyolojik parçalanması üzerinde çalışmalar yürütülmüştür (Sarnaik and Kanekar, 1999). Çalışmada, metilvioletin bu bakteri tarafından enerji ve karbon kaynağı olarak kullanıldığını ve arada oluşan tam olarak saptanamayan ürünlerin fenole dönüştüğünü bulmuşlardır. Literatürde, kullanılan azo boyanın türüne bağlı olarak

yetiştirilmiş özel bakteriler ile azo boyaların aerobik koşullarda ayrıştırılabilmesine ait bildiriler sınırlı olmaktadır.

Anaerobik koşullar ise boyar madde içeren atıksuların arıtımında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik koşullarda azo boyalar indirgenmekte ve renk giderimi sağlanabilmektedir (Baughmann and Weber, 1994). Bu proses "azoredüktaz" adı verilen çözünmüş sitoplazmik enzimler tarafından gerçekleştirilir. Bu enzimler anaerobik koşullarda çözünmüş flavinler vasıtasıyla bazı azo boyalarına elektron transferinin gerçekleşmesinde rol oynarlar ve böylece bu enzimler vasıtasıyla azo boyalar indirgenir. Bazı polimerik boya moleküllerinin ve yüksek yüklü sülfonatlı azo boyaların hücre membranından geçmesi zor olacağından, bazı "azoredüktaz" enzimlerinin sitoplazma dışında yer alması muhtemeldir (Keck vd., 1997). Azo boyaların anaerobik ortamlarda renksiz ve tehlikeli aromatik aminlere indirgenmesi nispeten daha kolay olmasına rağmen, bunların tamamen mineralizasyonu zor olmaktadır. Aromatik aminlerin giderimi ise aerobik koşulları gerektirmektedir. Bu açıdan anaerobik koşullar azo boyasının biyolojik olarak arıtılabilirliğinde ilk basamağı oluşturmaktadır.

Mordant Orange 1 azo boyasının metanojenik bakteriler tarafından kısmen mineralizasyonu gerçekleştirilmiştir (Donlon vd., 1997). Bununla birlikte, azo boyaların biyolojik ayrışması sırasında oluşan ara ürünlerden olan 5-aminosalisilik asitin tam olarak minerilizasyonu mümkün olmasına rağmen, diğer ara ürünler (1,4-fenilendiamin v.b.) reaktörde birikmiştir. Azo boyalarının yanında, diğer boya moleküllerinin anaerobik ortamlarda bakteriyel biyolojik ayrışması üzerinde çalışılmıştır. Henderson vd. (1997), geniş bir bakteri spektrumunun (fare ve insan sindirim sistemlerinden) kolayca trifenilmetan malakit yeşilini indirgediğini bulmuşlardır. Bu indirgeme sonucu biriken ara ürünün (lükomalakit) kanserojen olduğundan şüphelenilmektedir ve böylece trifenilmetan malakit yeşilinin dünyada yaygın olarak kullanılması kaygı vericidir.

Kompleks organik bileşiklerin parçalanmaları asitojenik ve metanojenik gibi birçok bakteri gruplarını içeren bir topluluk gerektirir (Anjali vd., 2006). Boyaların bu koşullar altında indirgenmesi için mutlaka bir karbon/enerji kaynağı gerekmektedir. Şu ana kadar yapılan bilimsel çalışmalarda glikoz, nişasta, asetat, etanol ve daha kompleks yapıdaki substratlar anaerobik koşullarda yaygın olarak kullanılmıştır (Yoo vd., 2001; Işık ve Sponza, 2005; van der Zee and Villaverde, 2005). Birçok araştırmacı çeşitli gruplardaki bakterilerin azo boyanın indirgenmesindeki rolünü belirlemek için çeşitli incelemeler yapmıştır. Yapılan araştırmalarda metanojenlerle çeşitli boyar maddelerin giderimini sağlamışlardır (Carliell vd.,1996; Razo Flores vd.,1997). Bunun yanında, asitojenik ve hatta metanojenik bakterilerin de azo boyaların indirgenmesinde büyük

rolleri olduğunu bildirilmiştir (Anjali vd., 2006). Örneğin; boyar madde içeren endüstriyel atıksuların arıtıldığı bir anaerobik reaktördeki mikrobiyal topluluğu karakterize etmek için kullanılan moleküler metotlar yardımı ile *γ-proteobakteri* ve sülfat indirgeyen bakteri türlerinin karışık bakteri topluluğunda önemli yeri olduğu saptanmıştır.

Anaerobik koşullarda renk giderme verimi eklenen organik karbon kaynağına ve boyanın yapısına bağlı olmasına rağmen, birçok boya çeşidinin anaerobik koşullarda indirgeniyor olmasından dolayı indirgenme spesifik bir proses değildir (Stolz, 2001). Aynı zamanda moleküler ağırlık ve renk giderme verimi arasında bir ilişkinin olmaması, renk gideriminin spesifik bir proses olmadığını ve hücre geçirgenliğinin renk gideriminde önemli olmadığını göstermiştir. Karışık aerobik ve fakültatif anaerobik mikrobiyal topluluklar ile çeşitli azo boyaların anoksik koşullarda indirgendiği bazı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Khehra vd.,2005). Bu toplulukların çoğu aerobik koşullar altında yaşayabilmesine rağmen, renk giderimi sadece anaerobik koşullarda gerçekleşmektedir. *Pseudomonas luteola, Aeromonas hydrophila, Bacillus subtilis, Pseudomonas* gibi birçok saf kültür bakterileri anoksik şartlar altında azo boyaların indirgenmesinde başarılı olmuşlardır (Chen vd., 1999; Chang vd., 2001a; Yu vd., 2001). Daha önce belirtildiği gibi azo boyaların indirgenmesinde mikroorganizmalar organik karbon kaynağına ihtiyaç duyarlar. Anaerobik koşullarda glikoz anaerobik boya indirgenmesinde tercih edilen substrattır fakat anoksik koşullarda fakültatif bakterilerle boyanın indirgenmesinde tercih edilebilirliği, bakteri kültürüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Mordant Yellow 3 boyasının *Sphingomonas xenophaga Strain BN6* saf bakteri kültürü ile indirgenmesinde glikozun prosese olumlu etkisi olurken, *Pseudomonas leuteola, Aeromonas sp.* ve birkaç karışık kültür bakteriler ile renk gideriminde glikoz varlığı sistemi olumsuz etkilediği araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Chang vd., 2001a; Chen vd., 2003).

Boyaların dışında atıksuya renk veren hammaddelerden biri de kağıt endüstrisi atıksularında yer alan arıtılabilirliği zor olan çözünmüş lignin ve türevleridir. Atıksuda bulunan lignin kökenli rengin giderilmesi oldukça problemli bir süreçtir, çünkü lignin ve türevleri biyolojik arıtmaya oldukça dirençlidir. Sadece anaerobik koşulların hakim olduğu biyolojik arıtma prosesleriyle yeterli KOİ ve renk giderimi sağlanamamıştır ve ilave bir arıtmanın gerekliliği vurgulanmıştır (Thompson vd., 2001; Pokhrel ve Viraraghavan; 2004). Ardışık aerobik-anaerobik arıtma prosesleri ise KOİ ve $BOİ_5$ giderimi açısından daha iyi bir seçenek olarak görünse de renk gideriminde istenilen başarılı elde edilememiştir. Kakahi vd. (2011) kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında mikroorganizmaların önemini ve etkinliğini vurgulayan bir literatür taraması yapmıştır. Karışık bakteri ve protozoa popülasyonu (*Pseudomonas putida, Nocardia coralina ve Torula sp.*) kağıt atıksularındaki ligninin

biyodegradasyonunu sağlamıştır (Bajpai ve Bajpai, 1994). Anaerobik ve aerobik bakteriyel arıtma sistemlerinin, çözünmüş biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin gideriminde oldukça etkili olduğu rapor edilmiştir fakat renk gideriminde çoğu kez tek başına yetersiz kalmıştır.

5.1.2.2. Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri

Bugüne kadar boyar maddelerinin biyolojik ayrışması ile ilgili yapılan bilimsel araştırmalarda, en yaygın olarak kullanılanı saf mikroorganizma kültürleri beyaz çürükçül mantarlardır. Bu organizma grubu, kompleks polimerik yapıya sahip olan bitki materyali olan ligninin ayrışmasında önemli rol oynadığından dolayı küresel karbon döngüsünün merkezinde yer almaktadır. Beyaz çürükçül mantarlar, ligninin yanı sıra, zor biyolojik ayrışmaya uğrayan geniş bir spektruma sahip organik kirleticilerin biyolojik ayrışmasında da rol oynarlar. Bu mikroorganizmalar, spesifik olmayan lignin peroksidaz (LiP), manganez peroksidaz (MnP) ve lakkaz enzimleri yardımıyla bu geniş spektruma sahip organik kirleticileri biyolojik olarak ayrıştırırlar. LiP aromatik olmayan bileşikleri katalize etmesine rağmen MnP ve bakır içeren lakkaz (benzendiol:oksijen oksidoredüktaz) birçok aromatik bileşikleri katalize eder (Glenn ve Gold, 1983; Edens vd., 1999). Beyaz çürükçül mantarlar tarafından boyar madde içeren atıksularda gerçekleştirilen renk giderimi, ilk olarak *Phanerochaete chrysosporium* türünde, ligninolitik aktiviteyi ölçen metodu geliştiren Glenn ve Gold (1983) tarafından rapor edilmiştir. *Phanerochaete chrysosporium* üzerinde en çok çalışılan mantar türü olmasına rağmen, *Trametes (Coriolus) versicolor, Bjerkandera adusta, Pleurotus* ve *Phlebia* türleri üzerinde de çalışılmıştır (Heinfling vd., 1998; Conneely vd., 1999; Swamy and Ramsay, 1999; Kirby vd., 2000; Pointing vd., 2000). Boyar maddelerin ve bunların biyolojik ayrışmalarında kullanılan enzimlerin kompleks yapısı nedeniyle, *Phanerochaete chrysosporium* dışındaki beyaz çürükçül mantarların hangi biyolojik ayrışma yollarını kullandığı tam kesinlik kazanmamıştır (Smyth vd., 1999). Ayrıca, beyaz çürükçül mantarların, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH = 4,5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Kapdan ve Kargı, 2000).

Kağıt endüstrisi atıksularından rengin giderilmesinde özellikle beyaz çürükçül mantarlar ile yüksek verimlerde KOİ (> %75) ve renk (> %80) giderimleri elde edilmiştir. Chuphal vd. (2005) iki aşamalı ve üç aşamalı ardışık iki farklı biyolojik arıtma prosesi uygulamıştır. İki aşamalı proses veriminin üç aşamalı proses veriminden daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Yapılan bazı çalışmalar Tablo 5.1'de özetlenmiştir.

Tablo 5.1. Kağıt endüstrisi atıksularını arıtan ardışık biyolojik proseslerin karşılaştırılması

Biyolojik Proses	**Renk Giderimi (%)**	**Lignin giderimi (%)**	**KOİ giderimi (%)**	**Fenol giderimi (%)**	**Referans**
İki aşamalı (i) aerobik bakteriyel arıtma (ii) aerobik mantarlarla arıtma	88,5	79,5	87,2	87,7	Chuphal vd. (2005)
Üç aşamalı (i) aerobik mantarlarla arıtma (ii) bakteriyel anaerobik arıtma (iii) bakteriyel aerobik arıtma	87,7	76,5	83,9	87,2	Chuphal vd. (2005)
İki aşamalı ***(i)*** aerobik mantarlarla arıtma (*C. Albidus*) ***(ii)*** aerobik mantarlarla arıtma (*E. Nidulans*)	71	51	44	70	Singhal, ve Thakur, (2012)

Sonuç olarak biyolojik arıtma (bakteriyel anaerobik, aerobik) kağıt endüstrisi sularından yüksek renk giderme verimleri için tek başına yeterli değildir. Ancak çeşitli arıtma proseslerinin kombinasyonu ile etkin renk giderme verimleri elde edilebilmektedir.

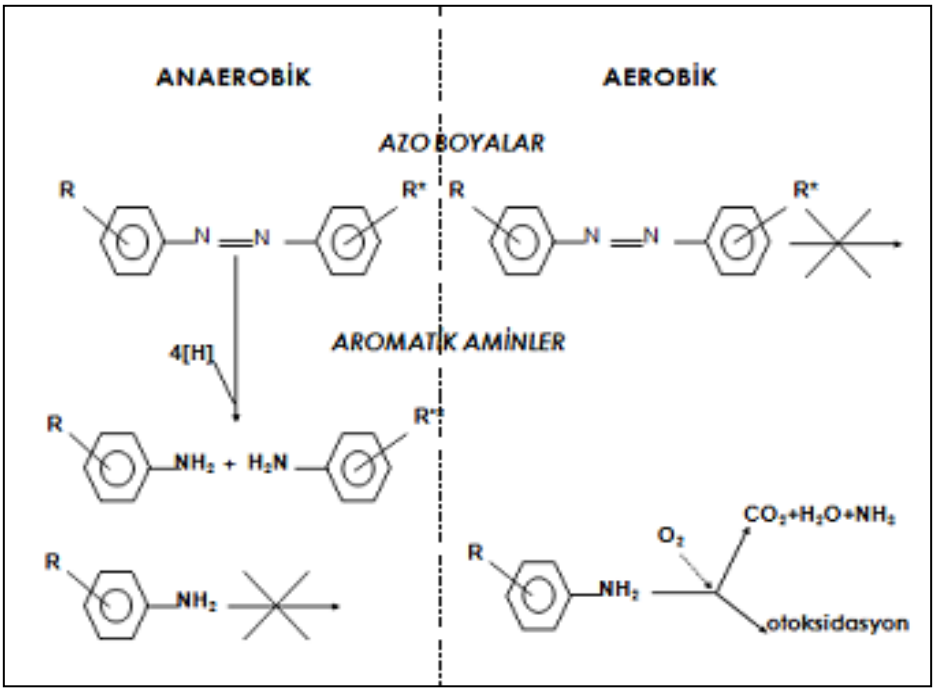
5.1.2.3. Alglerle Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri

Birçok çalışmada alglerin azo boyaları indirgeyebildiği rapor edilmiştir (Semple vd., 1999). Alglerin sülfonatlı aromatik aminler de dahil olmak üzere birçok aromatik amini de parçalayabildiği kanıtlanmıştır. Yüzeyi açık atıksu arıtma tesislerinde, özellikle stabilizasyon havuzlarında, algler renk ve aromatik amin giderimine katkı sağlayabilirler. Bazı alglerin (Örn, Microcystis sp.) kağıt endütrisi atıksularından renk gideriminde başarılı olduğu rapor edilmiştir. Saf ve karışık alg kültürlerinin iki aylık inkübasyonlarında %70 oranında renk giderme verimleri elde edildiği gözlenmiştir (Lee vd., 1978). Fakat alglerle yapılan çalışmalarda atıksulardaki renk tamamen giderilememiştir ve tavsiye edilen bir arıtma uygulaması değildir.

5.1.3. Tekstil Atıksuların Anaerobik-Aerobik Arıtımı

Bakteriler kullanılarak ardışık anaerobik ve aerobik koşulların kullanıldığı biyolojik yöntem günümüzde boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtımı için oluşturulmuş en güncel arıtma yöntemidir. Anaerobik-aerobik arıtımda gerçekleşen biyokimyasal mekanizma ve biyolojik renk giderme performansını etkileyen faktörler aşağıda ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Azo boyar maddelerin aerobik koşullara dirençli olması, anaerobik koşullarda giderilebiliyor olması ve anaerobik koşullarda renk gideriminin bir sonucu olarak oluşan aromatik aminlerin bu koşullara dirençli olması ve aerobik koşullarda giderilebiliyor olmasından dolayı boyar madde içeren renkli tekstil atıksularının tam olarak arıtımı ancak ardışık anaerobik ve aerobik süreçlerin birlikte kullanılması ile sağlanabilmektedir (Şekil 5.1). Anaerobik renk gideriminin sağlandığı süreç 1. basamak, renk giderimi sonucu oluşan toksik ve renksiz aromatik aminlerin aerobik koşullarda giderildiği süreç arıtmanın 2. aşamasını oluşturmaktadır.



Şekil 5.1. Azo boyar madde ve aromatik aminin anaerobik-aerobik koşullarda biyodegradasyonu (Cırık, 2010)

5.1.3.1. Anaerobik Renk Giderimi

Azo boyaların indirgenmesi ile ilgili yapılan ilk çalışma 1937 yılında yayınlanmıştır ve gıda azo boyasının insan bağırsağından izole edilmiş laktik asit bakterisi kullanılarak rengi giderilmiştir (van der Zee, 2002). Böylece sindirim sisteminde aromatik amin oluşumu insan sağlığı açısından tehdit oluşturduğundan, bakteriyel azo boya indirgenmesi üzerinde yapılan araştırmalarda, memelilerin sindirim sistemindeki anaerobik (fakültatif) bakteriler üzerinde yoğunlaşılmıştır. Sonralarında ise atıksulardan renk giderimi söz konusu olduğunda, saf kültür, karışık kültür, anaerobik sediment, yoğunlaştırma çamurları, anaerobik granüler çamur ve aktif çamur gibi farklı türden bakteriler kullanılarak anaerobik azo boya indirgenmesi araştırılmıştır. Yapılan çoğu araştırmada çok çeşitli

bakteri gruplarıyla farklı azo boyalarının anaerobik koşullarda başarıyla indirgenmesi gerçekleştirilmiştir.

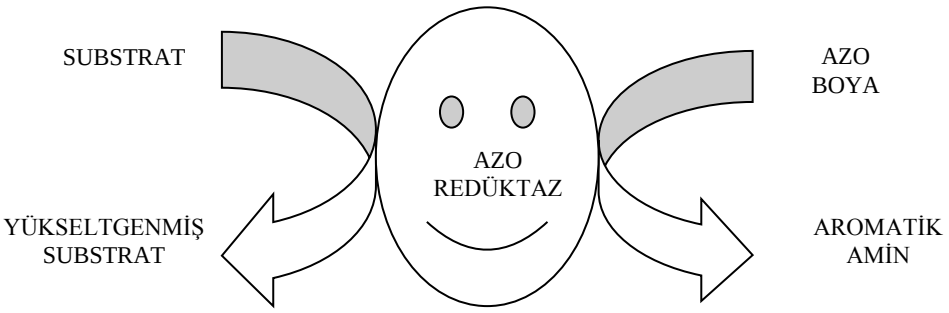
Biyolojik azo boya indirgenmesi, organik bileşiklerin oksidasyonu sırasında açığa çıkan elektronların enzimler ile elektron alıcısı olan azo boyada son bulmasına dayanmaktadır. Azo boyaların indirgenmesini sağlayan enzimler spesifik (sadece azo boya indirgenmesini katalizler) veya non spesifiktir (azo boya dahil birçok bileşiğin indirgenmesini katalizler). Azo boyayı indirgeyen azo redüktaz adı verilen spesifik enzimlerin varlığı, karbon ve enerji kaynağı olarak azo boyayı kullanarak büyüyebilen bazı aerobik ve fakültatif aerobik bakterilerle yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır. Bu türler, azo bağının kırılmasıyla başlayan bir metabolizma kullanarak sıkı aerobik koşullar altında büyümektedirler (Kulla vd., 1983). Aerobik bakterilerdeki azo boyayı indirgeyen enzimlerin varlığı, ilk olarak zorunlu aerobik bakterilerden azoredüktazlar izole edildiğinde ve karakterizasyonu belirlendiğinde ortaya çıkmıştır (Zimmermann vd., 1982; Zimmermann vd., 1984). Bu hücre içi (intraselüler) azoredüktazlar boya yapısına göre özgünlük gösterir. Bu tür spesifik azo redüktazların yanı sıra, *Shigella dysenteria, Escherichia coli* ve *Bacillus sp.* gibi aerobik olarak büyüyebilen kültürlerden spesifik olmayan (non spesifik) azo redüktaz enzimleri izole edilmiştir (Suzuki vd., 2001). Fakat anaerobik büyüyebilen bakterilerdeki spesifik azo redüktaz enzimlerinin varlığına dair kesin bir kanıt bulunmamaktadır. İnsan sindirim sisteminden izole edilen 10 bakteri türünün Direct Blue 15'i indirgediği bulunmuştur (Rafii vd., 1990). Rafii ve Cemiglia (1993), yaptığı bir çalışmada azo boya indirgeyen enzimin, membran veya herhangi bir organelle bir ilgisi olmaksızın bakteriyel sitoplazmada yer aldığını bulmuşlardır. Fakat azo redüktaz olarak görev yapmadan önce gizlenmiş bir şekilde olduğu rapor edilmiştir. Varsayılan ekstrasellüler enzimlerin, azo boyaların indirgenmesi için gerekli biyokimyasal elektron eşdeğerini (örn; NADH) nasıl kazandığı konusunun açıklanmasındaki yetersizlik akıllarda soru işaretleri bırakmaktadır.

Biyolojik azo boyaların indirgenmesinde direkt olarak enzimler rol alabildiği gibi, dolaylı yollarla da azo boyalar indirgenebilmektedir. Önceki çalışmalarda, flavin kökenli redüktazlar tarafından üretilmiş indirgenmiş flavinlerin ($FADH_2$, $FMNH_2$, riboflavin) spesifik olmayan kimyasal reaksiyonlarla azo boyayı indirgeyebildiği konusunda bir hipotez çıkmıştır (Gingell ve Walker, 1971). Flavinlerin azo boya indirgenmesini harekete geçirdiği bulunmuştur ve yakın araştırmalar flavin redüktazların aslında azo redüktaz olduğunu savunmaktadır (Russ vd., 2000). Aynı zamanda NADH, NADPH gibi indirgenmiş diğer enzim kofaktörlerinin de direkt olarak azo boya indirgenmesini gerçekleştirdiği rapor edilmiştir (van der Zee, 2002). Bu tür enzim kofaktörlerinin yanı sıra, çeşitli yapay redoks mediatörleri de azo boyaların biyolojik olarak indirgenmesinde

önemli oranda rol almaktadır. Bir redoks mediatörünün azo boya indirgenmesi için redoks potansiyelinin, elektron verici bir substratın redoks potansiyeli (anaerobik oksidasyon = karbonhidtratların CO_2'e dönüşümü) ve azo boyanın redoks potansiyeli (azo boya/aromatik amin redoks çifti) arasında olması gerekmektedir. Sıradan bir elektron vericisi için elektron potansiyeli -430 mV (CO_2/glikoz) ile -290 mV (CO_2/asetat) arasında değişmektedir. Genel bir azo boya indirgenmesinde ise elektron potansiyeli yaklaşık -100 mV değerindedir. Sonuç olarak, azo boya indirgenmesinde elektron potansiyel değerleri -100 mV ile - 430 mV arasında olmaktadır.

Boyar madde ve elektron taşıyıcılar arasındaki kimyasal reaksiyonlar hücre içinde veya hücre dışında gerçekleşmektedirler. Flavin adenin dinülkeotid ($FADH_2$), flavin mononükleotid ($FMNH_2$), nikotinamid adenin dinükleotid (NAD), redükte nikotinamid adenin dinükleotid (NADH) ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADPH) gibi kofaktörler ve aynı zamanda bu kofaktörleri indirgeyen enzimler sitoplazmada yer almaktadır (Russ vd., 2000). Hücre sitoplazmasının parçalanması (lysis), kofaktörlerinin hücre dışı çevreye salınımına neden olacaktır. Bu tür hücrelerin azo boya indirgeme hızının kalan hücreden çok daha fazla olduğu rapor edilmiştir (van der Zee, 2002). Sağlam hücrelerde ise bu kofaktörler ile azo boya indirgenmesi için bir membran transport sistemi zorunludur. Bu ise, özellikle sulfonat grup içeren boyalar için bir engel oluşturmaktadır. Ek olarak flavin adenin dinülkeotid ($FADH_2$) ve flavin mononükleotid ($FMNH_2$) hücre duvarından geçemezken, riboflavinler hücre membranından geçebilmektedir.

Boyanın yapısı (moleküler ağırlığı, büyüklüğü, içerdiği sülfonat grubu sayısı) ile indirgenme hızı arasındaki ilişkinin açıklanmasındaki yetersizlik, hücre içinde gerçekleşen azo boya indirgenme mekanizmasının çok önemli bir rol oynamadığını göstermektedir. Sonuç olarak, anaerobik azo boya indirgenmesi hücre dışında gerçekleşmektedir, direkt olarak periplazmik enzimlerle veya dolaylı olarak periplazmik enzimlerle tekrar oluşan indirgenmiş elektron taşıyıcılar ile katalizlenmektedir. Şekil 5.2.'de azo boyar maddenin anaerobik koşullarda enzimatik indirgenmesi şematik olarak gösterilmektedir. Substratın yükseltgenmesi ile açığa çıkan elektronlar elektron alıcısı olarak görev yapan azo boyar maddeyi indirgemektedir. Anaerobik süreçte genellikle yüksek oranda; çoğu çalışmada %70'in üzerinde, bazı boyalarda ise %100; renk giderimleri elde edilebilmektedir. Renk giderim verimleri kullanılan boyar maddeye bağlı olarak değişmektedir. Aynı çalışma koşullarında farklı boyar maddeler kullanıldığında elde edilen renk giderme verimleri her boya için farklı olabilmektedir ve renk giderme verimi, kullanılan boyar madde türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir.



Şekil 5.2. Enzimatik azo boya indirgenmesi

5.1.3.2. Anaerobik Renk Giderimini Etkileyen Faktörler

Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının biyolojik arıtımında oldukça sık karşılaşılan problemler genelde azo bağının kırıldığı ve renk gideriminin sağlandığı anaerobik süreçte yer almaktadır. Anaerobik arıtım sürecini etkileyen faktörlerin bilinmesi bu açıdan oldukça önemlidir.

Laboratuvar ölçekli yapılan çalışma bulgularına göre anaerobik renk giderme verimi aşağıda yer alan parametrelerden önemli ölçüde etkilenmektedir.

- pH
- Anaerobik reaksiyon süresi
- Çamur yaşı
- Boyar madde türü ve konsantrasyonu
- Substrat türü ve konsantrasyonu
- Redoks mediatörleri
- ORP
- Farklı elektron alıcılarının varlığı

pH'ın etkisi

Anaerobik renk giderimi için optimum pH aralığı 6-10 olarak rapor edilmiştir (Chen vd., 2003; Guo vd., 2007; Kılıç vd., 2007). Verilen aralığın altında (asidik koşullarda) veya üzerinde (alkali koşullarda) renk giderme verimleri önemli oranlarda düşmektedir. Ortam pH'sının azo boyanın hücre membranından geçişini etkilediği ve bu basamağın renk gideriminde sınırlayıcı rol oynadığı bildirilmiştir (Chang vd., 2001b; Kodam vd., 2005).

Reaksiyon süresinin etkisi

Biyolojik renk gideriminde anaerobik reaksiyon süresi önemli bir parametredir. Boyar maddelerin kompleks yapısından dolayı mikroorganizmalar tarafından biyodegradasyonu genellikle zor

olmaktadır. Boyar maddelerin anaerobik koşullarda giderimi uzun reaksiyon süreleri gerektirmektedir. Anaerobik süreçler kısaltıldığında genellikle daha düşük renk giderme verimleri elde edilmektedir. Çınar vd. (2008) yaptığı bir çalışmada, anaerobik-aerobik ardışık kesikli reaktör, sırasıyla 48, 24 ve 12 saat toplam devir sürelerinde işletilmiş ve bu farklı sürelerin sistem performansına olan etkileri araştırılmıştır. Anaerobik devir sürelerinin kısaltılmasının sistemin toplam renk giderme performansını olumsuz etkilemediği, aksine anaerobik renk giderim performansını artırdığı rapor edilmiştir. Bunun sebebi, ardışık sistemlerde seyahat eden mikroorganizmaların renk gideriminden sorumlu anaerobik enzim sistemlerinin aerobik şartlara daha az maruz kalarak bu zıt çevre koşullarının sebep olabileceği tahribatın indirgenmesidir. Aynı çalışmada, 12 saatlik toplam devir süresinde farklı anaerobik ve aerobik sürelerin renk giderme performansına olan etkileri incelenmiş ve uzun anaerobik reaksiyon süreleri ile daha etkili renk giderme verimi elde edilmiştir.

Çamur yaşının etkisi

Önemli bir diğer parametre ise anaerobik azo boya gideriminde biyokütle konsantrasyonunun kontrolüdür. Ardışık kesikli reaktör kullanılan yapılan bir çalışmada çamur yaşı 15 günden 10 güne düşürüldüğünde renk giderim veriminin %90'dan %30'lara kadar düştüğü rapor edilmiştir (Lourenço vd., 2000). Anaerobik renk giderimi yavaş bir proses olduğundan reaktörde yüksek çamur yaşları ($\geq$ 15 gün) tercih edilmektedir.

Boyar madde yapısının ve konsantrasyonunun etkisi

Sentetik olarak sentezlenen boyar maddeler çok farklı kimyasal yapılara sahiptir ve bu farklılıklar boyar maddelerin biyolojik yöntemlerle indirgenmesini önemli oranlarda değiştirmektedir. Basit kimyasal yapılara ve düşük moleküler ağırlıklara sahip boyar maddeler daha kolay parçalanabilirken, $-SO_3H$, $-SO_2HN_2$ gibi fonksiyonel gruplara sahip daha büyük moleküler ağırlıktaki boyar maddelerin parçalanma hızının daha düşük olduğu rapor edilmiştir (Hsueh vd., 2009; Pearce vd., 2003; Sani ve Banerjee, 1999). Benzer şekilde monoazo boyar maddelerin diazo ve triazo boyar maddelere göre daha hızlı parçalandıkları rapor edilmiştir (Hu, 2001). Azo bağının kırılmasından ve rengin giderilmesinden sorumlu azo redüktaz enziminin boyar maddenin kimyasal yapısı ile ilişkili olduğu gözlenmiştir (Kulla vd.,1983). Sülfonatlı reaktif azo boyar maddeler genellikle biyolojik arıtmaya daha dirençli olarak bilinmektedir. Biyodegradasyon hızını limitleyen faktör ise sülfonatlı azo boyaların hücre membranından geçişinin zor olmasıdır (Lourenço vd., 2000).

Renk giderme prosesini etkileyen bir diğer parametre ise kullanılan boyar maddenin konsantrasyonudur. Birçok çalışmada kullanılan boyar mdde konsantrasyonu, boyahane atıksularındaki ortalama boyar madde konsantrasyonunu (10-250 mg/L) aşmaktadır (O'Neill vd., 1999). Yüksek boyar madde konsantrasyonu, reaktörün azo boya indirgeme kapasitesini aşarak veya anaerobik biyokütlede toksisiteye neden olarak, anaerobik renk giderme verimini olumsuz etkilemektedir (Chen vd., 2003; Kalyani vd., 2008). Saratale vd.(2009) yaptığı çalışmada yüksek boyar madde konsantrasyonunun neden olduğu olumsuz etkilerin, saf mikroorganizma kültürü yerine karışık mikroorganizma kültürleri kullanılarak azaldığını gözlemlemiştir.

Substrat kaynağının etkisi

Anaerobik renk giderimi bir indirgenme yükseltgenme reaksiyonu olduğu için, uygun etkili bir renk giderimi sağlamak için uygun bir elektron verici kaynağı gereklidir. Glikoz, H_2/CO_2 'nin etkili bir elektron verici kaynağı olduğu, asetat ve diğer uçucu yağ asitlerinin ise zayıf elektron verici kaynağı olduğu rapor edilmiştir (Tan vd., 1999; Dos Santos vd., 2003; Pearce vd., 2006). Reaktör çalışmalarında asetat, etanol, metanol ve glikoz gibi basit substratlar veya nişasta, polivinilalkol (PVA) ve karboksimetil selüloz gibi tekstil atıksu bileşiminde yer alan kompleks substratlar elektron verici kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kullanılan substratlar arasında metanolün yeri farklıdır. Çünkü metanol maliyetinin düşük olması nedeniyle biyolojik atıksu arıtma tesislerinde sıklıkla tercih edilen bir substrattır.

Substrat kaynağının renk giderme verimi üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, KOİ kaynağı olarak nişasta kullanıldığında düşük renk giderme verimi, laktat kullanıldığında yüksek renk giderme verimleri elde edilmiştir (Albuquerque vd., 2005). Bir diğer reaktör çalışmasında ise, elektron verici kaynağı olarak glikoz ile asetat kullanılmış ve asetat ile daha etkili renk giderme verimi elde edilmiştir. Edilen veriler doğrultusunda, polifosfat depolayan mikroorganizmaların, glikojen depolayan mikoorganizmalardan daha yüksek azo boya indirgeme kapasiteleri olduğu sonucu çıkarılmıştır (Panswad vd., 2001a). Telke vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada sodyum asetat, sodyum format, sodyum süksinat, sodyum sitrat, ve sodyum pirüvat gibi elektron verici kaynakları kullanıldığında C.I.Reactive Orange 16 boyar maddesinin *Bacillus sp. ADR* mikroorganizması ile giderimini hızlandırdığı vurgulanmıştır. Elektron verici kaynağın türü kadar konsantrasyonunun da önemli olduğu belirtilmiştir. Biyoreaktörlerde çok sayıda reaksiyon gerçekleşmektedir. Biyolojik reaktörlerde artan elektron ihtiyacı, elektron verici kaynağı ihtiyacını da artırmaktadır. Teorik olarak, her mmol monoazo boya için gerekli elektron verici kaynağı 32 mg

KOİ'dir. O'Neill vd. (2000) yaptığı çalışmada sitokiyometrik orandan 60–300 kat daha fazla elektron verici kaynağı kullandığı halde boyar maddenin tam biyodergadasyonunu sağlayamamıştır.

Redoks mediatörlerinin etkisi

Daha önce belirtildiği gibi azo bağının anaerobik fazda indirgenmesi çok uzun reaksiyon süreleri gerektirir. Anaerobik süreçte elektronların elektron verici kaynağından son elektron alıcısı olarak görev yapan boyar maddeye taşınması, zamanı tayin eden sınırlayıcı bir faktördür. Fakat bu sınırlamanın redoks mediatörlerinin prosesi hızlandırıcı özelliklerinden faydalanılarak giderilebildiği gösterilmiştir. Çeşitli "*quinone"* bileşiklerinin ve flavin enzim kofaktörlerinin azo boya giderimi için etkili redoks mediatörleri olduğu bilinmektedir. Bu şekilde hem kimyasal hem de biyolojik yollarla azo boyanın indirgenmesi, AQS (anthraquinone-sulfonate) ve AQDS (anthraquinone-disulfonate), riboflavin gibi redoks mediatörlerinin eklenmesi ile hızlanmaktadır (van der Zee vd., 2003). Redoks mediatörleri birincil elektron alıcısından son elektron alıcına elektron transferini hızlandıran, reaksiyon hızını artıran bileşiklerdir (Cervantes, 2002). Azo boyanın anaerobik indirgenmesi genellikle uzun reaksiyon süreleri gerektirdiğinden bu tür bileşiklerin kullanımı çok yaygındır.

Yükseltgenme indirgenme potansiyelinin (ORP) etkisi

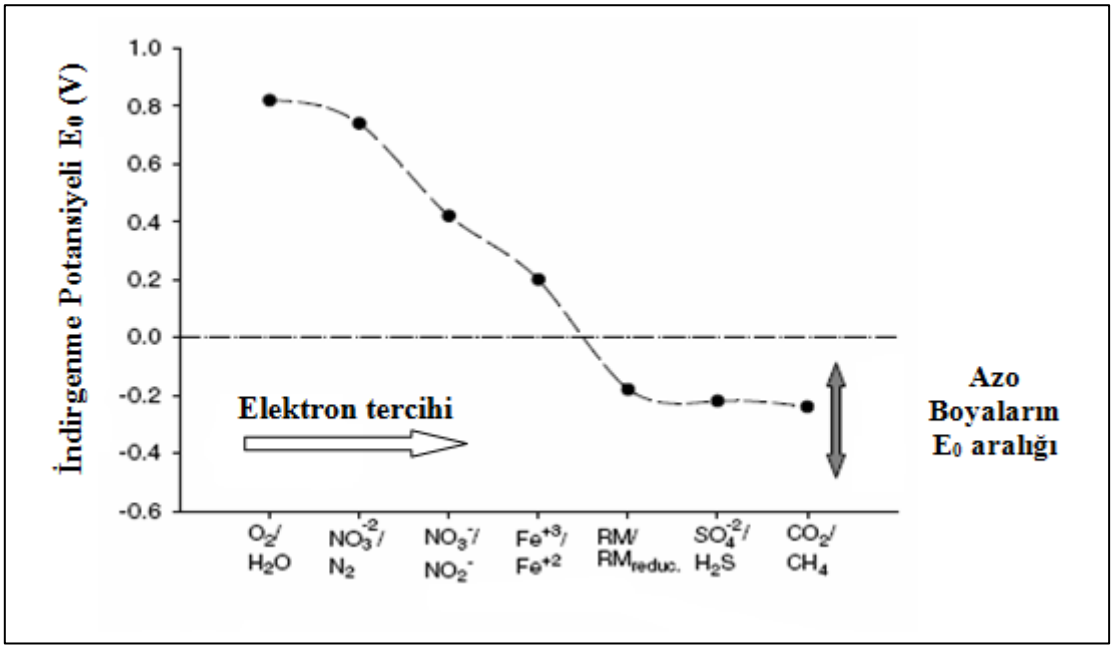
Azo boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtımı farklı redoks potansiyeline sahip biyolojik çevrelerin (anaerobik ve aerobik) kombinasyonuna dayandığından, sistemdeki anaerobik ve aerobik koşullarda gerçekleşen reaksiyonların gözlemlenmesi açısından ORP değerlerinin kontrolü önemli olmaktadır. ORP biyokimyasal süreçlerde elektron alma (indirgenme) eğilimini göstermektedir. Tüm kimyasal süreçlerde yer alan bileşenlerin indirgenme potansiyeli farklıdır. ORP değerlerinin artı değerlere çıkması oksitlenme eğiliminin çok yüksek olduğunu yani elektron alıcısının çok güçlü olduğunu göstermektedir.

Etkili bir renk gideriminin gerçekleşebilmesi için anaerobik koşulların indirgenme potansiyelinin <-50 mV olması gerekliliği birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Dos Santos vd., 2007). Farklı boyar maddeler kullanılarak indirgenme potansiyellerinin ölçüldüğü bir çalışmada, azo boyar maddelerin indirgenme potansiyelleri genellikle -180 mV ile -430 mV arasında bulunmuştur (Dubin ve Wright, 1975). Ong vd. (2008), renk giderme veriminin ortamdaki ORP değerine bağlı olduğunu, -150 mV'den daha düşük ORP verilerinde renk giderme veriminin arttığını vurgulamıştır. Remazol Brilliant Violet 5R azo boyar maddesinin anaerobik-aerobik ardışık koşullarda gideriminin araştırıldığı bir çalışmada ise 12 saat anaerobik reaksiyon süresi kullanıldığında ORP verisi -400

mV olarak gözlenmiştir ve azalan ORP değerlerinde renk giderme veriminin arttığı rapor edilmiştir (Lourenço vd., 2000).

Farklı elektron alıcıların etkisi

Azo boyaların indirgenmesi, mikrobiyal elektron taşınım zincirinde bir son elektron alıcısı olarak görev yapan boyar maddenin indirgenmesiyle gerçekleştiği için, sistemdeki rekabetçi başka elektron alıcılarının bulunmasının azo boya indirgenme hızını etkileyebileceği düşünülmektedir. Tekstil atıksularında boyar maddeler ile rekabet edebilecek elektron alıcıları oksijen, nitrat, sülfat, demir (Fe^{+3}) olarak sıralanabilir. Şekil 5.3.'de farklı redoks çiftlerine ait indirgenme potansiyelleri verilmiştir.



Şekil 5.3. Farklı redoks çiftleri için elektron akışı (Dos Santos vd., 2005)

Oksijen: Atıksu arıtma tesislerinde çalıştırılan anaerobik reaktörlerin yüzeyi genellikle atmosfere açık olarak tasarlanmaktadır. Gerek anaerobik reaktörlerdeki karıştırma ve gerekse de aerobik reaktörlerden gelen geri devir ile anaerobik reaktörlerdeki mikroorganizmalar belirli miktarlarda oksijene maruz kalmaktadır. Oksijenin elektron taşıma zincirindeki en güçlü elektron alıcısı olduğu düşünüldüğünde, sisteme sızan oksijen miktarının, sistemde elektron alıcısı olarak görev yapan azo boyar maddenin anaerobik giderimi üzerine etkisi önem kazanmaktadır.

Oksijenin anaerobik koşullarda renk giderimine olan olumsuz etkisi, elektron taşıma zincirindeki en güçlü elektron alıcısı olmasından (+820 mV) ve azo boyar madde ile kolayca rekabet edebilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum aerobik koşullarda elde edilen düşük renk giderimini

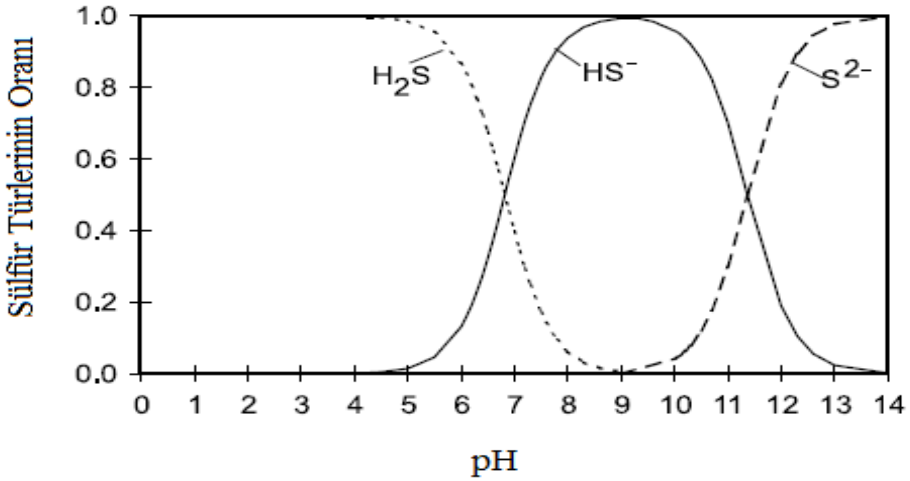
(%10 - %30) açıklamaktadır. Anaerobik renk gideriminde oksijenin etkisi sınırlı sayıdaki araştırıcı tarafından araştırılmış ve renk giderme verimini düşürdüğü bulunmuştur (Chang vd., 2001a; Işık and Sponza, 2003; Ramalho vd., 2004; Xu vd., 2007). Sistemdeki moleküler oksijen, konsantrasyonuna ve reaktörün hidrolik bekletme süresine bağlı olarak, azo redüktaz enzimini inhibe edebilmektedir (Sandhya vd., 2004). Cırık (2010), oksijenin anaerobik renk giderme verimine olan etkisini belirlemek amacıyla 6 saatlik anaerobik reaksiyon süresince mikroorganizmaları farklı debilerde oksijene maruz bırakmıştır. 6 saatlik anaerobik reaksiyon süresi sonrasında renk giderme verimi %91 olarak elde edilirken, sisteme sızan farklı miktarlardaki oksijenin etkisi ile elde edilen verim %81 (0,004 m^3 hava/m^3 reaktör-dakika), %63 (0,008 m^3 hava/m^3 reaktör-dakika) ve %35 (0,02 m^3 hava/m^3 reaktör-dakika) olarak elde edilmiştir. Çalışmada reaktörün bazı zaman aralıklarında çok az da olsa renk artışı gözlenmiştir. Bunun sebebi, renk giderimi yani azo bağının kırılması sonucunda oluşan ara ürünlerin oksijenli ortamda tekrar polimerizasyonu ile renkli ara ürünlere dönüşmesidir (O'Neill vd., 2000; Knapp vd., 1995). Xu vd. (2007) *Shewanella S12* türü bakteri kullanarak anaerobik, mikroaerobik ve aerobik koşullarda azo boyanın arıtılabilirlik çalışmasını yapmıştır. Anaerobik koşullarda %97,6 renk giderme verimi elde edilirken, mikroaerobik koşullarda (0,2-0,5 mg/L oksijen) %61 ve aerobik koşullarda %20 renk giderme verimleri elde edilmiştir ve oksijenin azo boyar madde indirgenmesini inhibe ettiği rapor edilmiştir. Pearce vd. (2006), *Shewanella J18 143* kullanarak yaptığı çalışmada renk giderimi için anaerobik koşulların aerobik koşullara göre çok daha etkili olduğunu vurgulamıştır. Ong vd. (2008), aktif karbon biyofilm konfigürasyonuna sahip ardışık kesikli reaktörde *C.I Acid Orange 7* boyar maddesinin arıtılabilirliğini incelemiştir. Çalışmada oksijenin renk giderme verimine olan etkilerini araştırmak için sistemdeki 0,25 mg/L oksijen seviyesini 3,5 mg/L oksijen olarak yükseltmiştir. Oksijen konsantrasyonundaki artışın sistemdeki KOİ giderme verimini artırdığı fakat renk giderme verimi üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını rapor etmiştir. Bunun nedeni, kullanılan biyofilm reaktörün yüzeyinde (1,2 mg/L oksijen), orta alanında (0,4 mg/L oksijen) ve reaktör tabanında (0 mg/L oksijen) ölçülen farklı oksijen değerlerinin reaktörde farklı redoks potansiyeline sahip biyokimyasal çevreleri oluşturması olarak açıklanmıştır. Sandhya vd.(2004), mikroaerobik ve aerobik koşullar kullanarak karışık azo boyar madde içeren simüle tekstil atıksularında renk giderme çalışmaları yapmıştır. Mikroaerobik koşullarda %79 renk giderme verimi elde edilirken, aerobik koşullarda elde edilen renk giderme verimi %32 olarak düşmüştür.

Sülfat: Tekstil atıksuları genellikle orta veya yüksek konsantrasyonlarda sülfat içermektedir. Tekstil atıksuyunda bulunan sülfat proseste gerçekleşen bazı işlemlerin bir sonucu olarak atıksuya karışabilmektedir. Ayrıca boyama prosesi için seçilen boyar maddelerin kendisi de sülfat

içerebilmektedir. Sülfat bazı durumlarda ise boyama proseslerinde kullanılan indirgenmiş sülfür bileşiklerinin oksidasyonu ile oluşabilir. Sülfat aynı zamanda, alkali boya atıksularının sülfürik asitle nötralizasyonu sonucunda da atıksuya karışabilmektedir. Sodyum sülfat tuzları, elyafın zeta potansiyelini nötralize etmek ve yavaşlatmak, sodyum hidrosülfit ve sodyum sülfit ise boyaların çözünebilirliğini artırmak ve reaksiyona girmemiş boyaları uzaklaştırmak, sülfürik asit ise pH ayarlamak için tekstil endüstrisinde en çok kullanılan sülfürlü bileşikleri oluşturmaktadır.

Boyar madde içeren tekstil atıksularındaki sülfat, sülfat indirgen bakteriler ile biyolojik olarak sülfür bileşiklerine indirgenir. Ancak, sülfatın indirgenmesi sonucunda oluşan sülfür bileşiklerinin rolü çok önemlidir ve azo boyaların indirgenmesinde farklı etki yaratabilir. Bu nedenle sülfat, tekstil atıksularının anaerobik renk giderme verimi üzerinde farklı etkilere sahip olabilir.

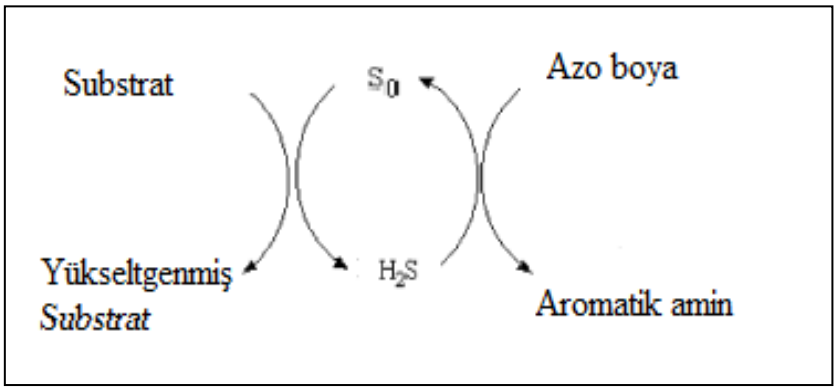
Anaerobik süreçte sülfat, sülfat indirgeyen bakteriler tarafından bir elektron alıcı olarak kullanıldığında elementel kükürt ve organik sülfür bileşikleri oluşmakta ve sülfat indirgenmesi sonucunda H_2S gazı açığa çıkmaktadır. Özellikle boyar madde içeren tekstil atık sularını arıtan arıtma tesislerinde anaerobik sistemde açığa çıkan H_2S gazı rahatsız edici bir koku problemi oluşturmakta ve istenmemektedir. Anaerobik ortamda bulunan sülfür bileşikleri pH'a bağlı olarak değişmektedir (Yoo, 2002). H_2S kontrolü için pH'nın 8–9 arasında kontrol altına alınması gerekmektedir. pH 9'da ortamda H_2S gazı yerine S^{-2} bulunmaktadır. Bu sebeple, reaktör pH'sı ortamda dominant sülfür bileşiğinin kontrol edilmesi için önem taşımaktadır (Şekil 5.4.).



Şekil 5.4. Sülfür türlerinin pH'a bağlı oranları (Yoo, 2002)

Sülfat indirgeyen bakterilerin faaliyetleri sonucu oluşan sülfürün anaerobik arıtımda iki rol oynadığı bilinmektedir: Bir yandan sülfat, mikrobiyal kültürün sülfat indirgeme kapasitesine ve sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak bir elektron alıcısı olarak boyalarla mevcut elektronlar için rekabet

edebilir. Diğer yandan, anaerobik substrat oksidasyonuyla sülfat indirgenmesi boyunca oluşan indirgenmiş kofaktörler, azo boyanın indirgenmesine katkıda bulunabilir. Sülfür bir elektron verici haline dönüşerek renk gideriminin bir kısmından sorumlu olabilir. Şekil 5.5.'de azo boyanın kimyasal olarak hızlandırılmış (sülfür; elektron verici) biyolojik indirgenmesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.5. Hızlandırılmış biyolojik azo boya indirgenmesi

Sülfatın anaerobik renk giderimine olan etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. *Reactive Red 2* azo boyası kullanılarak yapılan bir çalışmada 60 mM konsantrasyonunda sülfatın elektronların azo boyaya transferini engellemediği ve renk gideriminde olumsuz bir etki yaratmadığı gözlenmiştir (Carliell vd., 1995; van der Zee, 2003). Benzer şekilde, Remazol Black 5 boyası kullanılarak yapılan bir çalışmada ortama 10 mmol sülfat eklendiğinde renk giderimine olumsuz bir etki yaratmadığı daha yüksek miktarlarda ilave edilen sülfatın renk giderimine olumsuz etki yarattığı bulunmuştur (Carliell vd., 1995). Cervantes vd. (2007), azo boya RO14'ün indirgenmesini farklı sülfat konsantrasyonlarında incelemiş ve ortamdaki sülfat konsantrasyonunun artmasının genellikle boya indirgenmesini artırdığı, sülfat ve azo boya giderimlerinin tüm inkübasyonlarda ardı ardına gerçekleştiğini bulmuştur. Ortama redoks mediatörü olarak eklenen riboflavin renk giderimini 44 kat artırmıştır. Acid Orange 7 ve Remazol Brillant 5R kullanarak yapılan bir çalışmada da, anaerobik-aerobik ardışık reaktör kullanılmış ve sülfat indirgenmesinin, Remazol Brillant 5R azo boyasının anaerobik biyodegradasyonu için çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak, kullanılan diğer boyalarda aynı etki gözlenmemiştir (Albuquerque vd., 2005). Cırık (2010), farklı sülfat konsantrasyonlarına maruz kalan mikroorganizmaların anaerobik azo boyar madde indirgeme mekanizmasında yer alan biyokimyasal süreçleri değerlendirmiştir. Sülfat sahip olduğu redoks potansiyeli nedeniyle (-220 mV) azo boyar maddenin indirgenme potansiyeli (yaklaşık -430 mV ile -180 mV arasında) ile benzerlik göstermektedir. Sülfatın azo boyar madde indirgenme mekanizmasındaki rolü önemlidir. Elektron alıcısı olarak azo boyar madde ile rekabet

etmekte veya biyolojik sülfat indirgenmesi ile oluşan sülfür (S^0/H_2S, -250 mV;S^0/HS^-, -270 mV) kimyasal olarak azo boyar maddenin indirgenmesinde rol oynamaktadır. Çalışma sonucunda sülfatın anaerobik renk giderme verimini olumsuz etkilemediği, aksine renk giderme verimini hızlandırdığını rapor etmiştir ve anaerobik-aerobik ardışık koşulların aynı reaktörde gerçekleşmesi durumunda reaktörde sülfat birikimi gözlemiştir. Bu nedenle anaerobik ve aerobik koşulların farklı reaktörlerde gerçekleştirilmesini önermiştir.

Sonuç olarak incelendiğinde sülfat indirgenmesinin gerçekleştiği biyokimyasal reaksiyonlarda azo boyar madde indirgenmesi farklı mekanizmalar ile gerçekleşmektedir. Sülfatın mevcut elektronlar için azo boyar madde ile rekabet etmesi durumunda sistemin renk giderme veriminin düşmesi beklenmektedir. Fakat elde edilen bazı verilerde böyle bir durum gözlemlenmemiştir. Aksine renk giderimi sitimüle olmuş ve hızlanmıştır. Bu durum sülfatın indirgenmesi ile oluşan sülfürün kimyasal olarak azo boyar maddenin indirgenmesinde katkı sağlaması olarak yorumlanabilir (van der Zee vd., 2001; Yoo, 2002). Daha önce yapılan çalışmalarda azo boyar maddenin anaerobik indirgenmesinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonların etkili olduğu bildirilmiştir. Özellikle sülfat indirgenmesi ile oluşan sülfürün biyolojik indirgen olduğu rapor edilmiştir (van der Zee vd., 2003). Yapılan çalışmada sülfatın ve sülfürün renk giderme mekanizmasındaki rolü araştırılmıştır. Azo boyar maddelerin (Acid Orange 7 ve Reactive Red 2) kimyasal olarak sülfürle indirgendiği ve sülfürden bağımsız olarak biyolojik reaksiyonlarla da giderildiği gözlenmiştir. Yemashova ve Kalyuzhnyi (2006), azo boyar maddenin mikroorganizma içermeyen koşullarda sülfür ve NADH varlığında giderimini araştırmışlardır. Sülfür konsantrasyonunun artması ile azo boya indirgenme hızının arttığını gözlenmiştir. Fakat ölçülen sülfür konsantrasyonlarının her zaman 0.05 mM'dan daha düşük değerler aldığını ve bunun sebebinin NADH ve redoks mediatörleri gibi diğer indirgen ajanların renk giderme mekanizmasında rolü olduğunu rapor etmişlerdir. Sülfatın indirgenme ürünü olan sülfürün azo boyar madde giderimindeki önemli rolü, bazı durumlarda dezavantaja dönüşebilmektedir. Sülfürün mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yarattığı yapılan bazı araştırmalarda bildirilmiştir. Uberoi ve Bhattacharya (1995), sülfür inhibisyon limitini yaklaşık olarak 14,5 mmol/L sülfür olarak gözlemlemiştir. Bu limitin üzerinde sülfürün sülfat indirgeyen mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yarattığını rapor etmiştir.

Nitrat: Tekstil atıksuları, karakteristiğine bağlı olarak genellikle orta veya yüksek konsantrasyonlarda nitrat içermektedir. Tekstil atıksularındaki en büyük nitrat kaynağı, boyanın kumaşa tutunmasını sağlamak için eklenen nitrat tuzlarıdır. Bu amaç için genellikle sodyum nitrat kullanılır. Aynı zamanda boyar maddenin kendisi de nitrat içerebilir. Nitrat, anaerobik koşullarda

bir elektron alıcısı olarak görev yaparak boyar madde ile rekabet edebilir ve renk giderim performansını etkileyebilir. Remazol Black 5, Remazol Blue R ve Reaktif Blue 5 boyaları üzerinde yapılan çalışmalarda farklı nitrat konsantrasyonlarının renk giderimine etkileri araştırılmış, Remazol Black 5'in renk giderim kapasitesinde azalma görülmüştür (Carliell vd., 1995; Panswad ve Luangdilok, 2000). Bunun nedeninin, atık su içerisindeki nitrat ve azo boyadaki azo bağı arasındaki indirgenme reaksiyonlarının rekabete girmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. Diğer boyalarda nitrat eklenmesinin renk giderimine herhangi bir olumsuz etkisinin olmaması, bu tip boyaların renk gideriminin mikrobiyal parçalanmayla değil, adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleşmesinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Carliell (1993), deney sisteminde nitrat varlığının renk giderimini inhibe ettiğini ifade etmiştir. Bu da nitratın (termodinamik olarak daha uygun bir elektron alıcısı olarak) boyaya (*Procion Red HE-7B*) göre öncelikli olarak indirgendiğini ve sadece tüm nitrat (ve muhtemelen nitrit) indirgendikten sonra boyanın renk giderimi başladığını belirtmiştir.

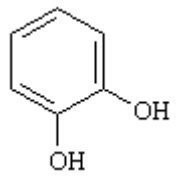
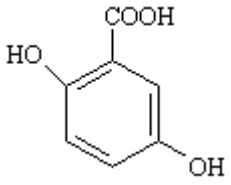
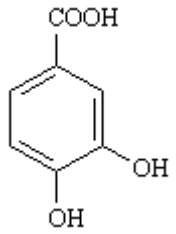
Lourenço vd. (2000) Remazol Brilliant Violet 5R azo boyar maddesinin denitrifikasyon koşullarında araştırmıştır. Nitratın bulunmadığı kontrol koşullarında elde edilen %90 renk giderme verimi, 45 ve 60 mg/L nitrat konsantrasyonlarının içerdiği çalışma koşullarında %75 ve %85 olarak azalmıştır. Nitratın hızlı bir şekilde gideriminin denitrifikasyon prosesinin gerçekleştiğinin bir kanıtı olduğu ve azo boyar madde gideriminin nitratın etkisi ile düştüğünü rapor etmişlerdir. Benzer sonuçlar Wuhrmann vd. (1980) tarafından da bildirilmiştir. Denitrifikasyon basamağı tamamlanmadan azo boyar maddenin anaerobik olarak giderilemeyeceğini vurgulanmıştır. Yapılan başka bir araştırmada farklı yapıdaki boyar maddelerin farklı nitrat konsantrasyonlarında giderimi araştırılmıştır (Panswad ve Luangdilok, 2000). Çalışmada nitratın azo boyar madde giderme verimini yavaşlattığı rapor edilmiştir. Fakat çalışmada nitrat varlığının antrakinon boyar maddesinin giderimini etkilemediği, bu durumun antrakinon boyar maddesinin mikrobiyal degradasyon ile değil adsorpsiyon ile gerçekleşmesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir. Benzer gözlemler Carliell vd. (1995) tarafından da bildirilmiştir. Bu durumun aksine Pearce vd. (2006) nitratın azo boyar madde (Remazol Black B, 50 µM) indirgenmesinde olumsuz etki göstermediğini rapor etmiştir. Elektron verici kaynağı olarak formatın kullanıldığı çalışmada 20 mM sodyum nitrat konsantrasyonlarında bile azo boyar maddenin başarılı bir şekilde giderildiği rapor edilmiştir. Cırık (2010), yaptığı çalışmada farklı nitrat konsantrasyonlarına maruz kalan mikroorganizmaların anaerobik azo boyar madde indirgeme mekanizmasında yer alan biyokimyasal süreçleri değerlendirmiştir. Nitrat sahip olduğu yüksek redoks potansiyeli nedeniyle (+740 mV veya + 410 mV) elektron taşıma zincirindeki oksijenden sonra en güçlü elektron alıcısıdır ve azo boyar maddenin indirgenme potansiyeli arasındaki büyük fark (yaklaşık -430 mV ile -180 mV arasında) azo boyar maddenin sistemdeki

mevcut elektronlar için nitrat ile rekabet etmesi ile sonuçlanmıştır. Denitrifikasyon koşullarında gerçekleşen renk gideriminin nitrat ve nitratın indirgenmesi ile oluşan nitritin tamamen giderildikten sonra gerçekleştiğini rapor etmiştir.

5.1.3.3. Aerobik Aromatik Amin Giderimi

Anaerobik koşullarda azo bağının kırılması ile oluşan aromatik aminlerin bu koşullar altında daha fazla mineralize olamadığı ve aerobik koşullar altında biyolojik ayrışmasının çok daha kolay olduğu bildirilmiştir (Haug vd., 1991). Fakat anaerobik koşullarda mineralize olabilen birkaç aromatik amin türü (aminobenzoik, 2 ve 4- aminofenol, 2, 4-dihidroksianilin ve 5-aminosalisilik asit (5-ASA) saptanmıştır (Anjali vd., 2006). Bunun yanında birkaç çalışmada ise amino benzen sülfonat ve aminonaftalin sülfonat gibi bazı aromatik aminlerin parçalanmasında aerobik koşulların dahi yetersiz kaldığı gözlenmiştir.

Aromatik halkanın kırılması esnasında gerçekleşen reaksiyonlar, biyolojik ayrışmanın gerçekleştiği oksidasyon koşullarına bağlıdır. Moleküler oksijen varlığında çoğu reaksiyon oksidatiftir ve reaktant olarak moleküler oksijen içerir. Bu durumda mikroorganizmalar moleküler oksijeni kullanarak, sentezledikleri monooksijenaz ve dioksijenaz enzimleri ile aromatik halkayı kırarlar.

		
Kateşik	Gentisik	Protokateşik

Şekil 5.6. Aromatik aminlerin biyodegradasyonunda oluşan merkezi ara ürünler

Bu enzimler aromatik bileşikleri kateşik, protokateşik ve gentisik adı verilen birkaç merkezi ara ürüne dönüştürürler (Şekil 5.6). Bu ara ürünler sonrasında dioksijenazlar tarafından tekrar parçalanırlar (Çınar, 2002). Bu enzimler *"Kateşol 1,2-dioksijenaz (C12O), Kateşol 2,3- dioksijenaz (C23O), Gentisik 1,2- dioksijenaz (G12O), Protokateşik 3,4-dioksijenaz (P34O) ve Protokateşik 4,5-dioksijenaz (P45O)"*'dır (Altenschmidt vd., 1993; Çınar, 2002; Wang vd., 2006). Tablo 5.2'de aromatik aminlerin biyodegradasyonunda rol alan enzimlerin gerçekleştirdiği reaksiyonlar gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Aromatik aminlerin biyodegradasyonunda rol oynayan enzimler ve gerçekleşen reaksiyonlar

Enzim Adı	**Gerçekleşen Reaksiyon**
C12O	Kateşol +O2 $\rightleftharpoons$ cis,cis –mükonik asit
C23O	Kateşol+O2 $\rightleftharpoons$ 2-hidroksi mükonik semialdehit
P34O	3,4- dihidroksi benzoat + O2 $\rightleftharpoons$ 3-karboksi-cis,cis-mükonat
P45O	Protokateşik + O2 $\rightleftharpoons$ 4-karboksi-2-hidroksimükonat semialdehit
G12O	2,5- dihidroksi benzoat + O2 $\rightleftharpoons$ malepirüvat

Aromatik aminlerin aerobik basamaktaki gideriminin değerlendirilmesi için kullanılan metotlarda aromatik amin tayini; Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC) kromatogramlarında oluşan piklerdeki azalmalar veya kaybolmalar göz önünde bulundurularak veya ultraviyole (UV) absorbansındaki değişimler dikkate alınarak belirlenmeye çalışılır. Aynı zamanda anaerobik çıkış ile aerobik çıkıştan alınan numunelerde aerobik bakterilerdeki toksisite azalmaları ölçülerek değerlendirilir.

5.1.3.4. Sentetik Tekstil Atıksularının Anaerobik-Aerobik Arıtımında Reaktör Çalışmaları

Tekstil atıksularının biyolojik olarak arıtılabilirliğinde en uygun yöntem olarak kabul edilen ardışık anaerobik-aerobik koşulların sağlanabileceği uygun reaktör tiplerinin seçilmesi önemlidir. Tekstil atıksularının etkili bir şekilde arıtımını sağlamak için akışkan yataklı reaktör, yukarı akışlı çamur reaktör ve paket yataklı reaktörler gibi çok farklı reaktör tipleri kullanılmıştır. Günümüzde ardışık kesikli sistemlerin bu tip atıksuların arıtımındaki başarısı yapılan son çalışmalarda gösterilmiştir. Ardışık kesikli reaktörlerde, doldurma, besleme, çökeltme, boşaltma işlemlerinin tek bir reaktör içerisinde başarı ile sağlanabiliyor olması, bu reaktörlerde işletme kolaylığı sağlamaktadır. Ardışık kesikli reaktör kullanmanın diğer avantajlarından biri ise işletim esnekliğidir. Organik yükü sıklıkla değişebilen tekstil atıksularının arıtılması için bu reaktörler daha uygundur, çünkü reaksiyon süresi giren yüke göre ayarlanabilmektedir. Ayrıca, kolaylıkla uzaklaştırılabilen substratların yüksek organik yükü genellikle çamurun çökelme özelliklerini iyileştiren flamentli bakterilerin gelişimine uygun olmaktadır (Albuquerque vd., 2005).

Şu ana kadar laboratuar koşullarında gerçekleştirilen boyar madde içeren tekstil atıksularının renk giderimi amaçlanarak yapılan laboratuar çalışmaları Tablo 5.3'de verilmektedir. Çalışmalarda kullanılan işletme koşulları, boyar madde türü ve konsantrasyonu, renk giderme verimleri ve anaerobik aromatik amin oluşumu- aerobik aromatik amin giderimi değerlendirilmiştir. Anaerobik-aerobik koşullarda devreden ardışık kesikli reaktör çalışmalarının büyük bir bölümünde başarılı

renk giderme verimleri elde edilmiştir ve anaerobik koşulların renk giderimindeki üstünlüğü açıktır. Farklı kimyasal yapılarda boyar maddeler, farklı substratlar ve farklı anaerobik ve aerobik reaksiyon sürelerinin kullanıldığı çalışmalardan elde dilen veriler tam ölçekli arıtım uygulamaları için optimizasyon çalışmalarında kullanılmaktadır.

Tablo 5.3. Azo boyar madde içeren atıksuların anaerobik aerobik ardışık kesikli reaktör ile arıtım çalışmaları

Reaksiyon Süresi (saat)			Atıksu Karakterizasyonu				Renk Giderimi (%)		Aromatik Aminler			REFERANSLAR
Anaerobik	Aerobik	Toplam	Atıksu Türü[a]	Boyar Madde (BM)	BM Konsantrasyonu (mg/L)	Substrat	Anaerobik	Aerobik[b]	Anaerobik Oluşum[c]	Aerobik Giderim[d]	Analiz metodu[e]	
13	8	24	S	RV5	60-100	Nişasta	30-90	+/0	+	+[i]	1	Lourenço vd. (2000)
9-12	8-12	24	S	RV5, RBk5	60-100	Nişasta	20-90	Bilgi yok	Değerlendirilmemiş	+	1	Lourenço vd. (2001)
9-13	8-12	24	S	RV5	100	Nişasta	Maksimum 90	Bilgi yok	Değerlendirilmemiş	+[i]	1	Lourenço vd. (2003)
10.5	10	24	S	RV5	100	Nişasta	90-99	Bilgi yok	Değerlendirilmemiş	Değerlendirilmemiş	1	Albuquerque vd. (2005)
10.5-17	3.5-10	24	S	AO7	25	Nişasta	5-55					
10.5	10	24	S	AO7	25	Nişasta+Laktat	Maksimum 95					
0-12	8-12	24	G (yün boyama)	Azo ve antrokuinon			+	+		+	2	Cabral Gonçalves vd. (2005)
18	5	24	S	RBk5	20-100	Glikoz+Asetat	58-63	+		-	1	Luangdilok ve Paswad (2000)
18	5	12	S	RBk5	10	Nütrient broth +asetat veya glikoz	68-72	2-8%		Değerlendirilmemiş	2	Panswad vd. (2001a)
0-8	3-11	24	S	RBk5	10-80	Nütrient broth+asetat veya nütrient broth+glikoz	30-61	2-17%		Değerlendirilmemiş	2	Panswad vd. (2001b)
18.5	0.5	24	S	RBk5	533	Nişasta, polivinilalkol, karboksimetilseliloz	86-96	+		+	2	Shaw vd. (2002)
6	6	12	S	RBV5R	100	Glikoz	86	-	+	+[i]	1	Çınar vd. (2008)
12	12	24	S	RBV5R	100	Glikoz	89	-	+	+[i]	1	Çınar vd. (2008)
24	24	48	S	RBV5R	100	Glikoz	72	-	+	+[i]	1	Çınar vd. (2008)
12	11	23	S	Remazol	60-500	Glikoz	95-90	Bilgi	Değerlendirilmemiş	Değerlendirilmemiş		Kapdan ve

				Red RR				yok				Öztürk (2005)
6	6	12	S	RBV5R	100	Glikoz	95-90	-	+	+[i]	1	Cırık (2010)

[a] Atıksu türü: S, sentetik; G, gerçek atıksuyu simgelemektedir.

[b]Aerobik renk giderimi: (+) aerobik koşulların renk giderimine katkısı olduğunu; (-) renk oluşumunu göstermektedir.

[c]Anaerobik aromatik amin oluşumu: (+) Oluşan aromatik aminler miktar olarak verilmemiştir.

[d]Aerobik aromatik amin giderimi: (+) Giderilen aromatik aminler miktar olarak verilmemiştir; (-) aromatik amin giderimi gözlemlenmemiştir; (+[i]), aromatik amin giderimi % olarak verilmiştir.

[d]Aromatik amin analiz metodu: (1) HPLC; (2) UV spektrofotometre.

5.1.3.5. Gerçek Tekstil Atıksularından Biyolojik Arıtma Yöntemi ile Renk Giderim Çalışmaları

Tekstil endüstrisinde oluşan atıksular genel olarak miktar ve bileşim yönünden oldukça değişkenlik göstermektedir. Her geçen gün yenilenen işletme prosesleri ve uygulanan teknolojilerdeki farklılıklar oluşan atıksuların bileşimine yansımaktadır. KOİ, pH, $BOİ_5$, renk ve tuzluluk gibi birçok parametre yüksek değerler göstermektedir. Tekstil atıksularının arıtılabilirliği için yapılan çoğu laboratuvar ölçekli çalışmalarda tek çeşit boyar madde içeren sentetik atıksu kullanılmıştır. Gerçek ölçekli atıksu arıtma tesislerine ulaşan atıksular ise çoğunlukla birden fazla boyar madde içermektedir. Endüstrinin işletme basamağında kullanılan yardımcı kimyasallar ise genellikle sentetik atıksu içeriğinde yer almamaktadır. Bu nedenle sentetik atıksular çoğunlukla gerçek tekstil atıksularını yansıtmamaktadırlar. Laboratuvar ölçekli yapılan bir çalışmanın uygulamaya tam olarak aktarılabilmesi için genellikle pilot ölçekli çalışmalara başvurulur. Yapılan laboratuvar ölçekli çalışmalar ise genelde pilot ölçekli çalışmalar için oldukça faydalı ön bilgiler sağlamaktadır.

Bu bölümde gerçek tekstil atıksularından biyolojik renk giderimi amaçlanarak yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Kapdan ve Alparslan (2005), anaerobik-aerobik ardışık sistemler kullanarak gerçek tekstil atıksularının arıtılabilirliği üzerine araştırmalar yapmıştır. Çalışmalarında anaerobik dolgulu kolon reaktör ve aktif çamur reaktörü kullanmışlardır. 2 günlük reaksiyon süresi ile %90 KOİ ve %85 renk giderimi elde etmişlerdir. 2 günlük reaksiyon süresinin artması; oluşan ara ürünlerin ortamda birikmesi ve mikroorganizmalara toksik etki göstermesi nedeni ile renk giderme verimini olumsuz etkilemiştir. Tekstil atıksularında boyar maddeler ve organik maddeler mikroorganizmaların büyümesi için gerekli karbon ihtiyacını karşılayamamaktadır ve bu nedenle etkin renk giderme verimleri elde edilememektedir. Anaerobik renk giderimini iyileştirmek için çoğu zaman harici bir substrat (elektron verici) kaynağına ihtiyaç duyulur (Telke vd., 2009). Glikoz, işlenmemiş evsel atıksular ve maya renk giderme verimlerini artırmak için substrat kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu şekilde yapılan çalışmalarda, yardımcı substrat olarak farklı atıksuların tekstil atıksuyu ile karıştırılması ile anaerobik çamur yataklı reaktörde %88,5 KOİ giderimi sağlanmıştır (Senthilkumar vd., 2011).

Gerçek tesktil atıksuları ile yapılan çoğu çalışmada ilave nütrient kaynaklarına ihtiyaç duyulmuştur ve %60 oranında iyileşme gözlenmiştir. Azot ve fosfor içeren nütrient kaynakları (örneğin, üre, amonyum asetat, amonyum sülfat ve amonyum fosfat) mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu ve tekstil atık suyunda eksik olan temel besin kaynakları olarak kullanılabilmektedir. Tekstil atıksularının anaerobik arıtımı düşünüldüğünde, KOİ/N oranına özellikle önem verilmelidir. Gerçek tekstil atıksularının biyolojik arıtımı ile yapılan diğer çalışmalar aşağıda Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Gerçek tekstil atıksularının biyolojik arıtımında kullanılan prosesler

Arıtma sistemi	Açıklama	Giderilen kirlilik parametreleri
Hibrid sistem	Baskı atıksuları kullanılmıştır	Atıksuda başlangıç renk ve KOİ değeri 1425 Pt-Co ve 690 mg/L KOİ'dir. %63 KOİ ve%84 renk giderme verimleri elde edilmiştir (Chang vd., 2009)
Bacillus adusta ile zenginleştirilmiş sabit yataklı biyoreaktör	Yünlü ve pamuklu tekstil atıksuyu kullanılmıştır.	%84 renk giderme verimi elde edilmiştir (Anastasi vd., 2010).
Aktif çamur sistemi	Denim tekstil atıksularının arıtımında ön arıtma olarak kullanılmıştır.	%75 renk giderimi ve %91 KOİ giderimi elde dilmiştir (Sahinkaya vd., 2008).
Anaerobik akışkan yataklı reaktör (dolgu malzemesi aktif karbon)	Boyama prosesi atıksularının arıtılması amaçlanmıştır. Bazı işletme parametrelerinin arıtma (OLR, HRT ve harici substrat olarak glukoz eklenmesi) performansına olan etkileri araştırılmıştır..	%95 çözünmüş KOİ giderimi, %95 BOİ giderimi ve%65 renk giderimi elde edilmiştir (Haroun ve Idris, 2009)
Mikroaerobik-aerobik hibrid reaktör	Tüm işletme prosesi atıksularını içermektedir.	%99 renk giderimi ve %94 KOİ giderimi sağlanmıştır (Sandhya vd., 2008)
Batık membran fungal reaktör	Tüm işletme prosesi atıksularını içermektedir.	%99 renk giderimi ve %97 toplam organik karbon (TOC) giderimi sağlanmıştır (Hai vd., 2006)
Anaerobik-aerobik ardışık sistem	Tüm işletme prosesi atıksularını içermektedir.	%85 renk giderimi %90 KOİ giderimi sağlanmıştır (Kapdan ve Alparslan, 2005)
Anaerobik akışkan yataklı reaktör	Tüm işletme prosesi atıksularını içermektedir.	%92 renk giderimi ve %90 KOİ giderimi sağlanmıştır (Somasiri vd., 2008).

REFERANSLAR

Albuquerque, M.G.E., Lopes, A.T., Serralheiro, M.L., (2005). Biological sulphate reduction and redox mediatör effects on azo dye decolourisation in anaerobic–aerobic sequencing batch reactors. *Enzyme And Microbial Technology*, 36, 790-799.

Altenschmidt, U., Oswald, B., Steiner, E., (1993). New aerobic benzoate oxidation pathway via benzoyl-coenzyme A and a 3-hydroxybenzoyl-coenzyme-A in a denitrifying Pseudomonas sp. *Journal of Bacteriology*, 175, 4851-4858.

Anastasi A., Spina F., Prigione V., Tigini V., Giansanti P., Varese G.C., (2010). Scale-up of a bioprocess for textile wastewater treatment using Bjerkandera adusta. *Bioresource Technology*, 101, 3067-3075.

Anjali, P., Poonam, S., Leela, I., (2006). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 59, 73-84.

Bajpai, P., Bajpai P. K., (1994). Biological colour removal of pulp and paper mill wastewaters. *J. Biotechnol*. 33, 211–220.

Ball, A.S., Betts, W.B., Mccarthy, A.J., (1989). Degradation of lignin-related compounds by actinomycetes. *Applied and Environmental Microbiology* 55, 1642-1644.

Baughmann, G.L., Weber, E.J., (1994). Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products. *Environmental Science and Technology* 28, 267-276.

Cabral Goncalves, I., Penha, S., Matos, M., Santos, A.R., Franco, F., Pinheiro, H.M., (2005). Evaluation of an integrated anaerobic/aerobic sbr system for the treatment of wool dyeing effluents. *Biodegradation* 16 (1), 81-89.

Carliell, C.M., (1993). *Biological degradation of azo dyes in an anaerobic system.* MSc thesis, Department of Chemical Engineering, University of Natal.

Carliell, C.M., Barclay, S.J., Buckley, C.A., (1996). Treatment of exausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion laboratory and full-scale trials. *Water SA*, 22, 225-233.

Carliell, C.M., Barclay, S.J., Naidoo, N., (1995). Microbial decolourasition of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, 21, 61-69.

Cervantes, F. J., Enríquez, Javier E., Petatán, Eden Galindo-, Arvayo Héctor, Razo-Flores Elías, Field Jim A., (2007). Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate-reducing conditions. *Chemosphere*, 68 (6), 1082-1089

Cervantes, F.J., (2002). Quinones as electron acceptors and redox mediatörs for the anaerobic biotransformation of priority pollutants. agrotechnology and food sciences. *Sub Department Of Environmental Technology*, Wageningen University, 166p., Wageningen, The Netherlands.

Chang, I. S., Lee, S. S., Choe, E. K., (2009). Digital textile printing (DTP) wastewater treatment using ozone and membrane filtration. *Desalination*, 235(1–3), 110.

Chang, J.S., Chou, Y.P., Chen, S.Y., (2001b). Decolorization of azo dyes with immobilized *Pseudomonas* luteola process. *Biochem*., 36 ,757.

Chang, J.S., Lin, C.Y., (2001a). Decolorization kinetics of a recombinant escherichia coli strain harboring azo-dye-decolorizing determinants from rhodococcus sp. *Biotechnology Letters*, 23, 631-636.

Chen, K.C., Huang, W.T., Wu, J.Y., Houng, J.Y., (1999). microbial decolorization of azo dyes by proteus mirabilis. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 23, 686-690.

Chen, K.C., Wu, J.Y., Liou, D.J., Hwang, S.J., 2003. Decolorization of textile dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology*, 101, 57-68.

Chuphal, Y., V. Kumar and I. S. Thakur (2005). Biodegradation and decolorisation of pulp and paper mill effluent by anaerobic and aerobic microorganisms in a sequential bioreactor. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 21, 1439–1445.

Çınar, Ö., (2002). *Factors influencing biodegradation of benzoate by denitrifying bacterial enrichment cultures.* Clemson University, Ph.D Dissertation, Clemson SC.

Çınar, Ö., Yaşar, S., Kertmen, M., (2008). Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 86, 455-460.

Cırık, K., (2010). *Farklı elektron alıcıların anaerobik renk giderme verimine etkisi.* Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, ISPARTA.

Conneely, A., Smyth, W.F., Mcmullan, G., (1999). Metabolism of the phthalocyanine textile dye remazol turquoise blue by phanerochaete chrysosporium. *FEMS Microbiology Letters*, 179, 333-337.

De Sena R.F., Tambosia J.L., Genena A.K., de F.P.M. Moreira R., Schröderb H. Fr., Joséa H.J. (2009). Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC–MS and LC–MS. *Chemical Engineering Journal*, 152, 151–157.

Donlon, B.A., Razo Flores, E., Luijten, M., Swarts, H., Lettinga, G., Field, J., (1997). Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge-blanket reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology,* 47, 83-90

Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., Van Lier, J.B., (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresearch Technology,* 98, 2369-2385.

Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., Yaya-Beas, R.E., (2003). Effect of redox mediatör aqds on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic egsb reactor. *Enzyme and Microbial Technology,* 33, 942-951.

Dos Santos, A.B., Traverse, J., Cervantes, F.J., van Lier, J.B., (2005). Enhancing the electron transfer capacity and subsequent color removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediatörs. *Biotechnology and Bioengineering,* 89 (1), 42-52.

Dubin, P., and Wright, K. L., (1975). Reduction of azo food dyes in cultures of *Proteus vulgaris*. *Xenobiotica*, 5(9), 563-571.

Edens, W.A., Goins, T.Q., Dooley, D., Henson, J.M., (1999). Purification and characterization of secreted laccase of *Gaeumannomyces graminis* var. tritici. *Applied and Environmental Microbiology,* 65, 3071-3074.

Gingell, R., Walker, R., 1971. Mechanism of azo reduction by Streptococcus faecalis II. The role of soluble flavins. *Xenobiotica,* 1 (3), 231-239.

Glenn, J.K., Gold, M.H., (1983). Decolorization of several polymeric dyes by the lignin degrading basidiomycete phanerochaete chrysosporium. *Applied and Environmental Microbiology,* 45, 1741-1747.

Guo, J.B., Zhou, J.T., Wang, D., Tian, C.P., Wang, P., Uddin, M.S., Yu H. (2007). Biocatalyst effects of immobilized anthraquinone on the anaerobic reduction of azo dyes by the salt-tolerant bacteria. *Water Res*., 41, 426.

Hai, F.I., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K., (2012). Application of a GAC-coated hollow fiber module to couple enzymatic degradation of dye on membrane to whole cell biodegradation within a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science,* 389, 67-75.

Haroun, M., Idris, A., (2009). Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor. *Desalination,* 237(1–3), 357.

Haug, W., Schmidt, A., Nortemann, B., Hempel, D.C., Stolz, A., Knackmuss, H.J., (1991). Mineralization of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by a 6-aminophtalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium. *Applied and Environmental Microbiology*, 57, 3144-3149.

Heinfling, A., Martinez, M.J., Martinez, A.T., Bergbauer, M., Szewzyk, U., (1998). Purification and characterization of peroxidases from the dye-decolorizing fungus bjerkandera adusta. *FEMS Microbiology Letters*, 165, 43-50.

Henderson, A.L., Schmitt, T.C., Heinze, T.M., Cerniglia, C.E., (1997). Reduction of malchite green to leucomalachite green by intestinal bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, 4099-4101.

Hsueh, C.C., Chen, B.Y., Yen C.Y., (2009). Understanding Effects of Chemical Structure on Azo Dye Decolorization Characteristics by *Aeromonas hydrophila. J. Hazard. Mater.,* 167, 995.

Hu, T.L., (2001). Kinetics of azoreductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by pseudomonas luteola.*Water Sci. Technol.,* 43,261.

Işık, M., Sponza, D.T., (2003). Effect of oxygen on decolorization of azo dyes by escherichia coli and pseudomonas sp. and fate of aromatic amines. *Process Biochemistry,* 38, 1183-1192.

Işık, M., Sponza, D.T., (2005). Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater. *Process Biochemistry,* 40, 1189-1198.

Kakahi, F.B., Kulkarni, S., Pathade, G.R. (2011). A review on the role of microorganisms in treatment of paper and pulp industry effluent. *Nature Environment and Pollution Technology,* 10 (3), 361-368.

Kalyani, D.C., Patil, P.S., Jadhav, J.P., Govindwar, S.P.,(2008). Biodegradation of reactive textile dye Red BLI by an isolated bacterium Pseudomonas sp. SUK1. *BioresourceTechnology* 99, 4635–4641.

Kapdan, I. K., & Alparslan, S., (2005). Application of anaerobic–aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. *Enzyme and Microbial Technology,* 36(2–3), 273–279

Kapdan, İ.K., Kargı, F., (2000). Atiksulardan tekstil boyar maddesinin coriolus ile dolgulu kolon reaktörde giderimi. İ.T.Ü. 7. *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu,* 1-7, İstanbul.

Kapdan, I.K., Özturk, R., (2005). Effect of parameters on color and cod removal performance of sbr: sludge age and initial dyestuff concentration. *Journal of Hazardous Materials,* 123, 217-222.

Keck, A., Klein, J., Kudlich, M., Stolz, A., Knackmuss, H.J., Mattes, R., (1997). Reduction of azo dyes by redox mediatörs originating in the naphthalenesulfonic acid degradation pathway of *Sphingomonas sp*. strain BN6. *Applied Environmental Microbiology,* 63, 3684-3690.

Khehra, M.S., Saini, H.S., Sharma, D.K., Chadha, B.S., Chimni, S.S., (2005). Decolorization of various azo dyes by bacterial consortia. *Dyes and Pigments,* 67, 55-61.

Kılıç, N.K., Nielsen, J.L., Yuce, M., Donmez G., (2007). Characterization of a simple bacterial consortium for effective treatment of wastewaters with reactive dyes and Cr(VI). *Chemosphere,* 67,826.

Kirby, N., Marchant, R., Mcmullan, G., (2000). Decolourisation of synthetic textile dyes by *Phlebia tremellusa*. *FEMS Microbiology Letters,* 188, 93-96.

Knapp, J.S., Newby P.S. (1995). The Microbial Decolorization Of An Industrial Effluent Containing A Diazo-Linked Chromophore, *Water Research*, 29, 1807-1809.

Kodam, K.M., Soojhawon, I., Lokhande, P.D., Gawai, K.R., (2005). Microbial decolorization of reactive azo dyes under aerobic conditions.*World J. Microbiol. Biotechnol*., 21, 367.

Kulla, H.G., Klausener, F., Meyer, U., Ludeke, B., Leisinger T., (1983). Interference of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of the azo dyes orange I and orange II. *Arch. Microbiol.,* 135,1.

Kulla, H.G., Klausener, F., Meyer, U., Luedeke, B., Leisinger, T., (1983). Evolution of new bacterial enzyme activities during adaptation to azo dyes. *Archives of Microbiology,* 135, 1-7.

Lee, E.G., Mueller, J.C., Walden, C.C., (1978). Decolorization of bleached kraft mill effluents by algae. *Tappi J.,* 61 (7), 59-62.

Lourenço, N.D., Novais, J.M., Pinheiro, H.M., (2000). Reactive textile dye colour removal in a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology,* 42, 321-328.

Lourenço, N.D., Novais, J.M., Pinheiro, H.M., (2001). Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal of Biotechnology,* 89, 163-174.

Lourenço, N.D., Novais, J.M., Pinheiro, H.M., (2003). Analysis of secondary metabolite fate during anaerobic–aerobic azo dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Environmental Technology,* 24 (6), 679-686.

Luangdilok, W., Paswad, T., (2000). Effect of chemical structures of reactive dyes on color removal by an anaerobic–aerobic process. *Water Science and Technology,* 42 (3–4), 377-382.

novel catechol 1,2-dioxygenase from pseudomonas aeruginosa with benzoic acid as a carbon source process. *Biochemistry,* 41, 1594–1601.

O'neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M., Dele, W., (1999). Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology,* 74, 1009-1018.

O'neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Wilcox, S., (2000). Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology Biotechnology,* 53, 249-254.

Ong, S.A., Toorisaka E., Hirata M., Hano T. (2008). Granular Activated Carbon Biofilm Configured Sequencing Batch Reactor Treatment of C.I. Acid Orange 7, *Dyes and Pigments,* 76, 142-146.

Panswad, T., and Luangdilok, W. (2000). Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Water Research,* 34 (17), 4177- 4184.

Panswad, T., Iamsamer, K., Anotai, J., (2001a). Decolorisation of azo-reactive dye by polyphosphate and glycogen-accumulating organisms in an anaerobic–aerobic sequencing batch reactor. *Bioresource Technology,* 76, 151-159.

Panswad, T., Luangdilok, W., (2000). Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Water Research,*34 (17), 4177- 4184.

Panswad, T., Techovanich, A., Anotai, J., (2001b). Comparison of dye wastewater treatment by normal and anoxic+anaerobic/aerobic SBR activated sludge processes. *Water Science Technology,* 43 (2), 355-362.

Pasti, M.B., Crawford, D.L., (1991). Relationships between the abilities of streptomycetes to decolorize three anthron-type dyes and to degrade lignocellulose. *Canadian Journal of Microbiology,* 37, 902-907.

Pearce, C.I., Christie, R., Boothman, C., (2006). Reactive azo dye reduction by *Shewanella* strain J18 143. *Biotechnology and Bioengineering*, 95, 692-703.

Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthriea, J.T., (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review. *Pigments*, 58, 179.

Pointing, S.B., Bucher, V.V.C., Vrijmoed, L.L.P., (2000). Dye decolorization by sub-tropical basidiomycetous fungi and the effect of metals on decolorizing ability. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16, 199-205.

Pokhrel D., Viraraghavan T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. *Science of The Total Environment* 333, 37-58.

Rafii, F., Cerniglia, C.E., (1993). Localization of the azoreductase of *Clostrium perfringens* by immuno-electron microscopy. *Current Microbiology*, 27, 143-145.

Rafii, F., Franklin, W., Cerniglia, C.E., (1990). Azoreductase activity of anaerobic bacteria isolated from human intestinal microflora. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 2146-2151.

Ramalho, A., Cardoso M.H., Cavaco-Paulo A., Ramalho M.T. (2004). Characterization of azo reduction activity in a novel Ascomycete yeast strain, *Applied and Environmental Microbiology*, 70, 2279-2288.

Russ, R., Rau, J., Stolz, A., (2000). The function of cytoplasmic flavin reductases in the reduction of azo dyes by bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (4), 1429-1434.

Sahinkaya, E., Uzal, N., Yetis, U., Dilek, F. B., (2008). Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1142.

Sandhya, S., Padmavathy, S., Swaminathan, K., (2004). Microaerophilic-aerobic sequental batch reactor for treatment of azo dyes containing simulated wastewater. *Process Biochemistry*, 40, 885-890.

Sandhya, S., Sarayu, K., Swaminathan, K., (2008). Determination of kinetic constants of hybrid textile wastewater treatment system. *Bioresource Technology*, 99, 5793–5797.

Sani R.K., Banerjee, U.C., (1999). Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dyestuff effluent by kurthia sp. *Enzyme Microb. Technol*., 24, 433.

Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S., Govindwar, S.P., (2009). Decolorization and biodegradation of textile dye navy blue her by *Trichosporon beigelii* NCIM-3326. *J. Hazard. Mater.*, 166, 1421.

Sarnaik, S., Kanekar, P., (1999). Biodegradation of methyl violet by *Pseudomonas mendocina* mcm B-402. *Applied and Environmental Microbiology*, 52, 251-254.

Semple, K.T., Cain, R.B., Schmidt, S., (1999). Biodegradation of aromatic compounds by microalgae. *FEMS Microbial Letters*, 170, 291-300.

Senthilkumar, M., Gnanapragasam, G., Arutchelvan, V., Nagarajan, S., (2011). Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 10–14.

Shaw, C.B., Carliell, C.M., Wheatley, A.D., (2002). Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. *Water Research*, 36 (8), (1993-2001).

Singhal, A. and Thakur, I.S., (2012), Two step sequential treatment of pulp and paper mill effluent byCryptococcus albidus and Emericella nidulans var. nidulans in 2L bioreactor. *Can. J. Chem. Eng.*, 90, 739–744.

Smyth, W.F., Mcclean, S., O'kane, E., Banat, I., Mcmullan, G., (1999). Application of electrospray mass spectrometry in the detection and determination of remazol textile dyes. *Journal of Chromatography A*, 854, 259-274.

Somasiri, W., Li, X.-F., Ruan, W.-Q. & Jian, C., (2008). Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater, *Bioresource Technology*, 99, 3692–3699.

Stolz, A., (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 69-80.

Suzuki, Y., Yoda, T., Ruhul, A., Sugiura, W., (2001). Molecular cloning and characterization of the gene coding for azoreductase from *Bacillus sp* OYI-2 isolated from soil. *Journal of Biological Chemistry*, 276 (12), 9059-9065.

Swamy, J., Ramsay, J.A., (1999). The evaluation of white rot fungi in the decolorization of textile dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, 24: 130-137.

Tan, N.C.G., Prenafeta-Boldu, F.X., Opsteeg, J.L., (1999). Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51, 865-871.

Telke, A.A., Kalyani, D.C., Dawkar, V.V., Govindwar, S.P. (2009). Influence of organic and ınorganic compounds on oxidoreductive decolorization of sulfonated azo dye C.I. reactive orange 16. *J. Hazard. Mater*., 172, 298.

Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F., (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: A review. *Bioresour Technol*., 77(3):275– 86.

Uberoi, V., and Bhattacharya, S. K. (1995). Interactions among sulfate reducers, acetogens, and methanogens in anaerobic propionate systems. *Water Environment Research*, 67, 330-339.

Van der Zee, F.P., (2002). *Anaerobic azo dye reduction.* Wageningen University, Ph.D. Thesis, 142p, Wageningen, The Netherlands.

Van der Zee, F.P., Bisschops, I.A.E., Blanchard, V.G., Bouwman, R.H.M., Lettinga, G., Field, J.A., (2003). The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. *Water Research*, 37 (13), 3098-3109.

Van der Zee, F.P., Lettinga, G., Field, J.A. (2001). Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere*, 44, 1169-1176.

Van der Zee, F.P., Villaverde, S., (2005). Combined anaerobic aerobic treatment of azo dyes:a short review of bioreactor studies. *Water Research*, 39, 1425-1440.

Wuhrmann, K., Mechsner K. , Kappeler T. (1980). Investigation On Rate-Determining Factors İn The Microbial Reduction Of Azo Dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology* , 9, 325-338.

Xu, M., Guo J., Sun G., (2007). Biodegradation of textile azo dye by shewanella decolorationis s12 under microaerophilic conditions, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76, 719-726.

Yatome, C., Matsufuru, H., Taguchi, T., Ogawa, T., (1993). Degradation of 4'-dimethylaminoazobenzene-2-carboxylic acid by pseudomonas stutzeri. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 39, 779-781.

Yemashova, Y. and Kalyuzhnyi, S. (2006). Microbial conversion of selected azo dyes and their breakdown products.*Water Science and Technology*, 53, 163-171.

Yoo, E.S., (2002). Kinetics of chemical decolorization of the azo dye C.I. Reactive Orange 96 by sulfide. *Chemosphere*., 47, 925-931.

Yoo, E.S., Libra, J., Adrian, L., (2001). Mechanism of decolorization of azo dyes in an anaerobic mixed culture. *Journal of Environment Engineering*, 127, 844-849.

Yu, J., Wang, X., Yue, P.L., (2001). Optimal decolorization and kinetic modeling of synthetic dyes by pseudomonas strains. *Water Research*, 35, 3579-3586.

Zimmermann, T., Gasser, F., Kulla, H., Leisinger, T., (1984). Comparison of two bacterial azoreductases acquired during adaptation to growth on azo dyes. *Archives of Microbiology*, 138, 37-43.

Zimmermann, T., Kulla, H., Leisinger, T., (1982). Purification and properties of orange ıı-azoreductase from *Pseudomonas* Kf46. *Experientia*, 38, 1380.

Zissi, W., Hybertus, G., Pavlou, S., (1997). Biodegradation of P-amino azo. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 19, 49-55.

5.2. FİZİKOKİMYASAL ARITIM

Fizikokimyasal prosesler, boyar madde içeren endüstriyel atıksulardan özellikle de tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde etkili olarak kullanılan yöntemlerden birisidir. Fizikokimyasal prosesler olarak çeşitli koagülan, dekoloran, yardımcı koagülan ve/veya polimerlerin kullanıldığı koagülasyon-flokülasyon-çökeltim, elektrokoagülasyon vs sayılabilir. El Kitabı'nın bu bölümünde koagülasyon, flokülasyon ve elektrokoagülasyon ile renk gideriminin yanı sıra son zamanlarda boyar madde içeren endüstriyel atıksulardan renk gideriminde etkili bir şekilde kullanılan dekoloranlar da irdelenecektir. Boyar madde içeren endüstriyel atıksulardan birçok boyar maddenin ve dolayısıyla da renk gideriminde koagülasyon-flokülasyon prosesleri endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde uzun süredir uygulanmaktadır. Tesis özelinde atıksu karakterleriyle değişmekle birlikte fizikokimyasal prosesler tamamen olmasa da kısmen renk gideriminde çoğunlukla başarılı olmaktadır. Fizikokimyasal arıtma teknolojileri renk gideriminde etkili bir şekilde kullanılmalarına rağmen, biyolojik proseslere kıyasla daha fazla enerji ve kimyasal gerektirmektedirler (Shaw vd., 2002; Uzal, 2007). Bununla birlikte, özellikle tekstil endüstrisinde kullanılan çoğu boya ve kimyasalların düşük oranlarda biyolojik parçalanabilirliğinden dolayı, biyolojik arıtımla her zaman etkili giderim sağlanamamaktadır (Allegre vd., 2006; Uzal, 2007).

5.2.1. Koagülasyon-Flokülasyon

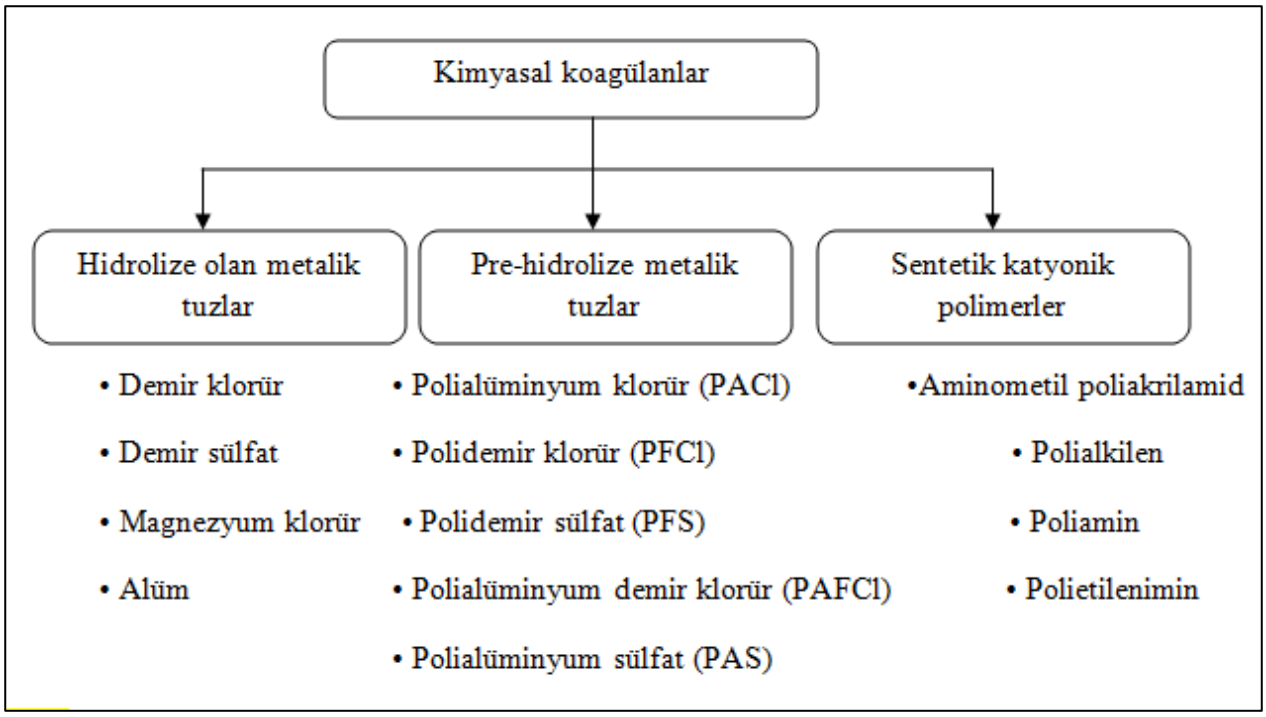
Boyar madde içeren atıksuların arıtımında veya ön arıtımında düşük maliyet sebebiyle koagülasyon uzun yıllardan beri uygulanmaktadır (Anjaneyulu vd., 2005; Golob vd., 2005). Bununla birlikte çamur üretimine sebep olmaktadır ve bazı çözünebilir boyaların gideriminde etkili olamamaktadır (Anjaneyulu vd., 2005; Hai vd., 2007). Boyama işleminden sonra oluşan küçük hacimdeki oldukça renkli atıksulardan renk gideriminde kullanılması durumunda, oluşan çamur miktarı daha az olmaktadır (Golob vd., 2005). Suda çözünebilir boyaların koagülasyonla giderilmesi zordur. Ayrıca sentez teknolojilerinin gelişmesiyle, kompleks yapıda birçok boya sentezlenmekte ve bu durum doğru koagülan seçiminde sorun oluşturmaktadır (Yu vd., 2002).

Koagülasyon/flokülasyon ile renk giderimi hedeflendiğinde, öncelikle arıtılması istenen renkli atıksuyun özelliğine, kullanılan boyaların özelliğine göre bir seçimde bulunulmalıdır. Genellikle, boya konsantrasyonu ve boya çözünürlüğünün artmasıyla renk giderimi azalmaktadır (Bouyakoub vd., 2009; Zahrim vd., 2010). Kimyasal koagülasyon kompleks bir olaydır. Bu sebeple belli şartlar altında koagülanın ne şekilde reaksiyon vereceğini bilmek oldukça kritiktir. Farklı boya çeşitleri için optimum koagülasyon koşullarının ayrı ayrı belirlenmesi gerekmektedir. Koagülasyonun

verimliliği, doğru koagülan seçimi ve uygun pH, koagülan dozu, karıştırma süresi gibi proses değişkenlerinin optimizasyonu ile artırılabilmektedir (Verma vd., 2012). Boya ile birlikte önemli miktarda AKM, çözünmüş maddeler, tuz ve metal içeren tekstil atıksularından, koagülasyonla etkili bir biçimde renk ve KOİ giderimi sağlanabilmektedir (Joo vd., 2007).

Doğal renk sularda özellikle negatif yüklü kolloidal partiküller ve doğal organik maddeler sebebiyle bulunmaktadır. Bu nedenle renk giderimi, alüminyum ve demir gibi katyonik metal iyonları içeren tuzlar vasıtasıyla koagülasyon ile sağlanmaktadır (Birgül, 2006). Askıda veya kolloid haldeki partiküllerin destabilizasyonu, solüsyon pH'sının ayarlanması ve koagülanların eklenmesi ile mümkün olmaktadır. Vat boyaların arıtımında genel olarak koagülasyon metodu uygulanmaktadır. Suda çözünemeyen vat boyalar, kireç, alüm, demir sülfat ve polielektrolit gibi koagülanlar kullanılarak uzaklaştırılmaktadır (Uzal, 2007). Koagülasyon prosesinde organik koagülanlarla ya da organik polimerlerle renk gideriminde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Organik polimerler pahalı olmalarına rağmen, daha az çamur oluşumuna sebebiyet verdiklerinden daha çok tercih edilmektedir (EPRI, 1996; Birgül, 2006).

Polielektrolitler ile de etkili renk giderimi yapılabilmektedir. Polielektrolitlerin eklenmesi ile flokların büyümesi sağlanmakta ve çökelme daha hızlı gelişmektedir. Polielektrolitler yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerdir. Koagülanla birlikte 1-5 mg/L gibi küçük dozlarda polielektrolit eklendiğinde, koagülan yardımcısı olarak adlandırılırlar. Genel olarak polielektrolitler pH değişimlerinden etkilenmemekte, koagülan gibi işlev görmektedir. Çok miktarda iyon oluşumuna sebep olup, polimer ve elektrolit özellikleri göstermektedir. Polielektrolitlerin en büyük özelliği, büyük flok oluşumuna sebep olmalarıdır. Dolayısıyla flok çökelmeleri daha hızlı olmakta, renk giderim maliyetleri azalmakta ve çökelen çamur hacmi daha az olmaktadır (Bidhendi vd., 2007; Verma vd., 2012). Tekstil atıksularından renk gideriminde kullanılan kimyasal koagülanlar Şekil 5.7'de üç kısımda sınıflandırılmıştır.



Şekil 5.7. Kimyasal koagülanların sınıflandırılması (Verma vd., 2012)

Pre-hidrolize metalik tuzların genellikle alüm, demir klorür, demir sülfat gibi hidrolize olan tuzlardan daha etkili olduğu belirtilmiştir (Jiang ve Graham, 1998). Polialüminyum klorür (PACl), polialüminyum demir klorür (PAFCl), polidemir sülfat (PFS) gibi pre-hidrolize koagülanlar ile düşük sıcaklıklarda bile etkili renk giderimi elde edilmiştir. Gregory ve Rossi (2001)'nin yapmış olduğu bir çalışmada eşit dozlarda kullanılan PACl'nin, alüme göre daha hızlı ve daha güçlü flok oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Pre-hidrolize koagülanlar, önce nötralize edildiği için, suyun pH'sını daha az etkilemekte, dolayısıyla pH kontrolü ihtiyacını azaltmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların birçoğu negatif yüklü olduğundan, daha iyi renk giderimi sağlamaları bakımından katyonik polimerler tercih edilmektedir. Bununla birlikte mekanizmaları tam olarak bilinmemektedir. Bu bakımdan giderim mekanizmasını kontrol eden tüm kritik parametrelerin dikkate alınması gerekmektedir. Bazı araştırmacılar koagülasyonu etkileyen en önemli parametrelerin pH ve alüm (El-Gohary ve Tawfik, 2009), $FeCl_3$ (Kim vd., 2003; Bidhendi vd., 2007), $MgCl_2$ (Tan vd., 2000; Semerjian ve Ayoub, 2003; Gao vd., 2007), PACl (Sanghi ve Bhattacharya, 2005; Choo vd., 2007), kireç (Mishra vd., 2002; Georgiou vd., 2003), demir sülfat ve organik polimerik koagülanlar (Mishra vd., 2002; Bidhendi vd., 2007) gibi uygulanan koagülan dozları olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, karıştırma hızı ve süresi (Gurses vd., 2003), sıcaklık ve reaksiyon süresi de (Ong vd., 2005; Naimabadi vd., 2009) renk giderimini etkilemektedir. Tüm bu faktörlerin optimizasyonu proses etkinliğini artırmaktadır. Tekstil atıksularından renk gideriminde

kullanılan çeşitli koagülanlar ve renk giderim verimleri Tablo 5.5'de gösterilmiştir. Bu veriler baz alınırken, koagülanların renk giderim etkinliklerinin, doz, pH, karıştırma süreleri gibi proses değişkenlerinin boyar madde türü ve atıksu içeriğine bağlı olarak değişebileceği unutulmamalıdır.

Tablo 5.5. Tekstil atıksuları ile yapılan çeşitli çalışmalarda kullanılan kimyasal koagülanların renk giderimine etkileri (Verma vd., 2012)

Koagülanlar	**Optimum doz (mg/L)**	**Boya cinsi**	**Optimum pH**	**Renk giderimi (%)**	**Referans**
Potasyum ferrat	100		6,5-8,5	95	Ciabatti vd., 2010
Polialüminyum klorür (PACl)	10		7,2	99,9	Choo vd., 2007
Alüm	200		5,3	78,9	El-Gohary ve Tawfik, 2009
Alüm	5000		4	74	Kumar vd., 2008
Alüm	20	Reaktif ve asidik	Nötral pH	98	Golob vd., 2005
Demir sülfat	200	Sülfür	9,4	90	Bidhendi vd., 2007
Demir sülfat	400	Reaktif	12,5	90	Georgiou vd., 2003
Demir sülfat	1000		9,5	60	Selçuk, 2005
Demir klorür	400	Sülfür	8,3	100	Bidhendi vd., 2007
Demir klorür	293	Reaktif ve dispers	6	71	Kim vd., 2004
Magnezyum klorür	400	Reaktif	11	85	Tan vd., 2000
Magnezyum klorür	120		11	100	El-Gohary ve Tawfik, 2009
Magnezyum klorür	800	Reaktif ve dispers	12	98	Gao vd., 2007
Polialimünyum klorür (PACl)	800		7,5	75	Tun vd., 2007

Tablo 5. 5'de görüldüğü üzere, asidik ve reaktif boyaların alüm ile koagülasyonunda optimum pH nötral pH değeri olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte, polielektrolit eklenmesi ile renk giderimi artmıştır. PACl, alüminyum bazlı bir koagülandır. PACl'ler, alüme çok benzemesine rağmen birkaç önemli farkı bulunmaktadır. Bu farklar, kısmen önce nötralize edilmesi, sülfat yerine klorür içermesi, alüminyum içeriğinin üç kat daha fazla olması, hızlı agrega olması, büyük ve ağır flok oluşturmasıdır. Ayrıca PACl'ler geniş pH aralıklarında (pH 7-10) iyi renk giderimi sağlamaktadır.

$FeSO_4$ için boyar madde türü ve atıksu içeriğine bağlı olarak optimum pH aralığı 7-9 olabilir. Bazı araştırmacılar polielektrolit eklenmesi ile genellikle bulanıklığın arttığını ve çökelen çamur miktarının arttığını belirtmişlerdir. İstenmeyen bu durum, polielektrolit dozunun 2 mg/L'den daha az konsantrasyonda seçilmesi ile elimine edilebilir (Bidhendi vd., 2007). Magnezyum klorür için optimum pH aralığı 9-12 aralığındadır (Gao vd., 2007; El-Gohary ve Tawfik, 2009). Alüm ve magnezyum klorürün fazla çamur miktarları üretmesi dezavantajlı yönlerinden biridir. Düşük konsantrasyonlarda demir klorürün renk gideriminde çok başarılı olmadığı görülmüştür (Kim vd., 2004; Golob vd., 2005; Bidhendi vd., 2007). Bununla birlikte, demir klorür ile birlikte az miktarda katyonik polimer kullanıldığında renk giderimi önemli ölçüde artmıştır (Suksaroj vd., 2005). PFS'nin koagülan olarak kullanılması ile ilgili oldukça az bilgi mevcuttur. PFS suda pratik olarak çözündüğünden ve $(Fe_2(OH)_3)^{3+}$, $(Fe_2(OH)_2)^{2+}$, $(Fe_8(OH)_{20})^{4+}$ gibi çökelmeye eğilimli büyük miktarda polinükleik kompleks bileşikler oluşturduğundan, oldukça iyi koagülan olarak görünmektedir. Avantajları, flokların kolay çökelmesi, geniş pH aralığında çalışılabilmesi, düşük demir içeriği, yüksek ağır metal giderim oranı olarak sayılabilir (Verma vd., 2012).

5.2.2. Elektrokoagülasyon

Halihazırda uygulanan fizikokimyasal ve biyolojik prosesler, fazla çamur oluşumu, yüksek işletme maliyetleri, atıksu türüne bağlı olarak renk giderim verimlerindeki değişkenlikler, bazı boyar maddelerin mikroorganizmalar üzerine toksik etkisi gibi dezavantajlara sahiptir. Tekstil atıksuları genellikle yüksek pH ve renk içeriği, düşük biyolojik parçalanabilirlik gibi özellikler göstermektedir (Lin ve Chen, 1997). Tekstil ürünlerinin çeşitliliğindeki artış ve buna bağlı olarak yüksek değişkenlikte kimyasal özelliklere sahip birçok boyar maddenin kullanılması, bu sektörün atıksularının arıtılmasını daha zor hale getirmektedir (O'Neill, 1999). Koagülanların tekstil atıksularından renk giderim verimleri çok değişkenlik gösterebilmektedir (Vlyssides vd., 1999). Öte yandan, yapılan bazı çalışmalar, tekstil atıksularının arıtımında KOİ, bulanıklık ve çözünmüş katı maddelerin elektrokoagülasyon prosesi ile etkili bir şekilde giderildiğini göstermektedir (Lin ve Chen, 1997; Can vd., 2003; Kobya vd., 2003; Bayramoglu vd., 2004; Daneshvar vd., 2004; Eyvaz vd., 2006).

Elektrokoagülasyon prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon mekanizmalarının biri veya birkaçına dayanmaktadır (Lin ve Chen, 1997). Elektrokoagülasyonda pıhtılaşma ve çökelme mekanizmaları, sisteme kimyasal madde ilave etmeden, elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığı ile gerçekleştirilmektedir (Koparal vd., 1999). Elektrokoagülasyon, kolloidlerin, süspansiyonların ve emülsiyonların elektriksel yüklerden

etkilenmesi prensibine dayanır (Bayar vd., 2012). Alüminyum ve demir gibi metal anotlar, anodik çözünmeye uğramakta ve hidroliz ile metal hidroksitler oluşmaktadır. Bazı avantajlarından dolayı elektrokoagülasyon prosesi, farklı endüstriyel atıksuların arıtılmasında etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal prosesler uzun süreli kullanımlarda az problemli ve daha az masraflı olabilir. Bu avantajlar elektro-koagülasyon yönteminin yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Birgül, 2006).

Laboratuar çalışmalarında tekstil atıksularından renk giderilmesinde kullanılan elektrokoagülasyon sistemi, elektrik akımının verildiği, demir anot ve katottan oluşan elektrot plakalarının bulunduğu kapalı bir boru sisteminden oluşmaktadır. Kullanılan demir elektrotuna elektrik akımı verildiği zaman elektrot çözünmeyen demir hidroksil üretmektedir. Atıksu, bu sistemden geçirildiği zaman boyar maddeler yumaklaşmakta ve çökelmektedir. Renk giderilmesinde kimyasal indirgenme, elektroflotasyon gibi fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar etkili olmaktadır. Sistemin verimi kullanılan boya tipine, elektrik akımına, elektrot tipine, sıcaklığa, pH, ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişebilmektedir (Şeker, 2007). Farklı boya tipleri (dispers, direkt ve asit boyalar) üzerinde alüminyum ya da demir elektrotlar kullanılarak yapılan elektrokimyasal işlemler renk gideriminde iyi sonuçlar vermiştir.

Elektrokoagülasyon prosesi, genellikle çözünür ve çözünemeyen boyaların gideriminde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, reaktif boyalar, elektrokimyasal arıtma proseslerini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, herhangi bir çamur oluşumuna sebep olmazken, yüksek elektrik maliyeti prosesin uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır (Verma vd., 2012). Bir diğer dezavantaj ise, elektrotlardan suya salınabilecek çözünmüş metaller ve klorlanmış organiklerden kaynaklanan ikincil kirletici oluşma hususlarıdır. Liu vd. (2007), elektrokoagülasyon metodu ile tekstil atıksuyundan renk giderimini araştırmışlardır. pH 6-7 değerlerinde, 1,5 A akımda, 20 dakika çalışma sonrasında %90'ın üzerinde renk giderimi elde etmişlerdir. Akım şiddetinin 1 A'dan 2,5 A'ya çıkarılması renk giderimini az miktarda değiştirmiştir. pH 5-8 değerlerinde akım şiddetinin 1 A'dan 2,5 A'ya çıkarılmasıyla renk giderimi %80'lere ulaşmıştır (Liu vd., 2007).

5.2.3. Dekoloranlar

Fizikokimyasal prosesler içerisinde, boyar madde içeren endüstriyel atıksulardan renk giderimi için dekoloranlar da kullanılmaktadır. Dekoloranlar polimer bazlı olup, katyonik, anyonik, ya da iyonik olmayan türlerdedir. Yüksek renk giderme özelliğine sahip organik polimerik koagülan olan dekoloranlar genellikle tekstil atıksularındaki boya pigmentlerinin giderilmesinde kullanılır. Renk gideriminin yanında KOİ, bulanıklık ve AKM miktarlarını da ciddi anlamda azaltmaktadırlar.

Dekoloranların temel uygulama alanları tekstil atıksuları ve sızıntı suları olmakla birlikte, metal, gıda, kimya, içki sanayi, maden, deri, petrol, kağıt, organize sanayiler v.b sektörlerin atıksularında da renk giderimi sağlamaktadır (Marmara Kimyasal, 2012). Ülkemizde boyar madde içeren endüstriyel atıksulardan özellikle de tekstil atıksularından renk gideriminde ve deşarj renk standartlarının sağlanmasında dekoloranlar son yıllarda atıksu arıtma tesislerinde kullanılmaya başlanmıştır. Bir çok tesisten elde edilen verilere göre, dekoloranlar etkin bir şekilde renk giderimi sağlamaktadır. Ticari olarak satılan çeşitli dekoloranlar mevcuttur. Bunların çoğunluğu genellikle katyonik özelliktedir. Bu dekoloranlara örnek olarak polialüminyum klorür hidroksit, DMA-Epiklorohidrin, polidadmac, poliamin ve poliamidik polimerler gösterilebilir (AKKİM, 2012; ÜLKEM Kimya, 2012). Polialüminyum klorür hidroksit katyonik bir inorganik polimerdir. Katyonik özelliğinden dolayı sudaki negatif yüklü kolloidleri ve bileşikleri nötralize edip birbirlerine yaklaştırarak koagülasyonu sağlar. pH 6,5-8,0 arası uygulanmaktadır. Renk giderimi uygulamalarında, uygulanacak olan dozaj miktarı jar testi ile belirlenmelidir. Jar testi yaparken işletme şartları da göz önünde bulundurulmalıdır (Hidrosiskimya, 2012).

DMA-Epiklorohidrin ve polidadmac dekoloranları, atık yağlardan suyun ayrılması ve boya koagülasyonu için uygundur. Bu dekoloranlar su içinde çözünmüş katyonik polimerlerdir (AKKİM, 2012). Metal tuzları içermedikleri için çamur oluşturmazlar. Askıdaki anyonik maddelerin yüklerini nötralize ederek ve bir araya getirerek çökeltirler. Geniş pH aralıklarında (1-14) kullanılabilirler (AKKİM, 2012; Hidrosiskimya, 2012). Polyamidik polimerler de katyonik özellik göstermektedir. Tekstil atıksularından renk gideriminde kullanılan organik polyamidik bir dekolorandır. Daha iyi bir sonuç alabilmek için doğrudan biyolojik veya çökeltim tankının içerisine enjekte edilebilmektedir. Eklenecek dekoloran dozu, arıtılması istenen atıksuyun renk değerlerine göre ayarlanabilir. Suyun pH aralığının 7,5-8 aralığında olması önemlidir (Hidrosiskimya, 2012).

Dekoloranlar ile endüstriyel atıksulardan renk giderimi üzerine yapılan çeşitli bilimsel çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda organik polimerik flokülanların, inorganik flokülanlara göre daha avantajlı olduğu belirtilmektedir. Bu sebeple, yeni organik flokülanların üretimine yönelik çeşitli yayınlar da mevcuttur. Wang ve Wang (2004)'ın Çin'de ve gelişmiş ülkelerde polidadmac ve poliamin üretim teknolojilerinin karşılaştırılmasına yönelik bir çalışması bulunmaktadır. Xu vd. (2003), atıksulardan boya giderimi sağlamak üzere disiyandiamid formaldehit ile polialüminyum klorürün karışımından oluşan katyonik organik bir flokülan sentezlemişlerdir. Flokülan ve eklenen kimyasalların dozları, eklenme sıraları, pH etkisi gibi faktörlerin renk giderimine olan etkilerini araştırmışlardır. Xu vd. (2003)'nin yapmış oldukları çalışma sonucunda, test edilen 100 mg/L boya

konsantrasyonunda (8 farklı boya), pH 8-9 civarlarında, 0,4-1,5 mL/L dekoloran ve 40-80 mg/L PAC konsantrasyonlarında, %96'nın üzerinde renk giderimi sağlanmıştır. KOİ giderimleri dikkate alındığında ise, farklı boya çeşitlerine göre giderim verimlerinin değiştiğini tespit etmişlerdir.

Li vd. (2008)'nin yapmış oldukları bir çalışmada disiyandiamid ve formaldehit kullanarak sentezledikleri flokülan ile renk giderimini araştırmışlardır. Disiyandiamid-formaldehit karışımına $Na_2S_2O_3$ ekleyip/eklememe durumunun renk giderimine olan etkisini karşılaştırmışlardır. Yaptıkları çalışma sonunda, $Na_2S_2O_3$ eklenen durumlarda renk gideriminde önemli miktarda artış olduğu gözlenmiştir. pH 7-12 aralığında, %98'den fazla renk giderimi elde edilmiştir (Li vd., 2008). Yu vd. (2004), boya endüstrisi atıksularından disiyandiamid-formaldehit karışımının, polialüminyum klorürün ve demir sülfatın renk ve KOİ giderimine olan etkilerini karşılaştırmışlardır. Bu çalışmanın sonucu olarak, 200 mg/L dozda, pH 11-13 civarlarında, disiyandiamid-formaldehit, polialüminyum klorür ve demir sülfata göre daha iyi giderim verimleri sağlamıştır. Daha az miktarlarda dekoloran kullanımı ile işletme maliyetleri de düşebilir (Yu vd., 2004).

REFERANSLAR

AKKİM. (2012). http://www.akkim.com.tr

Allegre C., Moulin P., Maisseu M., Charbit F. (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269, 15-34.

Anjaneyulu Y., Chary N.S., Raj D.S.S. (2005). Decolourization of industrial effluents available methods and emerging technologies-a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 4, 245-273.

Bayar S., Boncukcuoglu R., Fil B.A., Yılmaz A.E. (2012). Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak Direct Red 23 boyar maddesinin gideriminin incelenmesi. *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.,*2(2), 21-28.

Bayramoglu M., Kobya M., Can O.T., Sozbir M. (2004). Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 37, 117–125.

Bidhendi GR.N., Torabian A., Ehsani H., Razmkhah N. (2007). Evaluation of industrialdyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid. *Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering*, 4, 29-36.

Birgül A. (2006). *Tekstil atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı.* Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.

Bouyakoub A.Z., Kacha S., Lartiges B.S., Bellebia S., Derriche Z. (2009). Treatment of reactive dye solutions by physicochemical combined process. *Desalination and Water Treatment*, 12, (1-3), 202-209.

Can O. T., Bayramoglu M., Kobya M. (2003). Decolorization of reactive dye solutions byelectrocoagulation using aluminum electrodes. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 3391–3396.

Choo K.H., Choi S.J., Hwang E.D. (2007). Effect of coagulant types on textilewastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system.*Desalination*, 202, 262-270.

Ciabatti I., Tognotti F., Lombardi L. (2010). Treatment and reuse of dyeing effluentsby potassium ferrate. *Desalination*, 250, 222-228.

Daneshvar N., Sorkhabi H. A., Kasiri M. B. (2004). Decolorization of dye solution containingAcid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*, B112, 55–62.

El-Gohary F., Tawfik A. (2009). Decolourisation and COD reduction of disperse andreactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequentialbatch reactor (SBR) process. *Desalination*, 249, 1159-1164.

EPRI (1996). The Efficacy of Color Removal Techniques in Textile Wastewater Treatment, Hydroscience, *Epri Project* 3329-01.

Eyvaz M., Bayramoğlu M., Kobya M. (2006). Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: Teknik ve ekonomik değerlendirme. *Itü Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü*, 16, 1-3, 55-65.

Gao B.Y., Yue Q.Y., Wang Y., Zhou W.Z. (2007). Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride. *Journal of Environmental Management*, 82, 167-172.

Georgiou D., Aivazidis A., Hatiras J., Gimouhopoulos K. (2003). Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Water Research*, 37, 2248-2250.

Golob V., Vinder A., Simonic M. (2005). Efficiency of coagulation/flocculation method for treatment of dye bath effluents. *Dyes and Pigments*, 67, 93-97.

Gregory J., Rossi L. (2001). Dynamic testing of water treatment coagulants. *Water Science and Technology, Water Supply*, 1(4), 65-72.

Gurses A., Yolcin M., Dogar D. (2003). Removal of remazol red RB by using Al (III) as coagulant-flocculant; effect of some variables on settling velocity. *Water, Air and Soil Pollution*, 146, (1-4), 297-318.

Hai F.I., Yamamoto K., Fukushi K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 315-377.

Hidrosiskimya. (2012). http://hidrosiskimya.net/

Jiang J.Q., Graham N.J.D. (1998). Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation-a review. *Water SA*, 24, 237-244.

Joo D. J., Shin W. S., Choi J. H., Choi S. J., Kim M. C., Han M. H., Ha T. W., Kim Y. H. (2007). Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and Pigments*, 73, 59-64.

Kim T., Park C., Shin E., Kim S. (2003). Effects of Cl-based chemical coagulation on electrochemical oxidation of textile wastewater. *Desalination*, 155, 59-65.

Kim T.H., Park C., Shin E.B., Kim S. (2004). Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride, *Desalination* 161, 49-58.

Kobya M., Can O. T., Bayramoglu M. (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B110, 163–178.

Koparal A.S., Gökçen Ş., Öğütveren Ü. (1999). Petrol formasyon suyunun elektrokimya ve geleneksel yöntemler ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, Cilt I, 370-379.

Kumar P., Prasad B., Mishra I.M., Chand S. (2008). Decolorization and COD reductionof dyeing wastewater from a cotton textile mill using thermolysis andcoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 635-645.

Li Y., Ren H., Luan Z. (2008). Removal of acid red B from solutions by flocculation with dicyandiamide-formaldehyde condensation product. *Chinese journal of Environmental Engineering*, 2008-3.

Lin S.H., Chen, M.L. (1997). Treatment of textile wastewater by electrochemical methods forreuse. *Water Research*, 31, 868–876.

Liu Z., Liu W., Zheng X. (2007). Study on the treatment for dyeing wastewater by electro-coagulation-floatation method. *Industrial Safety and Environmental Protection*,2007-4.

Marmara Kimyasal. (2012). http://renkgiderici.com/

Mishra A., Srinivasan R., Dubey R. (2002). Flocculation of textile wastewater by plantago psyllium mucilage. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 592-596.

Naimabadi A., Attar H.M., Shahsavani A. (2009). Decolorization and biological degradation of azo dye reactive Red2 by anaerobic/aerobic sequential process. *Iranian Journal of environmental Health, Science and Engineering*, 6(2), 67-72.

O'Neill C. (1999). Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. *School of Applied Sciences, University of Glamorgan*, Pontypridd, Mid Glamorgan, CF37 1DL, UK.

Ong S.A., Toorisaka E., Hirata M., Hano T. (2005). Decolorization of azo dye (Orange II) in a sequential UASBeSBR system. *Separation and Purification Technology*, 42, 297-302.

Sanghi R., Bhattacharya B. (2005). Comparative evaluation of natural polyelectrolytes psyllium and chitosan as coagulant aids for decolourisation of dye solutions. *Water Quality Research Journal of Canada*, 40, 97-101.

Selçuk H. (2005). Decolourisation and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*, 64, 217-222.

Semerjian L., Ayoub G.M. (2003). High pH magnesium coagulation flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*, 7, 389-403.

Shaw C.B.,Carliell C.M., Wheatley A.D. (2002). Anaerobic/aerobic treatment of colored textile effluents using sequencing batch reactors. *Water Research*, 36, 1993–2001.

Suksaroj C., Heran M., Allegre C., Persin F. (2005). Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and /or reverse osmosis for water reuse. *Desalination*, 178, 333-341.

Şeker A.F. (2007). *Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Gebze.

Tan B.H., Teng T.T., Omar A.K.M. (2000). Removal of dyes and industrial dye wastesby magnesium chloride. *Water Research*, 34, 597-601.

Tun L.L., Baraoidan W.A., Gaspillo P.D., Suzuki M. (2007). A study on the relative performance of different coagulants and the kinetics of COD in the treatment ofa textile bleaching and dyeing industrial wastewater. *ASEAN Journal of ChemicalEngineering*, 7, 49-60.

Uzal N. (2007). *Recovery and reuse of indigo dyeing wastewater using membrane technology*. Doktora tezi, ODTÜ, Ankara.

ÜLKEM Kimya. (2012). www.ulkemkimya.com.tr

Verma A.K., Dash R.R., Bhunia P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93, 154-168.

Vlyssides A.G., Loizidou M., Karlis P.K., Zorpas A.A., Papaioannou D. (1999). Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *Journal of Hazardous Materials*, B70, 41 – 52.

Wang L., Wang, W. (2004). Application research on polymer organic flocculants. *Science & Technology of Baotou Steel (Group)Corporation*, 2004-05.

Xu X., Zeng X., Lu X., Chen Y., Sun H. (2003). Study of a high-efficiency decolorant for treatment of wastewater from dye-stuff production. *Industrial Water & Wastewater*, 2003-01.

Yu Y., Zhuang Y.Y., Li Y., Qiu M.Q. (2002). Effect of dye structure on the interaction between organic flocculant PAN-DCD and dye. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6), 1589-1596.

Yu Y., Feng H., Yang W. (2004). Research on high efficiency flocculation of dicyandiamide-formaldehyde for treatment of wastewater from dyeing industry. *Jiangsu Chemical Industry*, 2004-2.

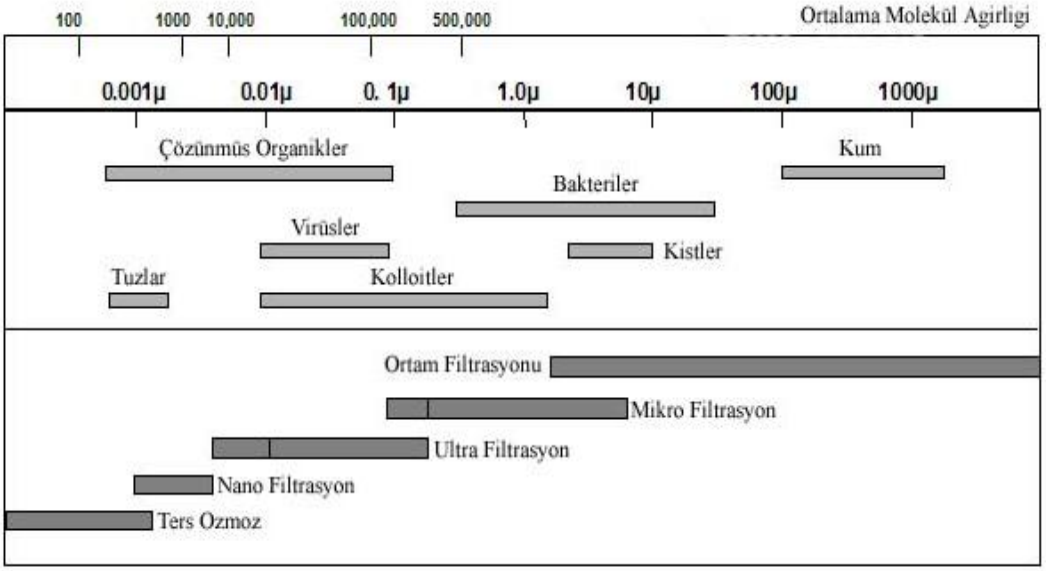
Zahrim A.Y., Tizaoui C., Hilal N. (2010). Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 624-630.

5.3. MEMBRAN PROSESLERİ

5.3.1. Giriş

Son yıllarda sıkılaşan deşarj limitleri sonucunda konvansiyonel arıtım parametrelerinin yanına renk parametresi de eklenmiştir. Renk parametre değerlerinin azaltılması adına atıksularında renk problemi olan endüstriler etkin renk giderimi prosesleri arayışı içindedirler. Membran prosesleri ve membran biyoreaktör (MBR) son yirmi beş yıldır oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Konvansiyonel proseslerle arıtılmasında zorluklar yaşanan birçok kirleticinin bu prosesle etkin olarak giderilebilmesi arıtım sektöründe yeni bir devir açmıştır. Başarılı endüstriyel uygulamalar neticesinde membran proseslerinin ve MBR'ların pazarı logaritmik olarak artmış ve membran teknolojisi dünya üzerinde en yaygın olarak kullanılan arıtma seçeneklerinden biri haline gelmiştir. MBR'lar ile ilgili bilgiler aşağıda 5.3.8 başlığı altında verilmiştir.

Membran prosesleri çok temel bir ifade ile istenmeyen maddelerin (moleküler veya iyonik) fiziki bir ayırım ile uzaklaştırılmasıdır. Membran teknolojisi, teorik altyapısının oldukça kapsamlı olması nedeni ile ayrı bir uzmanlık disiplinidir. Membran proseslerinde farklı tahrik kuvvetleri bulunmakla birlikte renk giderimi için genellikle tahrik kuvvetinin basınca dayandığı "yüksek basınçlı membran prosesleri" kullanılmaktadır. Yüksek basınçlı membran prosesleri dört ana başlık altında incelenebilir. Şekil 5.8'de yüksek basınçlı membran prosesleri için filtrasyon spektrumu verilmiştir. Membranların sınıflandırılmaları giderebildikleri moleküler ağırlıklarına göre de yapılabilir. Örneğin, ters ozmos (RO) için <1000, nanofiltrasyon (NF) için 500-15000, ultrafiltrasyon (UF) için 1000-100000 MWCO (moleküler ağırlık kesme noktası değeri: molecular weight cut off) (Hao vd., 2000). Literatürde renk giderimi amaçlı olarak yapılan çalışmalarda genellikle UF, NF ve RO prosesleri kullanılmıştır.



Şekil 5.8. Yüksek basınçlı membran prosesleri filtrasyon spektrumu (Köseoğlu, 2006)

Renk problemini yoğun olarak yaşayan sektörlerden bir tanesi de tekstil sektörüdür. Bu yüzden membran prosesleri ile renk giderimi konusunu içeren bu bölümde çalışma sayısı ve veri yoğunluğuna bağlı olarak tekstil endüstrisine odaklanılmıştır. Tekstil endüstrisinde yüksek miktarlarda su tüketilmektedir. Yasal düzenlemelerin sıkılaştırılması ile beraber tekstil endüstrisinin yükümlülüklere uyma zorunluluğu yeni arıtma sistemlerine olan talebi doğurmuştur. Membran teknolojisi geri kullanım/kazanım bağlamında sağladığı maliyet avantajları nedeni ile her zaman göz önünde bulundurulan bir seçenek olmuştur. Böylelikle sadece "gider kalemi" olarak algılanan arıtma masraflarının aynı zamanda bir "gelir kalemi" olabileceği de görülmüş ve bu noktada bir vizyon devrimi gerçekleşmiştir. Temelinde fiziksel bir ayırım işlemine dayanan membran prosesleri yüksek giderim verimleri ve konsantre akımındaki maddelerin geri kazanılabilirliğinin fizibil olması dolayısı ile tercih edilmektedirler. Basınçlı membran proseslerinde genellikle NF membranları ile yapılan uygulamaların fazlalığı dikkati çekmektedir. Yaklaşık 1 nm (10 Aº) boyutundaki partikülleri/çözülmüş maddeleri ve molekül ağırlığı 200-400 civarında olan organik molekülleri uzaklaştırmada kullanılan NF prosesi birçok kullanım alanının yanında yüzeysel sulardan ve tekstil endüstrileri atıksularından renk giderimi amacıyla da kullanılmıştır.

Tekstil endüstrisi atıksuları miktarları ve bileşimleri yönünden çok değişken olup kompleks bir yapıya sahiptirler. Sentetik boyalar, tekstil sanayinde oldukça çok kullanılmakta ve tekstil atıksuları yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), pH, sıcaklık ve toksik madde içeren endüstriyel kirli atıksulardan biri olmakta ve toksik özelliklerinden dolayı önemli bir çevresel problem

oluşturmaktadır. Bu tip atıksuların arıtımı, içeriğindeki kompleks yapılı boyar organik maddeler ve sürfektanlar (yüzey aktif maddeler) nedeniyle oldukça zordur. Pamuklu tekstil endüstrisinde kullanılan reaktif boyaların %10 ile %50'lik bir oranı atıksulara karışmaktadır. Tekstil endüstrisinde boyaların yanında, çok fazla yardımcı kimyasal maddeler de kullanılmaktadır. Özellikle, boyanın elyafa daha iyi absorbe olmasını sağlamak için kullanılan tuz miktarı oldukça yüksek mertebededir ve maliyeti büyük ölçüde artırmaktadır (Demiral, 2008).

5.3.2. Arıtma Uygulamaları

Elektro-daldırma-kaplama iyonize olmuş boya ve pigment partiküllerinin elektriksel alanda metal yüzeyin üzerine uygulanması ile gerçekleşen bir prosestir. Kaplama-boyama prosesi bittikten sonra boya partikülleri içeren atıksu günümüzde yüksek kaliteli permeyt üretiminin mümkün olmasından dolayı UF prosesi ile arıtılmaktadır. Su tüketimindeki azalmanın yanı sıra boya kayıpları %95 azalmaktadır. UF sonucu boya içindeki safsızlıkların giderimi de sağlanmaktadır. Bu nedenle boyanın kullanım ömrü artmaktadır. Genelde tübüler tipte, poliamid membranlar kullanılmaktadır (Rautenbach ve Albrecht, 1989). Kağıt üretimi (hamur ve beyazlatma) su kullanımının yoğun olduğu endüstrilerden bir tanesidir. Atıksular genellikle biyolojik olarak parçalanmayan niteliktedir. Beyazlatma ünitesi çıkış sularının UF membranlarına verildiği bir endüstriyel tesiste (Japonya) KOİ giderimi %82, renk giderimi ise %94'tür. ABD'deki bir kağıt tesisinde ise RO prosesi sayesinde renk için %99 ve BOİ için %98 giderime ulaşılarak atıksuların tesis içi geri kullanımı artırılmıştır (Rautenbach ve Albrecht, 1989). Tekstil endüstrisindeki atıksular yüksek boya, tuz, KOİ ve pH içeriği ile bilinirler. NF boyama endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu şekilde boya tuzsuzlaştırılmakta, azalan inorganik içeriğinden dolayı kuvveti artmakta ve konsantre hale getirilmektedir. Bunun yanında sadece boya giderimi amaçlı yapılan testlerde %99'a varan verimlere ulaşılmıştır (Tang ve Chen, 2006). Tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya 700-1000 Dalton arasında moleküler büyüklüğe sahiptir. Bu durumda NF prosesi giderim için mantıklı bir seçenek olmaktadır (Tang ve Chen, 2006). Rozzi vd., (1999) tarafından yapılan çalışmada MF (300 kDa) ve NF (150 Da) ünitesi entegre biçimde kullanılarak tekstil atıksularının geri kullanımı hedeflenmiştir. NF prosesinin su geri kazanımı amacı ile kullanıldığı tekstil tesislerinde başarı sağlanmış olup, yatırım maliyetleri 3 yıldan daha kısa sürede geri alınmıştır (Erswell vd., 1988; Porter, 1990; Tang ve Chen, 2006). Bir çok farklı sektörde başarılı şekilde uygulanan UF prosesi ise düşük molekül ağırlıklı bazı boyaları yeterince gideremediği için tekstil endüstrisinde yaygınlaşamamıştır (Watters vd., 1991; Noel vd., 2000; Tang ve Chen, 2006). Giderim verimleri genelde %30-90 aralığında olmuştur. Bu durumda ilave bir NF yada RO prosesi olmadan elde

edilen suyun geri kullanımı mümkün olamamaktadır. Groves ve Buckley (1980)'nin yaptığı bir çalışmada RO prosesi tıkanma ve permeabilite düşüklüğü sorunları ile karşılaşmıştır. Ayrıca RO prosesi tuz içeriğinin yüksek olduğu sularda kayda değer bir permeabilite eldesi için yüksek basınçlara ihtiyaç duymasından ötürü yetersiz kalabilmektedir (Van't Hul vd., 1997). Böyle durumlarda ozmotik basıncın azalıp, elektrolit giderimlerindeki azalmaya rağmen boya gideriminin sabit kaldığı NF prosesleri daha uygun olabilmektedir (Tang ve Chen, 2006). Reaktif boya gideriminde NF prosesinin sağladığı avantajlar aşağıda sıralanmıştır (Erswell vd., 1988; Achwal, 1998):

- Ortalama ilk yatırım maliyeti
- Düşük basınçla yüksek akıda işletim
- Düşük arazi gereksinimi ve işletim maliyetlerinin düşük olması
- Kimyasal temizleme kolaylığı
- Yüksek sıcaklıkta giriş suyu ile çalışabilme
- Çok değerlikli anyonların %100 giderimi
- 150 Daltonun üzerindeki çözünmüş yüksüz moleküllerin giderimi

Atıksuda tek bir tip boya olduğunda geri kullanılabilir su eldesi görece kolay olmakla beraber tekstil boyama endüstrisinin doğası gereği bir çok boya atıksu içinde mevcut olabilmekte ve bu durum giderimin karmaşıklaşmasına yol açmaktadır (Porter, 1990; Tang ve Chen, 2006). NF prosesinde giderim yapısal ve elektriksek itki kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde ise membranın yapısal giderimi ve hidrodinamik etkiler hem renk giderimini yüksek tutmak hem de ozmotik basıncı belirli seviyede tutabilmek adına oldukça önemlidir. Boyama prosesinde mevcut yüksek tuz konsantrasyonları hem boya/tuz-membran gözeneği hem de boya-boya arasındaki elektriksel etkileşimler açısından önemlidir. Örneğin membran yüzeyinde yüksek tuzluluk ve polarizasyon neticesinde boya birikimi gerçekleşebilir. Zaten kullanılan sıvıların ozmotik basınçları yüksek iken bir de zayıf hidrodinamik koşullara veya yüksek intrinsik giderime bağlı olarak membran yüzeyinde gerçekleşecek küçük bir tuzluluk artışı bile akıda önemli azalışlara sebebiyet verebilir. Bu durumda tuz geçişi ve akı dengelenerek boya geçişi kontrol altına alınmalıdır. Bu etkileşimlerde geçerli olan ana mekanizmalar ise membran yüzeysel yükü, boya ve elektrolitlerin konsantrasyon polarizasyonu ile elektrolitlerin değerlikleridir (Tang ve Chen, 2006). Erswell vd., (1988) tarafından yapılan çalışmada reaktif boya UF prosesi ile başarılı biçimde arıtılmış, süzüntü suyu ve bundan daha değerli olan geri kazanılmış elektrolitler sayesinde prosesin ekonomik olarak fizibil bulunduğu belirtilmiştir. Van der Bruggen vd.

(2001a)'in yaptığı çalışmada Reactive Blue 2 ve Reactive Orange 16 kullanılmıştır. Çalışmada iyon gideriminin iyon konsantrasyonunun artışı ile azaldığı boya konsantrasyonunun ise boya giderimini etkilemediği görülmüştür. Ancak yüksek tuz giderimi sonucu akı hızla azalmıştır. Reactive Black 5 kullanan Tang ve Chen (2002) ise düşük basınçta (<500 kPa) çalışıldığında 80 g/L NaCl konsantrasyonunda bile tuz giderimi düşük, boya giderimi ise yüksek (>%96) olacak şekilde çalışmanın mümkün olabileceğini göstermişlerdir. Aynı yazarların NaCl ve Na_2SO_4 kullanarak tek ve çift değerlikli iyonların etkisini inceledikleri çalışmada çift değerlikli iyon içeren çözelti akısında önemli düşüşler kaydedilmiştir. Bu durum Van der Bruggen vd. (2001a)'in çift değerlikli iyonlarla çalışmanın fizibil olamayabileceği yönündeki tezini destekler niteliktedir. Wu vd. (1998) tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli boyalar içeren atıksudan NF membranları ile %99 renk giderimine ulaşılmıştır. Benzer şekilde kağıt ve tekstil boyama endüstrisinden gelen renkli atıksulardan (KOİ: 5400-14000 mg/L) renk gideriminde NF prosesi başarı ile işletilmiştir (Hao vd., 2000).

Diğer endüstrilerde yapılan renk giderimi odaklı çalışmalara örnek olabilecek bir çalışmada melas kaynaklı koyu kahverengi renge sahip ekmek mayası endüstrisi atıksuları kullanılmıştır. Ekmek mayası endüstrisi atıksularındaki koyu kahverengi rengi, melasta bulunan yüksek molekül ağırlıklı melanoidin türü bileşiklerin üretim aşamaları sırasında atıksuya geçmesi ile oluşur. Öncelikle UF veya MF membranından geçirilen su daha sonra NF, acı su ters ozmos (BWRO) veya deniz suyu ters ozmos (SWRO) membranlarına verilmiştir. Ekmek mayası endüstrisi atıksularıyla yapılan çalışmalarda yüksek renk giderim verimleri UF+NF kombinasyonu ile 15 bar basınçta (NF) elde edilmiştir. Renklilik sayısı (RES) parametresinde 436 nm, 525 nm ve 620 nm dalga boylarında membran çıkış sularında sırasıyla 5,5 m^{-1}, 3,0 m^{-1}, 1,5 m^{-1} değerleri elde edilmiştir. Renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla yaklaşık %99 ve %75 olarak bulunmuştur. İletkenlik giderim verimi ise %14 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre rengi giderilmiş süzüntüde tuzluluk yüksek, konsantre kısımda ise KOİ yüksek oranda bulunmaktadır (Pak, 2011). Aynı endüstride Mutlu vd., (2002) tarafından yapılan çalışmada 0,8 µm MF ve 400 Da NF membranlarının entegre biçimde kullanılması ile elde edilen maksimum renk ve KOİ giderimleri sırasıyla %89 ve %72'dir.

Tüm endüstriyel atıksu arıtılabilirlik çalışmalarında çalışmanın laboratuar yada pilot ölçekli olup olmadığı irdelenmelidir. Laboratuar ölçekli çalışmalar genelde oldukça faydalı ön bilgiler sağlamaktadır. Böylelikle emek ve masraf yoğun çalışmalar olan pilot ölçekli çalışmalar öncesinde değişken parametre (basınç, membran türü, pH vb.) sayısı minimuma indirilerek önemli avantajlar sağlanmaktadır. Bununla beraber gerçek ölçekli bir yatırım kararı alınmadan önce sistemi tam anlamıyla simüle edecek kapsamlı ve uzun dönemli pilot ölçekli çalışmaların yapılması zorunludur.

Örneğin laboratuar ölçekli yapılan bir çalışmanın uygulamaya tam olarak aktarılabilmesi için sahada gerçekleştirilecek pilot ölçekli bir çalışmanın optimum koşullarda yapılması için gerekli maliyet yaklaşık olarak 150000-175000 TL civarında olabilir (Pak, 2011). Bu rakamlar, endüstriyel atıksuların türü, gerekli arıtmanın derecesi ve kapasitelere göre değişebilir.

5.3.3. Renk Giderimini Etkileyen Faktörler

Renge yol açan maddelerin uzaklaştırılması esnasında membran ile olan etkileşimler giderim mekanizmaları üzerinde önemli rol oynarlar. Örneğin molekül ağırlıkları 10000 ve üzeri olabilen hümik maddelerin kısmen hidrofobik ve aromatik yapıya sahip olmalarından ötürü özellikle polisülfon membranlar üzerine kuvvetli biçimde adsorbe olma eğilimleri vardır (Wittmann ve Thorsen, 2006). Bu noktadan hareketle tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli pigmentlerin veya maya endüstrisi atıksularında mevcut melanoidin gibi organiklerin gideriminde de membran-giderilen madde etkileşiminin önem taşıyacağı söylenebilir. Bunun yanında bazı membran hammaddeleri diğerlerine göre üstünlük sağlayabilir. Söz konusu DOM (doğal organik madde) giderimi olduğunda selüloz asetat (CA) membranların ince film poliamitlere nazaran hem daha ucuz hem de akı kararlılıklarının daha yüksek olduğu bunun yanında akı geri kazanımlarının daha iyi seviyede olduğu ifade edilmiştir (Wittmann ve Thorsen, 2006). Kuzey Avrupa'da sulardan renk giderimi amaçlı kurulan tesislerde spiral sarım selüloz asetat membran kullanımı mevcuttur. Bu tesislerde işletim esnasında günlük temizliğe ve kritik akının geçilmemesine özel önem verilmektedir (Wittmann ve Thorsen, 2006). Van der Bruggen vd. (2001b) yün boyama atıksuları üzerinde NF membranları ile çalışmıştır. Boya içeren ham atıksuyu yerine biyolojik arıtmadan geçmiş boya içeren atıksuların NF prosesleri ile renk gideriminde daha avantajlı olduğunu vurgulamışlardır. Fiziko-kimyasal arıtmanın ardından membran proseslerinin uygulandığı bir çalışmada hem KOİ giderimi hem de yüksek renk ve bulanıklık giderimi tespit edilmiştir (Capar vd., 2006). Koyuncu (2002)'nun yaptığı çalışmada NF membranları ile reaktif boya arıtımı test edilmiştir. Boya konsantrasyonunun artışı akıda azalma meydana getirirken, renk giderimleri düşük tuz konsantrasyonlarında daha yüksek olmuştur. Tekstil boyaları lif yüzeylerindeki fonksiyonel gruplarla etkileşim halindedir. Benzer bağlar membran yüzeyinde de mevcuttur. Örneğin, NF membranlarının birçoğunun yüzeyi poliamittir. Poliamit lifler bir çok boya ile boyanabilmektedir. Bu durumda NF membranları ile renk gideriminde boyaların membran yüzeylerine kimyasal bağlar ile tutunması sonucu yaşanabilecek tıkanmaların tersinmez yapıda olması muhtemeldir (TMEF, 2006; Uzal, 2007).

5.3.4. Tıkanma

Membran proseslerinin yüksek debili ve kirletici yüklü atıksuların arıtımında kullanılmasında akı azalımı, tersinmez tıkanma ve konsantre oluşumu/arıtımı gibi hususlara özel bir önem verilmesi gerekir. Tıkanmaya etkiyen en önemli membran özellikleri membran kimyasal yapısı, hidrofobiklik, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey yüküdür. Tıkanma tersinir veya tersinmez yapıda olabilmektedir. Ayrıca yüksek tuz içeriğinin olduğu durumlarda konsantrasyon polarizasyonu da akı azalımında önemli rol oynayan faktörlerden bir tanesidir. Tuz içeriğinin düşük olduğu durumlarda membran yüzeyinde giderilen boyadan kaynaklı bir jel tabakası oluşmakta ve bu durum permeabiliteye negatif yönde etki etmektedir (Tang ve Chen, 2006). Bu husus, Demiral (2008) tarafından da teyit edilerek özellikle kasar suyunun kullanıldığı çalışmada, basınç arttıkça membran yüzeyini kaplayan boyar madde ve flokların membran üzerinde jel gibi bir tabaka oluşturduğu vurgulanarak, bu tabaka etkisiyle renk gideriminde azalma görüldüğü bildirilmiştir. Tekstil atıksularındaki boya haricindeki kolloidler, polimerik eklentiler gibi diğer maddeler de tıkanmaya neden olurlar. Membran yüzeyinde boya birikimi çözelti içindeki düşük çözünürlük veya yüksek polarizasyon sonucu olabilir. Boyaların yüksek pH değerlerinde hidrolize olması bahsedilen birikim olayını değişikliğe uğratabilir. Yine de birçok NF membranı basit yıkamalar ile akısını geri kazanabilmektedir. Bu durum tıkanmanın tersinir yapısını göstermektedir (Xu vd., 2000; Tang ve Chen, 2002; Tang ve Chen, 2006). Shu (2000)'nun yaptığı çalışmada NF membranları kullanılarak Reactive Black 5 giderimi çalışılmıştır. Bu çalışmada hidrolize olmuş boyanın taze boyalara nazaran daha yüksek akı verdiği bulunmuştur. Bununla birlikte hidrolize olmuş boyaların gideriminin daha düşük olduğu da vurgulanmıştır. Noel vd. (2000)'in yaptığı bir çalışmada NF membranı boyunca uygulanan elektriksel potansiyelin yüklü partiküllerin membran yüzeyinden uzaklaştıkları elektroforetik bir harekete neden olduğu ve tıkanmayı azalttığı bulunmuştur (Tang ve Chen, 2006). Ayrıca yüksek pH değerlerinin olduğu atıksularda, düşük pH değerlerinin olduğu atıksulara nazaran elde edilen akı değerlerinin daha düşük olduğu çünkü yüksek pH ve tuz konsantrasyonunun fazla olduğu sularda, boyar maddelerin membran yüzeyine daha kolay adsorbe olduğu belirtilmiştir (Demiral, 2008). Akbari vd. (2002) 7 farklı boyayı (bazik, asidik, dispers, direkt ve reaktif) poliamit bir membran ile arıtırken yüksek giderimlere ulaşmış ancak tüm boyalar membranda çeşitli tıkanmalara yol açmıştır.

5.3.5. Yeniden Kullanım Uygulamaları

Maya üretiminde atıksulardan renk gideriminin araştırıldığı bir çalışmada (Pak, 2011) membran süzüntü suyunun maya üretiminde yeniden kullanılabileceği, konsantre akımının da evaporasyon ünitesinde hayvan yemi olan vinas üretimi için kullanılabileceği belirtilmiştir. Süzüntü suyunda

yüksek tuzluluk bulunması, maya üretimi için ilave edilmesi gereken tuz miktarından tasarruf sağlayacaktır. Ayrıca suyun yeniden kullanımı ile üretim için gerekli su miktarı da azalacaktır. Sonuç olarak maya üretiminde su ve tuz ihtiyacı azaltılarak, arıtma sonunda yeniden kullanım ile tesise tasarruf sağlanacaktır (Pak, 2011). Fersi vd. (2005)'nin yaptığı çalışmada tekstil atıksularının biyolojik arıtma sonrası geri kullanımı için uygulanan NF prosesi ile yeniden kullanılabilir hale geldiği bildirilmiştir. Kim ve Lee (2006)'nin çalışmasında ise ön arıtmadan (koagülasyon, aktif çamur, MF) geçen tekstil boyama atıksularının NF ve RO prosesleri ile geri kullanım amaçlı arıtımının yararlılığı vurgulanmıştır. Suksaroj vd. (2005)'un yaptığı bir çalışmada fiziko-kimyasal arıtma sonrası NF ve RO prosesleri uygulanmıştır. Beklendiği üzere RO membranlarının çıkış suyu kalitesinin NF membranlarından daha iyi olmasına rağmen, NF membranlarının bile geri kullanılabilir kalitede su sağladığı görülmüştür (Uzal, 2007). Mo vd. (2006)'nun yaptığı çalışmada ise 500 MWCO NF membranları ile boya çözeltilerinden renksiz su elde edilerek geri kullanım potansiyeli ortaya konmuştur. UF membranları yüksek molekül ağırlıklı ve çözünmeyen boyaların gideriminde etkili olup bunların süzüntü suları sadece bazı proseslerde (durulama, yıkama) geri kullanılabilir. Boyama proseslerinde geri kullanımın temel parametreleri tuz içeriği, sertlik ve renktir. Bunların giderimini sağlayabilen ana prosesler ise NF ve RO'dur. NF düşük molekül ağırlıklı boyaları ve çift değerlikli iyonları giderebilir (Allegre vd., 2006; Uzal, 2007). Yapılan iki çalışmada NF membranları kullanılarak renk giderimlerinde %99-100 değerlerine ulaşılarak geri kullanılabilir su eldesi başarılmıştır (Chakraborty vd., 2003; Qin vd., 2007; Uzal, 2007). Bir reaktif boya üretim fabrikasında yapılan çalışmada NF ve RO membranları kullanılarak arıtılan atıksudaki KOİ, renk ve tuz konsantrasyonları sırası ile 5 mg/L, 3 Pt-Co ve %0,08'tir. Bu kalitedeki su proseslerde durulama veya boya sentez proseslerinde kullanılabilir formda olup tesise ekonomik fayda sağlar niteliktedir (Kim vd., 2005; Uzal, 2007).

Son olarak, tekstil endüstrisinde genel bir geri kullanım kriteri belirlemek oldukça zordur. Hammadde türleri, boyama reçeteleri ve üretim prosesleri tesisler arasında farklılıklar göstermektedir. Dolayısıyla, boyamada ve diğer üretim proseslerinde kullanılacak gerekli suyun kalitesi de tesisten tesise değişebilmektedir. Her tesisin her bir farklı üretim proseslerinde kullanacağı suların miktarını ve fizikokimyasal kalitesini detaylı olarak belirlemesi ve buna göre de atıksu/madde geri kazanımı için hangi arıtma proseslerini uygulayacağını tayin etmesi gereklidir. Kısaca, atıksu arıtımı, su/madde geri kullanımı, geri kullanımın hangi üretim proseslerinde uygulanacağı, ayrık ya da bütünleşik atıksu toplama ve arıtımı hususları, su, madde ve enerji kütle dengeleri, geri kullanım için gerekli su kalite değerleri, ve temiz ve sürdürülebilir üretim gibi tüm unsurlar her bir tesis özelinde irdelenmeli ve fizibilitesi yapılmalıdır. Öte yandan, genel bir fikir

verebilmesi açısından, Tablo 5.6'da tekstil sektörü için literatürden temin edilen geri kullanılabilecek su kalite değerleri verilmiştir.

Tablo 5.6. Tekstil endüstrisinde geri kullanılabilir arıtılmış atıksu karakteristikleri (Uzal, 2007)

Parametre	Li ve Zhao, (1999)*	Rozzi vd. (1999)**	Goodman ve Porter (1980)***
pH	6,5-8,0	7,8	6-7
KOİ (mg/L)	0-160	30	178-218
TAKM (mg/L)	0-50	-	-
TÇK (mg/L)	100-1000	-	-
Toplam sertlik (mg $CaCO_3$/L)	0-100	270	1-3
İletkenlik	800-2200	1800	1650-2200
Alkalinite (mg $CaCO_3$/L)	50-200	-	32-73
Renk	0-2 Lovibond	0,01 (426 nm)	20-30 Pt-Co

*Reaktif ve asit boyama atıksuları boyama prosesinde tekrar kullanılmıştır.
**Boyama tipi belirtilmemiştir.
***Çıkış suyu reaktif boyamada kullanılmıştır.

5.3.6. Membran Konsantre Arıtımı

Wu vd. (1998) tarafından yapılan çalışmada konsantre akımının rengi ozonlama prosesi ile giderilmeye çalışılmıştır (Hao vd., 2000). Maya üretim prosesinin çok yüksek KOİ içeriğine sahip seperasyon atıklarının biyolojik olarak ayrışabilirliğini artırmak amacıyla evaporasyon tesisi kurulmuştur. Bu tesis ile maya atıklarının geri kazanımı sayesinde vinas elde edilmektedir. Evaporasyondan çıkan kondensat daha kolay arıtılabilir ve rengi daha açıktır. Bu amaçlar doğrultusunda membran proseslerle arıtım sonrası oluşan konsantre akımı evaporasyon ünitesine verilip, vinas üretiminde kullanılabilir. Organik kirliliği ve rengi yüksek konsantre akımın tesiste bu şekilde değerlendirilmesi ile bu atığın deşarjında oluşabilecek sıkıntılar önlenebilecektir (Pak, 2011). Konsantre atıklarının oldukça yüksek renge sahip olması ve bazı durumlarda rengin biyolojik olarak bozunmayan yapıda olabilmesi nedeni ile oksidasyon prosesleri de konsantre arıtımında uygulanabilir.

5.3.7. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Giderimi

Membran prosesleri ile tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimine dair literatürdeki belli başlı güncel çalışmalar Tablo 5.7'de özetlenmiştir.

Tablo 5.7. Membran prosesleri ile tekstil atıksularından renk giderimi çalışmalarının özeti.

Membran	Atıksu Kaynağı	Boya Cinsi	Renk Giderimleri	Referans
Desal 5DK (150–300 g/mol)	Model boya çözeltisi	Asit, baz, dispers, direkt, reaktif 7 farklı boya	Yüksek molekül ağırlıklı boyalarda %100 giderim. Diğer boyalarda %75-96 giderim.	Akbari vd., 2002
UF (1 kDa) +NF (NF 270 ve Duraslick NF)	Gerçek tekstil atıksuyu	-	Ulaşılan en yüksek giderimler NF 270 için %94, Duraslick NF için %97.	Alcaina-Miranda vd., 2009
NF (Osmonics HL-150-300 Da)	Gerçek tekstil atıksuyu	-	Elektrokoagülasyon sonrası renk giderimleri %99,6'nın üzerindedir.	Aouni vd., 2009
Seramik UF (30, 50, 150 kDa)	Gerçek tekstil atıksuyu	-	Renk giderimleri %82-98 arasındadır.	Barredo-Damas vd., 2010
Permionics (400 Da)	Gerçek tekstil atıksuyu	Cibacron Black B, Cibacron Red RB	Renk giderimleri %92-94 arasındadır.	Chakraborty vd., 2003
Osmonics MF (0,1 mikron) + Osmonics NF DK (200 Da)	Gerçek tekstil atıksuyu	Reaktif ve direkt	En iyi renk giderimi % 100'dür.	Ellouze vd., 2012
UF + NF (P28 CELFA)	Gerçek tekstil atıksuyu	-	UF+NF için %99. Sadece NF için %90 civarında.	Fersi ve Dhahbi, 2008
Osmonics NF DK (200 Da)	Model boya çözeltisi	Blue Bezaktiv S-GLD 150 ve Black Novacron R	NF için %99,6 renk giderimi.	Khouni vd., 2011
DOW FilmTec NF 270 (200-300 Da) ve DOW FilmTec XLE (100 Da)	Gerçek tekstil atıksuyu	-	NF için %98,6. RO için yaklaşık %100.	Kurt vd., 2012
Dow FilmTec NF 90 Dow FilmTec BW30	Gerçek tekstil atıksuyu	-	Her iki membran da renksiz çıkış suyu üretmiştir.	Liu vd., 2011
RO (Permionics PPT 9908)	Model boya çözeltisi	Azo boyar madde (metiloranj)	%99,1-99,9 (metiloranj) giderimi.	Nataraj vd., 2009
MF (5 mikron)+NF 270 (200-300 Da)	Gerçek tekstil atıksuyu	-	Çıkış suyu <10 Pt-Co.	Sahinkaya vd., 2008
Osmonics NF DL	Model boya çözeltisi	Reactive Red 120	Geri kullanılabilir kalitede su elde edilmiştir.	Sojka-Ledakowicz vd., 2010
Modifiye PVDF-SAN (3-15 nm)	Model boya	Reactive Black 5 Congo Red	%57,9-98,4 (RB5). %92,0-99,9 (CR).	Srivastava vd., 2011

	çözeltisi			
MBR (0,4 mikron)+RO	Model boya çözeltisi	Reactive Black 5	Çıkış suyu 32 ADMI.	You vd., 2008
Dow FilmTec NF 270 (0,84 nm)	Model boya çözeltisi	Remazol Yellow RR Remazol Blue RR Remazol Red RR	Red RR ve Yellow RR için %85-90. Blue RR için %70-75.	Zuriaga-Agusti vd., 2010

5.3.8. Membran Biyoreaktörler (MBR)

MBR sistemleri, membran ayırma teknolojisi ile konvansiyonel biyolojik arıtmanın bir kombinasyonu olarak, atıksu arıtımı ve su geri kazanımı için umut verici, alternatif bir teknoloji haline gelmiştir (Cicek vd., 1999; Stephenson vd., 2000). MBR sistemleri ile ilgili çok sayıda başarılı pilot ölçekte çalışmalar vardır. Ayrıca dünyanın çeşitli bölgelerinde tam ölçekte çalışan örnekler de vardır. İlk büyük MBR tesisi kurulumu 1990'ların başında endüstriyel atıksu üreten bir fabrikanın atıksularını arıtmak için harici membran sistemi kullanılarak Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılmıştır (Sutton, 2006; Mutamim vd., 2012). MBR'lar kozmetik, ilaç, tekstil, mezbaha, metal üretimi, kağıt ve kimyasal imalatı içeren çeşitli endüstriyel atıksuların arıtımında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. MBR sistemi ile çok yüksek kalitede arıtılmış su elde edilmektedir (Stephenson vd., 2000; Yigit vd., 2009).

MBR sistemleri konvansiyonel biyolojik proseslerle karşılaştırıldığında bazı önemli kazanımlar sağlamıştır. Biyokütlenin membran filtrasyonu ile tutularak yüksek çıkış suyu kalitesi elde edilmesi bu kazanımlardan biridir. Katıların tamamen giderimi, önemli derecede fiziksel dezenfeksiyon kapasitesi, yüksek verimlilikte organik madde giderimi, az alan kaplaması ve çeşitli atıksuların arıtımını gerçekleştirmesi MBR'ın yaygın özelliklerindendir (Brik vd., 2006). Bu özelliklerin yanı sıra MBR'ın en önemli avantajlarından birisi de, yüksek çamur yaşlarında (SRT) özel mikroorganizmaların büyümesini kolaylaştırması ve parçalanmaya dirençli organiklerin biyolojik oksidasyonunu sağlamasıdır (Stephenson vd., 2000). MBR'ın avantajları dolayısıyla bazı endüstriler arıtılmış sularını temizlik veya bahçe sulama gibi amaçlarla tekrar kullanabilmektedirler. Ayrıca MBR ile arıtılmış sular bazı endüstrilerde soğutma suyu olarak geri kullanılmaktadır (Radjenovic vd., 2008). Özellikle tekstil endüstrisi gibi hem yüksek su tüketimi hem de aşırı kirlilik oluşturan tesisler için deşarj standartlarının da sıkılaşmasıyla suyun geri kazanımını zorunlu hale gelmeye başlamıştır (Ellouze vd., 2012).

Membran tıkanması nedeniyle ortaya çıkan membran performansının azalması MBR uygulamalarında başlıca bir engel olarak görülmektedir (Gao vd., 2013). Membranların tıkanmasına direkt veya dolaylı olarak atıksu karakteristiği, çamur özellikleri, çevre şartları ve hatta hidrodinamik şartlar gibi birçok faktör etki etmektedir (Meng vd., 2009; Drews, 2010; Gao vd., 2013). Özellikle işletim sırasında, membran üzerinde oluşan kek tabakası tıkanmanın başlıca etkenlerinden biridir. Kek tabakası, oluşturduğu dirençle permeyt oranının azalmasına neden olur. (Wang ve Waite, 2008; Yang vd., 2011; Xiao vd., 2013). Tıkanma, permeytin hızlı bir şekilde azalmasına sebep olurken, transmembran basıncında (TMP), enerji tüketiminde, membran temizleme sıklığı veya değişiminde artışa neden olmaktadır. Böylece prosesin işletme maliyetleri artmaktadır (Gao vd., 2013).

MBR sistemlerindeki membran tür ve konfigürasyonlarının renk giderimi üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Bazı durumlarda MBR'lar tek başına istenilen verimi sağlamasa da (atıksuyun geri kullanımı için) hibrit MBR prosesleriyle renk giderim verimleri artabilir. MBR sisteminden sonra NF prosesinin kullanılması bu duruma güzel bir örnektir. MBR çıkış suyunun NF prosesinde arıtılması ve yeniden geri kullanımı bağlamında bu hibrit proses oldukça etkilidir. Bu bileşik membran konfigürasyonu ile %90-98 KOİ ve %95-99 renk giderimi sağlanabilmekte ve NF çıkışındaki arıtılmış su, tesis içerisinde geri kullanılabilmektedir (TSEKÖKT, ÇŞB, 2011). Hoinks vd., (2012) tekstil endüstrisinde düşük molekül ağırlıklı boyaların MF/UF membranlardan geçebileceğini bu nedenle de çıkış suyunda istenen kalite standartlarına uygun olmayan renkli su olabileceğini vurgulamışlardır. MBR sistemlerindeki yüksek performans sayesinde diğer biyolojik arıtma sistemleri ile karşılaştırıldığında, KOİ ve renk konusunda rakipsiz bir arıtım söz konusudur (Brik vd., 2006).

Badani vd., (2005) 15000 mg/L askıda biyokütle/katı madde konsantrasyonu (MLSS) konsantrasyonunda işlettikleri MBR'ın performansını değerlendirmişlerdir. Sistemde polivinil florür (PVDF) UF membran kullanılmıştır. Membran modülünün gözenek büyüklüğü 0,025 µm (25 nm)'dir. Ortalama renk giderimi %72'dir. Membran zamanla tıkandığı için akı azalmış ve TMP artmıştır. Hidrolik bekleme süresinin (HRT) 2 gün ve MLSS konsantrasyonunun 15000 mg/L olduğu işletme şartında %97 KOİ gidermişlerdir. Brik vd., (2006) çalışmalarında membran olarak 0,28 m^2 yüzey alanına sahip PVDF modül (Koch/Abcor Seriescor TM, 2HFM-251-CNS-PS) kullanmıştır. Sistemde başlangıç akısı 30 L/m^2-saat (LMH) olarak seçilmiş ve oluşan kek tabakasıyla tıkanma meydana gelerek bu değer 18 LMH'e kadar düşmüştür. KOİ giderimi %95

oranında gerçekleşmiştir. Renk ölçümleri 3 farklı dalga boyunda gerçekleştirilmiş (RES-436, RES-525, RES-620 nm) ve her üç RES değeri için ortalama %99 giderim elde edilmiştir.

Yigit vd., (2009) pilot ölçekte yaptıkları çalışmada MBR sistemi olarak ZW-10 (GE Zenon) ünitesi kullanılmışlardır. Bu ünite, 0,04 µm gözenek büyüklüğüne sahip gözenekli fiber membran modülü ile işletilmiştir. Atıksu kaynağı olarak bir tekstil fabrikası atıksuyu kullanılmıştır. 2,5 ay süreyle işletilen sistemde 20 LMH akıda, SRT ve 25 gün SRT olmak üzere iki aşamada KOİ ve renk giderimleri belirlenmiştir. Bu sürede membran tıkanmasından dolayı permeyt azalması bir kez gözlenmiştir ve kimyasal geri yıkama/kimyasal temizleme işlemleriyle bu sorun çözülmüştür. Çalışma sonunda %98 renk giderimi ve %97 KOİ giderimi elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada bulanıklık, toplam azot, askıda katı madde parametrelerinde de yüksek verimler elde edilmiştir. Konsowa vd. (2011) laboratuar ölçekli aerobik MBR kullanarak Acid Orange 7 (AO7) azo boyanın giderimini incelemişlerdir. Çalışmada polietilenden oluşan, ortalama gözenek çapı 0,4 µm, 0,65 m^2 yüzey alanına sahip KMS gözenekli fiber membran modülü kullanmışlardır. HRT 4-24 saat arasında değişkenlik göstermiştir. HRT arttıkça etkili KOİ giderimi sağlandığını ve %90,9 giderim verimine ulaşıldığını belirlemişlerdir (24 saatlik HRT için). AO7 boyasının düşük konsantrasyonlarında ve yüksek HRT'de %94 gibi oldukça yüksek renk giderim verimleri elde edilebildiğini vurgulamışlardır.

Hoinkis vd. (2012) yaptıkları çalışmada 90 L hacminde bir biyoreaktörde 2 adet hollow fiber membran kullanarak tekstil atıksuyunun arıtılmasını çalışmışlardır. Sistemde kullanılan membranın malzemesi PVDF olup, alanı 1 m^2 ve gözenek büyüklüğü 0,2 µm'dir. MBR sisteminin kapasitesi 0,4 m^3/gün'dür. Sistemde HRT 22,5 saat 'den başlayarak 6 saat'e kadar düşürülmüştür. Permeyt akısı 2-8 LMH arasında, TMP ise 0,05-0,1 bar (50-100 mbar) arasında değişmiştir. Sonuçta en düşük HRT'de bile KOİ giderimi %90 verimle gerçekleşmiştir. Ayrıca giriş akımındaki KOİ değerlerindeki yüksek dalgalanmalara rağmen permeyt akımındaki KOİ değerinin 100 mg/L altında tutulabileceğini vurgulamışlardır. Çalışmada MF membranların genelde düşük molekül ağırlığındaki boya moleküllerini tutamadıkları vurgulanarak sadece biyokimyasal işlemler ile renk giderim veriminin %60-%75 aralığında değişim gösterdiği belirtilmiştir. Su geri kullanımı düşünüldüğünde renk giderimi için NF veya RO gibi ek arıtma ünitelerinin kurulabileceğini vurgulamışlardır. MBR ile çeşitli atıksularda renk ve KOİ giderimine dair literatürdeki bazı güncel çalışmalar Tablo 5.8'de özetlenmiştir.

Tablo 5.8. MBR ile tekstil atıksularından renk giderimi çalışmalarının özeti.

Membran Türü/Özellikleri ve İşletim Şartları	Atıksu Kaynağı	Boya Cinsi	% Giderimler	Referans
• PVDF UF tübüler harici membran • Aerobik sistem • Membran gözenek büyüklüğü: 0,025 µm, • Laboratuvar ölçek	Karışımı sağlanmış gerçek tekstil atıksuyu	-	Ortalama renk giderimi %72'dir. KOİ giderimi %97'dir.	Badani vd., 2005
• PVDF UF tübüler harici membran • Aerobik sistem, • Membran yüzey alanı: 0,28 m^2 • İşletme akısı: 30 LMH • Laboratuvar ölçek	Polyester kaplama fabrikası atıksuları	Dispers boya	İncelenen bütün dalga boylarında (RES 436 nm, RES 525 nm, RES 620 nm) renk giderimi %87'nin üzerindedir. KOİ giderimi % 90'dır.	Brik vd., 2006
• Gözenekli fiber UF membran (ZW®-10) • Aerobik sistem, • Membran gözenek büyüklüğü:0,04 µm, • Akı: 20 LMH • Pilot ölçek	Tekstil atıksuyu	Yaklaşık 400 farklı boyama reçetesi uygulanan bir tekstil fabrikası atıksuyu.	Ortalama renk giderimi %97'dir. KOİ giderimi %97'dir.	Yigit vd., 2009
• Düz tabaka membran (Kubota®), • Anaerobik sistem, • Membran yüzey alanı: 0,12 m^2 • Membran gözenek büyüklüğü: 0,4 µm, • Akı: 2 LMH • Laboratuvar ölçek	Sentetik atıksu	Orange 16 Azo boya	Renk giderimi %91-95'dir.	Spagni vd., 2012
• PVDF gözenekli fiber membran (Tianjing Motian) • Aerobik sistem, • Membran yüzey alanı: 2 m^2 (2 adet membran), • Membran gözenek büyüklüğü: 0,2 µm,	Baskı ve boyama fabrikası atıksuyu	-	Renk giderimi %60-75 arasındadır. KOİ giderimi %97'dir.	Hoinkis vd., 2012

• Akı: 2-10 LMH • Pilot ölçek				
• Gözenekli fiber UF membran (ZW®-1) • Sırasıyla Anaerobik biyofiltre, anoksik ortam, aerobik membran biyoreaktör sistemi sırasıyla kullanılmıştır. • Membran yüzey alanı: 0,047 m^2 • Membran gözenek büyüklüğü: 0,04 µm, • Laboratuvar ölçek	Glukozdan oluşan (başka bir ifadeyle karbon kaynağı azo boya olan) sentetik atıksu	Reaktif Orange 16 (RO16)	Renk giderimi %50-90 arasındadır. KOİ giderimi yaklaşık %80'dir.	Spagni vd., 2010
• Polietilen gözenekli fiber MF membran (KMS) • Aerobik sistem, • 0,65 m^2 yüzey alanı, • Membran gözenek büyüklüğü: 0,4 µm, • Laboratuvar ölçek	Sentetik atıksu	Acid orange 7 Azo boya (AO7)	Renk giderimi %94'dür. KOİ giderimi %60-80 arasındadır.	Konsowa vd., 2011

REFERANSLAR

Achwal W.B. (1998). Treatment of dyehouse water by nanofiltration. *Colorage*, 45(5), 39-42.

Akbari A., Remigy J.C., Aptel P. (2002). Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. *Chemical Engineering and Processing*, 41, 601–609.

Alcaina-Miranda M.I., Barredo-Damas S., Bes-Pia A., Iborra-Clar M.I., Iborra-Clar A., Mendoza-Roca J.A. (2009). Nanofiltration as a final step towards textile wastewater reclamation. *Desalination*, 240, 290-297.

Allegre C., Moulin P., Maisseu M., Charbit F. (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269, 15-34.

Aouni A., Fersi C., Ali M.B.S., Dhahbi M. (2009). Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 868-874.

Badani Z., Ait-Amar H., Si-Salah A., Brik M., Fuchs W. (2005). Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse. *Desalination*, 185, 411–417.

Barredo-Damas S., Alcaina-Miranda M.I., Bes-Pia A., Iborra-Clar M.I., Iborra-Clar A., Mendoza-Roca J.A. (2010). Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. *Desalination*, 250, 623-628.

Brik M., Schoeberl P., Chamam B., Braun R., Fuchs W. (2006). Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 41, 1751–1757.

Capar G., Yetis U., Yilmaz L. (2006). Reclamation of printing effluents of a carpet manufacturing industry by membrane processes. *Journal of Membrane Science*, 277, 120-128.

Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V., Manem J. (1999). Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated Sludge System in the Treatment of Wastewater Containing High Molecular Weight Compounds. *Water Environment Research*, 71, 64-70.

Chakraborty S., Purkait M.K., DasGupta S., De S., Basu J.K. (2003). Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. *Separation and Purification Technology*, 31, 141-151.

Demiral N. (2008). *Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının membran teknolojisi ile geri kazanımı.* Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi.

Drews A. (2010). Membrane fouling in membrane bioreactors-characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science*, 363, 1–28.

Ellouze E., Tahri N., Ben Amar R. (2012). Enhancement of textile wastewater treatment process using nanofiltration. *Desalination*, 286, 16-23.

Erswell A., Brouchaert C.J., Buckley C.A. (1988). The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology. *Desalination*, 70, 157-167.

Fersi C., Dhahbi M. (2008). Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. *Desalination*, 222, 263-271.

Fersi C., Gzara L., Dhahbi M., (2005). Treatment of textile effluents by membrane Technologies. *Desalination*, 185, 399-409.

Gao W.J., Han M.N., Qu X., Xu C., Liao B.Q. (2013). Characteristics of wastewater and mixed liquor and their role in membrane fouling. *Bioresource Technology*, 128, 207-214.

Goodman G. A., Porter J. J. (1980). Water quality requirements for reuse in textile dyeing processes, *American Dyestuff Reporter*, 69, 33-37.

Groves G.R., Buckley C.A. (1980). Treatment of textile effluents by membrane separation processes. Proc. Int. Symp. Fresh *Water Sea 7th*, 2, 249-257.

Hao O.J., Kim H., Chiang P.C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and* Technology. 30:4, 449-505.

Hoinkis J., Deowan S.A., Panten V., Figoli A., Huang R.R., Drioli E. (2012). Membrane Bioreactor (MBR) Technology - a Promising Approach for Industrial Water Reuse. *Procedia Engineering*, 33, 234-241.

Khouni I., Marrot B., Moulin P., Ben amar R. (2011). Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. *Desalination*, 268, 27-37.

Kim T.H., Park C., Kim S. (2005). Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. *Journal of Cleaner Production*, 13, 779-786.

Kim I., Lee K. (2006). Dyeing process wastewater treatment using fouling resistant nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*, 192, 246-251.

Konsowa A.H., El-Rahman H.B., Moustafa M.A. (2011). Removal of azo dye acid orange 7 using aerobic membrane bioreactor. *Alexandria Engineering Journal*, 50, 117-125.

Koyuncu I. (2002). Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: Effects of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination*, 143, 243-253.

Köseoğlu, H. (2006). *Hibrit siyanürleme ve yüksek basınçlı membran prosesiyle madencilik atıksularından gümüş geri kazanımı-Sentetik su deneyleri.* Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi.

Kurt, E., Koseoglu-Imer D.Y., Dizge N., Chellam S., Koyuncu I. (2012). Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater. *Desalination*, 302, 24-32.

Li X.Z., Zhao Y.G. (1999). Advanced Treatment of Dyeing Wastewater for Reuse. *Water Science and Technology*, 39, 249-255.

Liu M., Lü Z., Chen Z., Yu S., Gao C. (2011). Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse. *Desalination*, 281, 372-378.

Meng F., Chae S.-R., Drews A., Kraume M., Shin H.-S., Yang F. (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material. *Water Resource*, 43, 1489–1512.

Mo J. H., Lee Y. H., Kim J., Jeong J. Y., Jegal J. (2006). Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. *Dyes and Pigments*, 1-6.

Mutamim N.S.A., Noor Z.Z., Hassan M.A.A., Olsson G. (2012). Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review, *Desalination*, 305, 1-11.

Mutlu S.H., Yetis U., Gurkan T., Yilmaz L. (2002). Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes. *Water Research*, 36, 609-616.

Nataraj S.K., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M. (2009). Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module fort he removal of dye and salts from the simulated mixtures. *Desalination*, 249, 12-17.

Noel I., Lebrun R., Bouchard C.R. (2000). Electro-nanofiltration of a textile direct dye solution. *Desalination*, 129(2), 125-136.

Pak Ü. (2011). *Ekmek mayası endüstrisi seperasyon prosesi atıksularında membran prosesler ile renk giderimi.* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.

Porter, J.J. (1990). Membrane filtration techniques used for recovery of dyes, chemicals and energy. *Textile Chemist and Colorist* 22(6), 21-25.

Radjenovic J., Matosic M., Mijatovic I., Petrovic M., Barceló D. (2008). Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. *The handbook of environmental chemistry*. 5, 37–101.

Qin J., Oo H.M., Kekre A K. (2007). Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility. *Separation and Purification Technology*, 56, 199-203.

Rautenbach R., Albrecht R. (1989). Membrane Processes. John Wiley & Sons Ltd.

Rozzi A., Malpei F., Bonomo L., Bianchi R. (1999). Textile wastewater reuse in Northern Italy (COMO). *Water Science and Technology*, 39(5), 122–128.

Sahinkaya E. ,Uzal N., Yetis U., Dilek F.B. (2008). Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1142-1148.

Shu L. (2000). Membrane processing of dye wastewater: dye aggregation, membrane performance and mathematical modeling, *Ph.D. Thesis*, University of New South Wales.

Spagni A., Grilli S., Casu S., Mattioli D. (2010). Treatment of a simulated textile wastewater containing the azo-dye reactive orange 16 in an anaerobic-biofilm anoxiceaerobic membrane bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64, 676-681.

Spagni A., Casu S., Grilli S. (2012). Decolourisation of textile wastewater in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 117, 180-185.

Sojka-Ledakowicz J., Zylla R., Mrozinska Z., Pazdzior K., Klepacz-Smolka A., Ledakowicz S. (2010). Application of membrane processes in closing of water cycle in a textile dye-house. *Desalination*, 250, 634-638.

Srivastava H.P., Arthanareeswaran G., Anantharaman N., Starov V.M. (2011). Performance of modified poly(vinylidene fluoride) membrane for textile wastewater ultrafiltration. *Desalination*, 282, 87-94.

Stephenson T., Brindle K., Judd S., Jefferson B. (2000). Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, ISBN 1-900222-07-8, *IWA Publishing*, London, UK.

Suksaroj C., Heran M., Allegre C., Persin F. (2005). Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse, *Desalination*, 178, 333-341.

Sutton P.M. (2006). Membrane bioreactors for industrial wastewater treatment: applicability and selection of optimal system configuration, *Water Environment Federation*, 16, 3233–3248.

Tang C., Chen V. (2002). Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination*, 143, 11-20.

Tang C., Chen V. (2006). Nanofiltration of textile dye effluent. In: *Nanofiltration: Principals and Application*, Schafer A.I. Fane A.G., Waite T.D. (eds), Elsevier, 379-393.

Tekstil Sektöründe Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Tebliği (TSEKÖKT), Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (CŞB). (2011)., *Resmi Gazete*, ANKARA.

Turkish Ministry of Environment and Forest (TMEF), (2006). Technical Assistance for Environmental Heavy-Cost Investment Planning, Turkey Final Report. *Directive-Specific Investment Plan for the Council Directive* 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control, Ref.: Contract TR/0203.03/001.

Uzal N. (2007). *Recovery and reuse of indigo dyeing wastewater using membrane technology*. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

Van der Bruggen B., Daems B., Wilms D., Vandecasteele C. (2001a). Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry. *Separation and Purification Technology*, 22-23(1-3), 519-528.

Van der Bruggen B., De Vreese I., and Vandecasteele C. (2001b). Water Reclamation in the Textile Industry: Nanofiltration of Dye Baths for Wool Dyeing. *Industrial Engineering Chemical Research*, 40, 3973-3978.

Van't Hul, J.P., Racz I.G., Reith T. (1997). The application of membrane technology for reuse of process water and minimisation of wastewater in a textile washing range. *Journal of the Society of Dyers & Colorists*, 113(10), 287-294.

Wang X.-M., Waite T.D. (2008). Gel layer formation and hollow fiber membrane filterability of polysaccharide dispersions. *Journal of Membrane Science*, 322, 204–213.

Watters J.C., Biagtan E., Senler O. (1991). Ultrafiltration of a textile plant effluent. *Separation Science and Technology*, 26(10-11), 1295-1313.

Wittmann E., Thorsen T. (2006). Water treatment. In: *Nanofiltration: Principals and Application*, Schafer A.I. Fane A.G., Waite T.D. (eds), Elsevier, 263-286.

Wu J., Eiteman M. A., Law S. E. (1998). Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater. *J. Environ. Eng., ASCE*, 124(3), 272–277.

Xiao K., Shen Y., Huang X. (2013). An analytical model for membrane fouling evolution associated with gel layer growth during constant pressure stirred dead-end filtration. *Journal of Membrane Science*, 427, 139-149.

Xu X., Gaddis J.L., Wang T. (2000). Dynamic formation of a self-rejecting membrane by nanofiltration of a high-formula-weight-dye. *Desalination*, 129(3), 237-245.

Yang N., Wen X., Waite T.D., Wang X., Huang X. (2011). Natural organic matter fouling of microfiltration membranes: Prediction of constant flux behavior from constant pressure materials properties determination. *Journal of Membrane Science*, 366, 192-202.

Yigit N.O., Uzal N., Koseoglu H., Harman I., Yukseler H., Yetis U., Civelekoglu G., Kitis M. (2009). Treatment of a denim producting textile industry wastewater using pilot scale membrane bioreactor. *Desalination*, 240, 143–150.

You S.J., Tseng D.H., Deng J.Y. (2008). Using combined membrane processes for textile dyeing wastewater reclamation. *Desalination*, 234, 426-432.

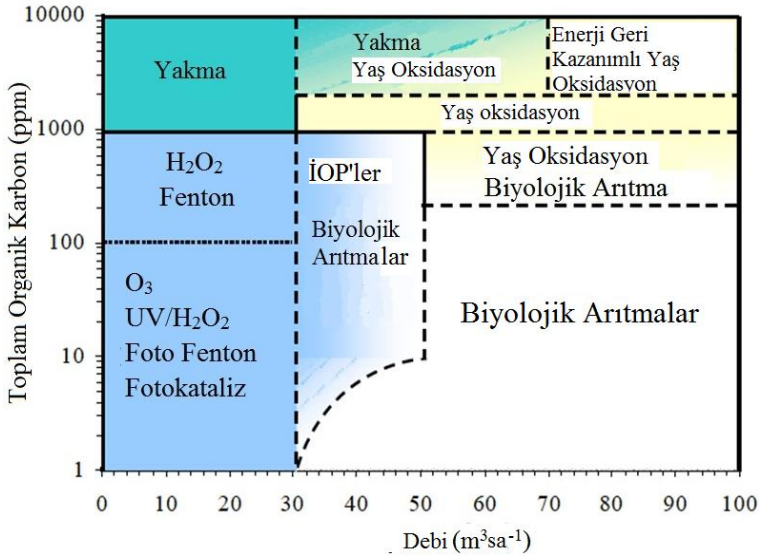
Zuriaga-Agusti, E., Iborra-Clar M.I., Mendoza-Roca J.A., Tancredi M., Alcaina-Miranda M.I., Iborra-Clar A. (2010). Sequencing batch reactor technology coupled with nanofiltration for textile wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal*, 161, 122-128.

5.4. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

5.4.1. Giriş

Günümüzde tekstil atıksularının arıtımı için fiziko-kimyasal yöntemler sıkça kullanılmaktadır. Ancak; yüksek KOİ, düşük $BOİ_5$ ve yüksek renk değerlerine sahip boyar madde içeren atıksularda fizikokimyasal, biyolojik arıtım gibi klasik arıtma sistemleri ile renk giderimi yetersizdir (Forgacs vd., 2004). Örneğin, koagülasyon prosesi dispers boya gibi çözünmeyen boyaları etkili bir şekilde arıtabilirken, çözünebilir boyaları arıtmada yetersiz kalmaktadır. Ayrıca bu klasik arıtma yöntemleri kirliliği su fazından katı faza geçirme, çamur oluşturma ve adsorbant rejenerasyonu gibi dezavantajlara sahiptir. Özellikle biyokimyasal oksidasyon yöntemleri boyar maddelerin aerobik biyolojik arıtmaya gösterdikleri dirençten dolayı etkisiz olmaktadır. Ayrıca renkli atıksu üreten tesislerin başında gelen tekstil endüstrisinde kullanılan azo boyar maddelerin anaerobik parçalaması sonucu daha renksiz fakat potansiyel olarak kanserojenik aminlerin oluştuğu bilinmektedir. Bu sebeple özellikle bu tip boyar maddeleri içeren atıksuların uygun ve güvenli arıtma yöntemleri ile toksik olmayan kararlı son ürünlere dönüştürebilen ve elde edilen suyu tesis içinde yeniden kullanılabilir duruma getirebilecek etkili arıtma tekniklerinin kullanılması zorunludur (Ge ve Qu, 2004).Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin çeşitliliği veya renkli atıksu üreten gıda, kağıt gibi tesislerin atıksu karakterlerindeki farklılık, renkli atıksu üreten tüm endüstriler için etkili olabilecek "tek tip arıtma yöntemi" bulmayı zorlaştırmaktadır.

Son yıllarda, geniş bir aralıktaki organik maddeleri hızlı ve seçici olmadan oksitleyen hidroksil radikallerini (OH•) üreten ileri oksidasyon prosesleri (İOP), klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak önem kazanmaya başlamıştır. Bu konuda yapılan çeşitli çalışmalar renk giderimi, atıksuyun toksik içeriğinin azaltılması ve kısmi/tam organik madde gideriminde İOP nin etkinliğini kanıtlamıştır. Birçok İOP olmasına rağmen, ticarileşmiş en yaygın İOP arasında hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığında UV ışıma, ozonlama (O_3), ozon varlığında UV ışıma, Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), Foto-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{+2}$) oksidasyonu ve ticarileşme potansiyeli olabilen ultrases (sesüstü ışıma) ve bu tekniklerin birlikte kullanıldığı sistemler gelmektedir. Şekil 5.9'da atıksu debisi ve atıksuyun toplam organik karbon değerine göre farklı ileri oksidasyon sistemlerinin uygulanma aralığı verilmiştir. Şekil 5.9'dan da görüldüğü gibi, UV ışıma ve ozonlama tekniği düşük atıksu debisi ve düşük organik yüklerde tercih edilmesi gerekirken, yüksek organik yüklere sahip atıksularda debiye bağlı olarak yakma veya ıslak oksidasyon tercih edilmelidir. Bunun yanı sıra, yüksek debili fakat düşük organik madde içerikli atıksular için öncelikle biyolojik arıtım seçilmelidir.



Şekil 5.9. Farklı ileri oksidasyon tekniklerinin uygulanma aralığı (Hancock 1999)

İleri oksidasyon tekniklerinin en büyük avantajı şüphesiz hemen hemen tüm atıksu tipleri için etkili ve hızlı renk giderim verimine sahip olmasıdır. Ayrıca bir çok İOP ile renk giderimi sırasında çamur üretiminin olmaması bu sistemlerin bir diğer tercih sebebidir. Düşük oksitleyici madde konsantrasyonunda ilk adım oksidasyon reaksiyonları sonucu boyar maddeye rengini veren kromofor grubu kırılarak atıksuda renk giderilecektir. Sisteme oksitleyici madde beslenmeye devam edildikçe boyar madde basit organik ve inorganik formlarına dönüşecektir. Atıksuda renk gideriminde oksidasyon etkili olmasına rağmen, atıksu içerinde bulunan yardımcı kimyasal maddelerde oksitleyici ile reaksiyona gireceğinden renk giderim verimi düşecektir. Bu tip organik maddelerin oksidasyonu sırasında KOİ giderilmesine rağmen, yüksek organik madde içeren atıksularda KOİ giderimi için ileri oksidasyon tekniklerinin uygulanması ekonomik değildir. Sülfit, nitrit gibi inorganik indirgen ajanlar da renk giderimi için istenen oksitleyicileri (ozon gibi) tüketeceklerdir. Nişasta, basit şekerler, yüzey aktif maddeler ve diğer organik maddeler de oksitleyici maddeyi tüketeceğinden, renk giderimi için daha fazla oksitleyici madde beslenmesi gerekecektir. Bu sebeple renk gideriminde ileri oksidasyon tekniklerinin atıksuyun biyolojik, kimyasal arıtımı sonrası uygulanması daha ekonomik olacaktır. Ancak, tekstil endüstrisinde boya banyosu atık sularında İOP ile rengi giderilen ve tuz içeren atıksu doğrudan boyama banyosu sonrası kullanılabilmektedir. Geri kullanılan tuz, su ve diğer kimyasal maddeler geri kullanım prosesini ekonomik olarak cazip hale getirebilmektedir. Atıksuda renk gideriminde yaygın olarak kullanılan İOP tekniklerinin avantaj ve kısıtları Tablo 5.9'da özetlenmiştir.

Tablo 5.9. Tekstil Atıksuyunda Renk Gideriminde Yaygın Olarak Kullanılan İOP lerin Avantaj ve Dezavantajları

İOP	Avantaj	Dezavantaj	Referans
UV/O_3	Gaz formunda beslenir, özellikle reaktif boyar madde olmak üzere hemen hemen tüm boyar maddelerde etkili renk giderir, çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresinde etkili renk giderimi sağlar, arıtılan suyun geri kullanılması durumunda ozon kararsız olduğu için problem olmaz	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	Fu ve Viraraghavan, 2001, Robinson vd., 2001
UV/H_2O_2	Çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresi, KOİ giderimi, sıvı formda ve kararlı, tekstil endüstrisinde kullanılması	Tüm boyar maddeler 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	Marachel vd., 1997, Gogate ve Pandit, 2004
Fenton reaktifi	Suda çözünen ve çözünmeyen boyalarda etkili renk giderimi, yüksek AKM konsantrasyonlarında etkili, Basit ve kolay ekipman/uygulama, yüksek KOİ	Dar pH aralığında etkili pH < 3,5, Çamur oluşumu (T>65°C şartlarında çok düşük ,1-2 mg/L Fe ilavesi ile çamur oluşumu önlenebilir), uzun reaksiyon süreleri	Hao vd., 2000, Tang ve Chen, 1996.

	giderimi (reaktif boyalar hariç)		
Ultrases	Radikal üretimi için kimyasal madde ilavesine gerek yoktur, çamur oluşumu yoktur	Çözünmüş gaz beslenmelidir, yüksek maliyet, uzun reaksiyon süresi	İnce vd., 2001

Renk giderimini sağlayarak çevre kirliliğini önleyebilecek ve sürdürülebilir çevre kavramına katkıda bulunabilecek İOP lerin işletme parametreleri ve uygulama örnekleri aşağıda verilmiştir.

5.4.2. Tekstil Atıksuyu Arıtımında Kullanılan İleri Oksidasyon Prosesleri

5.4.2.1. Ozon

Ozon atıksuda renk gideriminde etkili olup, doğrudan konsantre proses çıkış atıksuyuna ya da biyolojik arıtma sonrası uygulanabilmektedir. Ozon, oksijen molekülünün kararsız iki oksijen atomuna parçalanması ve oluşan oksijen atomlarının oksijen molekülü ile reaksiyona girmesi ile üretilmektedir. Ozon kuru hava veya saf oksijenden UV ışıma veya corona - discharge gibi metotlar ile üretilir. Daha pahalı olmasına rağmen, oksijenden ozon üretimi yaklaşık 2-2,5 kat daha fazladır. Uygulama esnasında aşağıdaki sistem parametrelerine dikkat edilmesi ozon ile renk giderim hızını etkileyecektir.

***Atıksu pH değeri*:**

Ozon boyar madde ile iki şekilde reaksiyona girmektedir (İnce ve Tezcanlı, 2001). Atıksuyun pH değeri 5-6 altında tutulduğu durumda, ozon çoğunlukla O_3 formunda olup, boya molekülündeki çift bağlar ile seçici olarak reaksiyona girmektedir. pH değeri 8 den büyük olduğu durumlarda, ozonun parçalanması ile OH• oluşmaktadır. Oluşan OH• hızlı ve seçici olmadan çoğu organik madde ile reaksiyona girmektedir. Bu durumda, bazı proses atıksularının veya arıtma tesisi çıkış atıksuyunun yüksek pH (pH>8) değerleri serbest radikal oluşumu ve tam renk giderimi için avantaj olarak düşünülebilir. Nötr pH seviyelerinde farklı kirletici türleri ile de alakalı olarak kirletici maddenin hem ozonla hem de OH radikalleri ile reaksiyonunun aynı anda gerçekleşmesi mümkündür.

Atıksu sıcaklığı:

Boyanın gaz-sıvı ara yüzeyi için yarışı, atıksu içerisindeki bazı boyaların öncelikli oksidasyonuna sebep olmaktadır. Atıksuda bulunan yüzey aktif maddelerde ozon tüketimini ve de renk giderim hızını etkilemektedir. 35 °C'nin üzerindeki atıksu sıcaklığı ozonun oksijene ayrışma hızını artırmaktadır (Keqinng vd., 1994). Bu sebeple T<35 °C atıksu sıcaklığında ozonlama renk giderimi daha etkili olacaktır.

Atıksuda bulunan boyar maddenin çözünürlüğü:

Ozon boyar madde ile gaz sıvı ara yüzeyinde reaksiyona girdiğinden boyanın çözünürlüğü renk giderim performansında etkilidir. Bu sebeple, basit kimyasal yapılara sahip olsalar bile, dispers boyaların suda çözünürlüğü çok düşük olduğundan bu cins boyaların ağırlıklı olduğu atıksularda

ozon ile renk giderimi çok yavaştır. Suda çözünürlüğü yüksek olan boyar maddelerin (asit, direct, reaktif) olduğu atıksularda ozon ile renk giderimi verimlidir (İnce ve Tezcanli, 2001).

Atıksuda bulunan boyar maddenin kimyasal yapısı:

Boyar maddenin kimyasal yapısının ozon ile renk giderimini etkilediği bilinmektedir. Literatürdeki çalışmalar ışığında elektron çeken gruplara sahip boyar maddenin ozon ile renk gideriminin düşük olduğu, sodyum içeren boyar maddenin ozon ile renk gideriminin potasyum içeren boyar maddeninkine oranla daha hızlı olduğu, amino grup içeren boyar maddenin ozon ile renk gideriminin hızlı olduğu ve sülfonik asit grubuna sahip boyar maddenin ozonun elektrofilik atağına dirençli olduğu (atıksu pH≈5-6 olduğu durumda) söylenebilir.

Atıksuda bulunan yardımcı kimyasallar:

Atıksu içerisinde bulunabilecek yüksek miktarda karbonat, bikarbonat iyonlarının OH• ile hızlı ve seçici reaksiyonu, ortamda boya ile reaksiyona girmesi istenen OH• konsantrasyonunu azaltarak ozon ile renk giderim verimini düşürecektir. Bu tür atıksular için UV/Ozon sistemleri tavsiye edilebilir.

Pratikte ozonlamanın mevcut biyolojik arıtım sonrası atıksuda renk giderimi amacı ile kullanılması daha düşük ozon konsantrasyonunu kullanılması (dolayısıyla işletme maliyetini azaltmak) açısından uygundur. Ozonlama öncesi atıksudaki KOİ, sülfat, sülfit, nitrat, v.b. giderildiği mevcut arıtma sisteminin iyileştirilmesi renk giderim verimini de artıracaktır.

Ozon ile renk giderimi yapılan atıksuda oluşan reaksiyon ara ürünlerin güvenilirliği

Boyar maddenin ozonlanması sırasında akla gelen en sık soru, oluşan reaksiyon ara ürünleri ve bu ara ürünlerin çevresel zehirliliğinin olup olmadığıdır. Literatürde ozonun birçok organik madde ile reaksiyonu ile ilgili çok sayıda çalışma olup, ozon-boya reaksiyon mekanizmaları ve ara ürünleri ile de ilgili çalışmalar mevcuttur (Stasinakis, 2008; Klemencic vd., 2012). Ozon dışında serbest radikal üreten diğer İOP ler ile boya oksidasyon ara ürünlerinin de benzer olduğu düşünülmektedir.

Bir çok boyanın ozon ile renk giderimindeki ilk basamağı azo grup veya karbon-karbon çift bağ gibi aromatik halkaya bağlı olan tekli kromoforik grubun ozon ile reaksiyonudur (Özen vd, 2005). Schultz ve arkadaşları 10 farklı reaktif boyar maddenin parçalanma mekanizmalarını incelemiş ve ozonlanan azo boyalardan elemental nitrojen oluştuğu, nitrojen açığa çıkaran reaksiyonların ara ürün olarak fenol oluşturduğu, oluşan fenollerin asidik ürünleri oluşturduğu, yüksek konsantrasyonda klorür içeren boya atıksuyunun ozonlanması sonucunda dahi klorlu organik bileşiklerin oluşmadığı ve oksidasyon sırasında toplam organik karbonun (TOK) çok az azalmasına

ve pH'nın 10'dan 3'e düşmesine rağmen, çok az miktarda CO_2 oluştuğu sonucuna varmıştır. Özet olarak, ozonlanan boyaların ara ürünlerinin zehirli olmadığı ve oluşan ara ürünlerin temel olarak asit türevleri ve aromatik bileşik oksidasyon ürünleri olduğu sonucuna varılmıştır (Schultz vd., 1992). Yapılan başka bir çalışmada fenilazo model bileşiğinin ozonlanması sonucu maleik ve oksalik asit oluştuğu, ortamdaki nitrat iyonlarının ise oksitlenmiş azo gruplarından kaynaklandığı belirtilmiştir (Matsui vd., 1981). Bu çalışmaların aksine, diğer çalışmada ise (Reactive Black 5, Reactive Orange ve Procion Navy H-EXL boyalarının elektrokimyasal oksidasyon ile giderimi incelenmiş ve ortamdaki NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak başta kloroform olmak üzere 4 farklı organik halojenli bileşik ara ürünün oluştuğu gözlenmiştir (NaCl: 0-0,5 g/L, kloroform: 0,06-0,45 ppm). Oluşan kloroform ise UV ışıması varlığında giderilmiştir (Torres ve Gutierrez, 2009).

Ozon ile rengi giderilen atıksuyun geri kulanım potansiyeli

Boya banyosu (özellikle reaktif boyama) atık suyu yüksek renk, çözünmüş katı (tuz) (50-100 g/L), ve ağır metal içeriği sebebi ile tekstil endüstrisi için ciddi bir problemdir. Rengi giderilen boya banyosu atık suyunun tuz içeriği ile birlikte reaktif boyamada tekrar kullanılması ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır (Sotelo vd., 1989, Yang vd., 1998, Kos vd., 2010; Klemencic vd., 2012). Boya banyosu atık suyunun ozon ile renksizleştirilip geri kullanıldığı ticarileşmiş sistemler mevcuttur. Bu sistemlerde boya banyosu ayrı bir tankta toplanmakta, istenilen renk giderim verimi elde edilene kadar ozon beslenmekte ve rengi giderilen atık su tekrar boyama prosesine gönderilmektedir. Bu sistemlerin yatırım maliyeti ve geri ödeme süresi boya banyosu hacmi, ozon kaynağı, renk giderim verimi gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Ozon üretiminde, günde bir kaç gram ozon üreten laboratuvar ölçekli ozon jeneratörleri kullanıldığı gibi günde yüzlerce kilogram ozon üretebilen ticari ölçekli ozon jeneratörleri de kullanılmaktadır. Kuru havanın kullanıldığı ekipmanın maliyeti oksijenin kullanıldığı ekipmandan daha ucuz olmasına rağmen boya banyosu gibi daha düşük hacimli atık sularda ozonlama için ozonun hava yerine sıvı oksijenden üretilmesi sistemin daha ekonomik olması açısından tavsiye edilmektedir (Merz ve Gia, 1989).

Sisteme beslenecek ozon miktarı boya banyosu atık suyunda bulunan boyar madde konsantrasyonuna bağlıdır. Boya banyosunun geri kullanımına yönelik laboratuvar ölçekli bir çalışmada on renk tonlu reaktif boyama atık suyunda %80 renk giderimi için 750 mg/L ozona ihtiyaç duyulduğu, geri kalan %20 renk giderimi için ise 1000 mg/L ilave ozon gerektiği belirtilmiştir (Perkins vd., 1994). Bu nedenle, renk giderim verimini %80 den %99 a çıkartmak her zaman ekonomik olmayabilir. Orta derinlik- koyu renk boyamalar için %80 veya daha düşük renk giderimi yapılan atık suyun geri kullanımı tavsiye edilirken, parlak ve pastel renk boyamaları için

daha yüksek renk giderimi yapılmış olan atık suların kullanımı önerilmiştir (Philpot, 1996). Ayrıca, ozonun kararsız olması sebebiyle suda çok çabuk ayrışacağından, arıtılan suyun geri kullanılması durumunda arta kalan ozon problem olmayacaktır.

9000 m^3/gün debili ve debisinin yaklaşık %60'ı tekstil endüstrisi atıksularından oluşan Leek klasik biyolojik arıtma tesisi, 1989 yılında İngiltere'de renk standardının zorunlu olması sebebiyle renk giderim metotlarına yönelmiş ve ozonlama üzerinde yoğunlaşmıştır (Churchley vd, 1994). Atık su arıtma tesisi çıkışına uygulanan ozon kuru havadan üretilmiş ve 2 adet 7,5 kg/saat ozon kapasiteli jeneratör kullanılmıştır. 15000 m^3/gün debiye kadar 9,5 mg/L ozon konsantrasyonunun yeterli olduğu belirtilmiştir. Bu tesise ait renk giderim işletme maliyeti 0,5 Euro/m^3 olarak belirtilmiştir. Hidrojen peroksit kullanılan sistemlerin yatırım ve işletme maliyetinin ozon veya membran sistemlerine göre çok daha düşük olduğu belirtilmiştir (Sayal, 1997).

Ozonlama ile atıksuda renk giderim örneği

1000-1500 m^3/gün debili bir gıda endüstrisine ait biyolojik arıtma tesisi çıkış atık suyunda (yaklaşık 5000 Pt-Co) ozonlama ile renk giderimi amacıyla kurulan pilot tesis çalışmaları sonucunda 1 m^3 atıksu için 1,5-2 kg ozon (O_3) a ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Bu tip bir sistemin işletme maliyeti 1,8-2,4 Euro/m^3, yatırım maliyeti ise yaklaşık 4-5 Milyon USD olarak belirtilmiştir. Ozonlama öncesi uygulanan biyolojik arıtma veriminin artırılması ile atıksuda bulunan diğer kirleticilerin (KOİ, sülfat, nitrat, v.b.) azaltılması beslenecek ozon konsantrasyonunu dolayısıyla işletme ve yatırım maliyetini düşürecektir.

5.4.2.2. Ozon/UV

Atıksuya UV ışığı eşliğinde ozon beslenmesi ozonun oksitleyici etkisini artıracaktır. Ozonun fotolizi sonucu ilk önce ortamda hidrojen peroksit, daha sonra oluşan hidrojen peroksitin fotolizi sonucunda ise hidroksil radikalleri açığa çıkacaktır, ya da ozonun UV radyasyonu ile reaksiyonu sonucu radikal oluşmaktadır (Denklem 5.1 ve 5.2).

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (5.1)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH\bullet \qquad (5.2)$$

Oluşan bu radikaller boyar madde ile reaksiyona girerek renk giderimini sağlayacaktır. Ozonun 254 nm'deki molar absorpsiyonu yüksek (3300 1/M.cm) olduğundan dolayı ozonun UV fotolizinde düşük basınçlı cıva buharlı UV lambalarının kullanımında hidrojen peroksitteki gibi bir kısıtlama beklemek yanlış olur. Bu proseslerin ticari uygulamalarını bulmak mümkündür (Arslan ve Balcıoğlu, 2000).

5.4.2.3. Ozon/Hidrojen Peroksit

Hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve OH• radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediği belirtilmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedirler. Arslan (2000), tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlamanın uygulandığı proseslerin içerisinde özellikle büyük kapasiteli atıksu arıtma tesislerinde O_3/H_2O_2 prosesinin daha avantajlı olduğu belirtilmektedir.

5.4.2.4. Hidrojen Peroksit (H_2O_2)/UV

Hidrojen peroksit tek başına boyar madde gideriminde etkili değildir. Ancak H_2O_2 in metal iyonu, ozon veya UV ışıma ile aktive edilip hidroksil radikalinin üretildiği sistemler renk gideriminde etkilidir. Organik maddeler belirli dalga boyunda UV radyasyonu absorplayarak farklı hızlarda parçalanabilirler. Ancak tekstil, gıda gibi kompleks atıksularda sadece UV radyasyon ile renk giderimi mümkün değildir. Renk giderimi için radikal üretimi şarttır. Bu amaçla H_2O_2/UV tekniği kullanılabilir. UV radyasyonu hidrojen peroksiti fotokimyasal olarak parçalayarak hidroksil radikali oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan OH• de atıksuda renk giderimini sağlamaktadır (Denklem 5.3).

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH\bullet\ (\lambda=254\ nm) \qquad (5.3)$$

Direkt, asit, bazik, metal kompleks ve reaktif boyar maddelerin H_2O_2/UV tekniği ile yüksek hızla giderildiği, vat, dispers boyar maddelerin ve pigmentlerin ise etkili bir şekilde giderilemediği bilinmektedir. Aşağıda bahsedilen işletme parametreleri H_2O_2/UV tekniği renk giderim hızında etkilidir.

UV lamba seçimi

Düşük basınçlı cıva buharlı UV lambaları, (254 nm'lik pik emisyona sahip) tipik olarak UV radyasyonu üretmek amacıyla kullanılırlar. Ancak bu lambalar bir UV/H_2O_2 prosesi için en iyi seçenek olmayabilir. Çünkü, H_2O_2'nin maksimum absorbansı 220 nm'de gerçekleşir. Düşük basınçlı cıva lambalarının kullanılması durumunda, lambaların düşük molar absorpsiyon kapasitesinden dolayı, yeterli OH• radikalinin üretimi için kullanılacak H_2O_2 miktarının artırılması gerekmektedir. Buna karşın, yüksek H_2O_2 harcamasından dolayı proses mali açıdan daha az verimli hale gelmektedir. Bu sınırlamanın üstesinden gelebilmek için, bazı fotokimyasal oksidasyon teknolojisi üreticileri, yüksek hassasiyetli, orta basınçlı geniş bant UV lambaları kullanırken diğerleri de H_2O_2'nin absorpsiyon karakteristiğine uyacak şekilde ayarlanabilen xenon lambaları kullanmaktadırlar. UV lamba genellikle reaktöre bir kuvarts ceket içinde daldırılmakta ve ışıma

süresince hava ile soğutulmaktadır. Atıksu içerisindeki yüksek askıda katı madde veya kollodial maddelerin UV ışıma öncesi giderilmesi ışık geçirgenliğini artıracaktır.

H_2O_2 konsantrasyonu

Etkili renk giderimi için en uygun H_2O_2 konsantrasyonunun tespiti önemlidir. Düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında yeterli OH• üretilemeyeceğinden, renk giderimi verimsiz olacaktır. Yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında ise üretilen OH• ile reaksiyona girerek renk giderimi için gerekli olan radikalleri tüketerek, renk giderim verimini düşürecektir. Optimum H_2O_2 konsantrasyonunun atıksu içerisindeki boyar madde ve diğer organik kirleticilerin konsantrasyonu, UV radyasyon şiddeti ve reaktör konfigürasyonu ile doğrudan ilişkilidir.

Atıksu pH değeri

Düşük pH değerlerinde (pH < 6) H_2O_2/UV tekniği ile renk giderimi daha hızlı gerçekleşmektedir.

Atıksu sıcaklığı

Yüksek sıcaklıklarda renk giderim verimi daha hızlıdır. Ozonlamanın aksine T>35°C atıksu sıcaklığında renk giderimi daha etkili olacaktır.

Atıksuda bulunan yardımcı kimyasallar:

Atıksu içerisinde bulunabilecek yüksek miktarda karbonat, bikarbonat iyonları ve kostiğin OH• ile hızlı ve seçici reaksiyonu, ortamda boya ile reaksiyona girmesi istenen OH• konsantrasyonunu azaltarak renk giderim verimini düşürecektir. Renk giderim verim artışı için düşük pH değerlerinde çalışmak (pH3-4) önerilebilir.

5.4.2.5. H_2O_2 /Fe^{2+} (Fenton reaktifi)

Hidrojen peroksit ile demir (+2) iyonlarının birlikte kullanılarak radikal üreten sistemler Fenton reaktifi olarak adlandırılmaktadır. Oluşan hidroksil radikalleri diğer İOP lerde olduğu gibi boyar maddedeki kromofor grubu parçalayarak atıksuda renk giderimini sağlar (Denklem 5.4).

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet \qquad (5.4)$$

Bakır, krom gibi diğer ağır metaller de hidrojen peroksit aktivasyonu, dolayısıyla radikal üretimi için kullanılabilir. Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyon proseslerini birleştirme avantajını taşımaktadır. Fenton reaktifi ile renk giderim verimi hidrojen peroksit konsantrasyonu, demir iyonu konsantrasyonu, pH ve atıksu sıcaklığına bağlıdır.

Atıksu karakteri

Fenton reaktifi özellikle jet boyama makinesi atıksuyu gibi yüksek renkli ve düşük çözünmüş organik madde içeren atıksuların arıtılmasında etkilidir. Yüksek miktarda organik madde içeren boya banyosu ve yardımcı kimyasallarını içeren atıksularının Fenton ile arıtımı daha zayıftır.

pH

Fenton reaktifi ile renk giderimi sadece asidik şartlarda (pH 2-5) yapılabilir. En iyi pH değeri 3,5'tir. Yüksek pH değerlerinde H_2O_2 ve demirin kararsız olmasından dolayı boyar maddelerin renk giderim verimleri düşmektedir.

Sıcaklık

Düşük atıksu sıcaklıklarında hızlı renk giderimini sağlamak için yüksek konsantrasyonlarda demir (+2) ilavesine ihtiyaç vardır. Yüksek konsantrasyon ilavesi de fazla çamur oluşumuna neden olacaktır. Düşük sıcaklık ve yüksek demir tuzu konsantrasyonlarında demir tuzu ile kimyasal çökelme ve oluşan serbest radikaller ile boyanın oksidasyonu olarak iki renk giderim mekanizması etkilidir. Yüksek atıksu sıcaklığı Fenton reaktifinden serbest radikal üretimini hızlandırarak ilave edilen demir tuzu konsantrasyonunu etkili bir şekilde düşürür. Bir tekstil atıksuyu arıtım çalışmasında 0,5 g/L H_2O_2, 50 mg/L $Fe_2SO_47H_2O$ ve 60°C atıksu sıcaklığında tam renk giderimi sağlanmış, ve renksiz fakat tuz içeren atıksu boyama prosesinde geri kullanılmıştır (Sayal, 1997). Atıksu sıcaklığı 95°C'ye yükseldiğinde ise sadece 1-2 mg/L metal iyonu ve 0,5 g/L H_2O_2 ile tam renk gideriminin sağlandığı belirtilmiştir. Böylece çamur oluşumu da azalmaktadır. Ancak, bu sistemde ağır metal gideriminin olmaması bir dezavantaj olarak düşünülebilir. Uygulanan sıcak peroksit arıtım tekniğinin enerji ve kimyasal madde maliyeti yaklaşık 1-3 USD/m^3 olarak hesaplanmıştır.

5.4.2.6. H_2O_2 /Fe^{2+}/UV (Foto Fenton)

Fenton reaksiyonu Fe^{2+} nin katalitik etkisiyle H_2O_2 in bozunarak OH• oluşumuna dayanır. Fenton reaksiyonunda (karanlıkta) Fe^{2+} nin Fe^{3+} e tam dönüşmesinden sonra radikal üretimi yavaşlar. UV varlığında ise, Fe^{3+} fotolitik olarak kullanılarak yeniden Fe^{2+} iyonlarını oluşturarak ortamda daha fazla radikal oluşturmak mümkündür (Denklem 5.5).

$$H_2O_2 + Fe^{3+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH\bullet \ (\lambda>300 \text{ nm}) \qquad (5.5)$$

5.4.2.7. Ultrases (US)

Ultrasesin etkisi kavitasyon olayına dayanmaktadır. Kavitasyon oluşma mekanizmasına göre akustik, hidrodinamik, optik ve partikül kavitasyon olmak üzere dörde ayrılır. Bunlardan yalnızca

hidrodinamik ve akustik kavitasyon kimyasal reaksiyonlar üzerinde etkilidir. Hidrodinamik kavitasyon, bir sıvının vana, orifis ve venturi gibi bir hidrolik ekipmanın içinden geçmesi ile oluşturulur. Akustik kavitasyon ise ultrasesin temelini teşkil eden 16 kHz ile 100 MHz arasında ses dalgalarının su ortamında oluşturduğu kavitasyondur. Bir sıvıda oluşturulan ses dalgalarının sebep olduğu mikro kabarcıklar, çok küçük zaman aralıklarında çok büyük miktarda enerji açığa çıkartarak büyümesi ve çökmesi sonucu su molekülünün herhangi bir kimyasal madde veya ışık şiddetine gerek kalmadan parçalanarak başta OH• olmak üzere, bir çok radikal oluşturur (Denklem 5.6). Bu kuvvetli radikaller organik maddeyi oksitlerken çamur problemi de yaratmaz (İnce vd., 2001).

$$H_2O +))) \rightarrow OH\bullet + H\bullet \qquad (5.6)$$

Bu sistemler elektrik enerjisini ses dalgasına çeviren transdüktör, jeneratör ve etrafından soğutma suyu geçen bir reaktörden oluşmaktadır. Ultrases ile renk gideriminde uygulanan frekans, çözücünün fiziksel özellikleri, reaksiyon ortamının sıcaklığı, ışınlama şiddeti ve çözünmüş gazların varlığı önemlidir. Boyar maddeler gibi uçucu olmayan bileşiklerin giderimi için en uygun frekans aralığı 300-1000 kHz arasıdır (İnce vd., 2001). Çözücünün fiziksel özellikleri viskozite, yüzey gerilimi ve buhar basıncıdır. Viskoz sıvılarda kavitasyon üretmek zordur. Bir surfaktanın ilave edildiği çözeltilerde kavitasyon kolaylaşmaktadır. Düşük buhar basıncına sahip çözeltiler sonokimyasal reaksiyonlar için tercih edilmektedir.En yüksek sonokimyasal etkileri yakalamak için ultrasonik deneyler, mümkün olan en düşük sıcaklıkta ve düşük buhar basınçlı bir çözücü ile gerçekleştirilmelidir. Işınlama şiddetindeki belli bir orandaki artış sonokimyasal etkinin artmasını sağlayacaktır. Yani ultrasonik reaksiyonlarda maksimum gücü kullanmak reaksiyon hızında bir artışa sebep olmayacaktır. Gereksiz enerji kaybının önüne geçmek için optimum güç şiddetinin uygulanması gereklidir. Ultrasonik güç yoğunluğunun (WmL^{-1}) ve güç şiddetinin (Wcm^{-2}) optimize edilmesi gerekmektedir. Sıvı içerisinde çözünmüş bir gazın pirolotik indeksi γ, ne kadar yüksek ise, gaz dolu kabarcıklar o kadar büyük sonokimyasal etkiler yaratacak ve kabarcığın çökmesi ile daha yüksek basınç ve sıcaklık açığa çıkacaktır. Tek atomlu gazlar (He, Ar, Ne) çift atomlu gazlara (N_2, O_2) tercih edilir. Ayrıca, termal iletkenliği yüksek olan gazların kullanıldığı ultrasonik ışımanın sonokimyasal etkileri daha büyüktür. Kavitasyon etkinliğini artırmanın bir diğer yolu da sıvı içine katı partiküller ilave etmektir.

5.4.3. Tekstil Atıksularında İleri Oksidasyon Prosesleri ile Renk Giderimi

İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimine dair literatürdeki güncel çalışmalar Tablo 5.10'da özetlenmiştir.

Tablo 5.10. İOP teknikleri ile tekstil atıksuyunda renk giderimi

İOP tekniği	Boyar madde/atıksu	Detaylar	Maliyet	Referans
O_3	Gerçek atıksu (boya banyosu)	pilot ölçekli sistem, 40 mg/L ozon ile 30 dakikada %95-99 renk giderimi, arıtılmış atıksuyun açık renk boyamada güvenli geri kullanımı, kum filtresi gerekli	0,57 USD/m^3	Ciardelli ve Ranieri, 2001
O_3	Gerçek atıksu (yünlü tekstil terbiye) (Biyolojik arıtım sonrası)	58 mg/L ozon ile 40 dakikada %98-99 renk giderimi (pH: 8,3), KOİ giderimi zayıf, (Renk, m^{-1} : 436 nm: 31,8 →2,8, 525 nm: 25,4→1,1, 620 nm: 20,9→0,7)	-	Baban vd., 2003
UV/O_3	Model boya çözeltisi (2naphthalenesulfonate)	40 mg/L ozon ve UV (60,35 W/m^2, 254 nm) ile > %95 giderim	-	Chen vd., 2002
UV/O_3, UV/H_2O_2	Model boya çözeltisi (Acid- red1, black1, red14, red18, orange10, yellow17, yellow 23, direct yellow 4)	(6 L/dk O_2) ozonlama ile 10 dakikada 20 mg/L boyada %100 renk giderimi, UV ilavesi renk giderimine etkisiz, UV/H_2O_2 ile 25 dakikada %80 renk giderimi	-	Shu ve Hung, 1995
UV/H_2O_2 solar/H_2O_2	Model boya çözeltisi (Chlorotriazine Reactive Orange 4)	0,5 mmol/l boyada 150 dakikada UV/H_2O_2 (UV: 64W, 365 nm, H_2O_2: 10 mmol) ile %89 renk giderimi, güneş ışığı/ H_2O_2 ile %80 renk giderimi, Na_2CO_3 ve NaOH reaksiyonu yavaşlatıyor, NaCl	-	Muruganandham Swaminathan, 2004

		etkisiz		
O_3 sonrası UV/H_2O_2	Gerçek atıksu (Pamuklu/polyster boyama)	5 dakika 293 mg/L ozonlama sonrası 55 dakika UV(25 W, 254 nm)/H_2O_2 (50 mmol/l) tam renk giderimi	-	Arslan ve Balcıoğlu, 2001
UV/H_2O_2/O_3	Gerçek atıksu (dispers boya)	90 dakikada %96 renk giderimi (pH:3, H_2O_2: 200 mg/L, O_3: 2 g/saat, UV. 15 W, 254 nm). Sadece UV/O_3 ile >%90 renk giderimi, pH ayarı ve H_2O_2 ilavesi olmadığından düşük maliyet	6,54 USD/m^3	Azbar vd., 2004
UV/Fenton	Model boya çözeltisi (reactive brilliant red X-3B)	20 dakikada tam renk giderimi (boyar madde: $7{,}7x10^{-5}$ M, UV: 75 W, 320 nm, H_2O_2: $18x10^{-4}$ M, Fe^{+2}: $1{,}1x10^{-4}$ M)	-	Xu, 2001
Solar/Fenton	Model boya çözeltisi (reactive procion red H-E7B)	15-30 dakikada tam renk giderimi (boyar madde: 100 mg/L, güneş ışığı: $3\text{-}4x10^{-3}$ W/cm^2, H_2O_2: 100-250 mg/L, Fe^{+2}: 10 mg/L, pH: 3)	-	Torrades vd., 2004
Ultrases/O_3	Model boya çözeltisi (reactive black 5)	15 dakikada tam renk giderimi (520 kHz, 50 L/saat O_3)	-	İnce ve Tezcanlı, 2001
Ultrases/H_2O_2	Model boya çözeltisi (Reactive-yellow 15, black5, red22, blue28,blue220)	4 saatte % 99 renk giderimi (20 kHz, H_2O_2: 3,49 mg/L)	-	Voncina ve Marachel, 2003
Koagulasyon/O_3	Gerçek atıksu	Tam renk giderimi, Koagulasyon (2,5 % v/v, $FeCl_2$;	1,57 USD/ton ozon)	Hsu vd., 1998

		35 mg/L polimer, (pH:8,5) sonrası 90 dakika ozonlama (pH: 11	üretim elektrik maliyeti)	
GAC+UV/H_2O_2	Model boya çözeltisi (Reactive everzol black-GSP)	30dakikada tam renk giderimi (boyar madde: 36 ppm, GAC: 8 g/L, H_2O_2: 0,009 M)	1 USD/m^3	İnce vd., 2002
UV/H_2O_2	Gerçek atıksu (biyolojik arıtım çıkışı)	20 dakikada deşarj standart sağlama (<400 ADMI, Tayvan 1998): H_2O_2: 560 mg/L, UV: 14 W, 254 nm	0,85 USD/m^3 (kimyasal+elektrik)	Liao vd., 2000

5.4.4. Uygulama Örneği

109G083 numaralı ve "Boyar Madde İçeren Atıksular için Deşarj Renk Standardının Belirlenmesi ve Arıtım Teknolojilerinin Araştırılması" başlıklı proje kapsamında seçilen tekstil ve gıda endüstrisi biyolojik arıtma tesisi çıkış atıksularında farklı İOP teknikleri ile renk giderim çalışmaları sonuçlarının bir kısmı Tablo 5.11'de kısaca özetlenmiştir. Çalışılan İOP tekniklerinden tekstil atıksuyu için ozonlama (atıksu pH değerinde, ≈ 7,6) ve UV/H_2O_2 teknikleri en uygun teknikler olarak öne çıkmaktadır. Gıda endüstrisi biyolojik arıtma tesisi çıkış atıksuyu için ise UV/H_2O_2 tekniği ile etkili renk giderimi sağlanamamıştır. Bu atıksu için ozonlama en uygun seçenek olarak belirlenmiştir. Fenton reaktifi her iki endüstri atıksuyu için etkili renk giderimi sağlamış olsa da çamur üretimi dezavantajı sebebiyle göz ardı edilmiştir. Ultrases tekniği sentetik atıksuda etkili renk giderim verimine sahip olmasına rağmen, gerçek atıksu için uygun bir alternatif değildir. Ultrases tekniğinin ozon, hidrojen peroksit, UV ışıma ile birlikte kullanılması renk giderme verimini artırmakla beraber, yüksek işletme maliyeti sebebiyle düşünülmemiştir. Ancak, akustik kavitasyon yerine hidrodinamik kavitasyonun gerçek atıksuda renk gideriminde etkili olacağı düşünülmektedir. İOP öncesi uygulanan biyolojik arıtma veriminin artırılması ile atıksuda bulunan diğer kirleticilerin (KOİ, sülfat, nitrat, v.b.) azaltılması işletme ve yatırım maliyetini düşürecektir.

Tablo 5.11.İleri oksidasyon prosesleri ile örnek tesis atıksularından renk giderimi çalışmalarının özeti

İOP	**Atıksu (biyolojik arıtma çıkış)**	**O_3 (mg/L)**	**H_2O_2 (mM)**	**Fe^{+2} (mM)**	**UV (254 nm)**	**US (861 kHz)**	**pH**	**Renk (Pt-Co)**	**Zaman (dakika)**	**Elektrik maliyeti (Euro/m^3)*** **
O_3		+ (15)	-	-	-	-	7,6	< 280	1	0,2-0,5
O_3/H_2O_2		+ (15)	+(25)	-	-	-	7,6	< 280	2,5	0,5-1
UV/O_3		+ (15)	-	-	+	-	7,6	< 280	2	0,6-1
UV/H_2O_2		-	+ (25)	-	+	-	7,6	< 280	17	1,4-2
$UV/H_2O_2/O_3$		+ (15)	+ (25)	-	+	-	7,6	< 280	1,5	0,4-0,8
$UV/H_2O_2/Fe^{+2}$	Tekstil*	-	+ (25)	+ (1)	+	-	3	< 280	10	0,9-1,5
H_2O_2/Fe^{+2}	(1400	-	+ (25)	+ (1)	-	-	3	< 280	36	-
US	Pt-Co)	-	-	-	-	+	7,6	≈ %15	120	**
US/O_3		+ (15)	-	-	-	+	7,6	< 280	2,5	1,8-2,5
US/UV		-	-	-	+	+	7,6	≈ %20	120	**
O_3	Gıda*	+ (25)	-	-	-	-	7,8	< 280	8	1,5-2
O_3/H_2O_2	3200	+ (25)	+ (25)	-	-	-	7,8	< 280	28	3,8-4,2
UV/H_2O_2	Pt-C0)	-	+ (25)	-	+	-	7,8	≈ %40	30	**

*Tekstil : Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye tekstil sektöründe olan bir endüstri , Gıda: gıda endüstrisi (maya üretimi)
**Hedeflenen renk giderimi elde edilemediğinden hesaplanmamıştır
***Maliyet Analizi: Endüstrilerdeki 1 m³ atıksu arıtımı için tüketilen enerji miktarı ve m³ atıksu başına elektrik maliyetleri o bölgenin elektrik dağıtım şirketinden alınmış olup, yaklaşık 0.17 Lira/kW-saat = 0.070 Euro/kW-saat olduğu hesaplanmıştır

REFERANSLAR

Arslan I., Balcıoğlu I., (2000). Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of vinylsulphone and aminochlorotriazine containing dyehouse effluents. *Desalination*, 130: 61–71.

Arslan, I., and Balcioglu, I.A. (2001). Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O_3, H_2O_2/UV-C and their sequential application, *J Chem. Technol. Biotechnol.* 76, 53.

Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K. (2004). Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere* 55, 35..

Baban A., Yediler A., Lienert A., Kemerdere N., Kettrup A., (2003). Ozonation of high strength segregated effluents from a woolen textile dyeing and finishing plant, *Dyes and Pigments*, 58, 2, 93-98.

Chen, Y.H., Chang, C.Y., Huang, S.F., Chiu, C.Y., Ji, D., Shang, N.C., Yu, Y.H., Chiang, P.C., Ku, Y., ve Chen, J.N. (2002) Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation, *Water Research*. 36, 4144.

Churchley J.H., Gough A.J, Bradford P.A. ve Everall N.C., (1994). *Proc. ICE/IWEM Annual Conf.* 155.

Ciardelli G., ve Ranieri N., (2001). The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Water Research*, 35, 2, 567-572.

Forgacs E., Cserha´ti T., ve Oros G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review, *Environ. Int.* 30, 953.

Fu Y. ve Viraraghavan T. (2001). Fungal decolorization of dyewastewaters: A review, *Bioresource Technol.* 79, 251.

Ge J. ve Qu J., (2004). Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO2. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 133-140.

Gogate P.R., ve Pandit A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res*. 8, 553.

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

Hao O.J., Kim H., ve Chiang P-C. (2000). Decolorization of wastewater, *Critical Reviews in Environ. Science and Technol*. 30(4), 449.

Hsu, Y.-C., Yen, C.-H., and Huang, H.-C. (1998). Multistage treatment of high strength dye wastewater by coagulation and ozonation, *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 71, 71.

Ince N.H., ve Tezcanlı G., (2001). Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and Pigments* 49, 145.

Ince, N.H., and Tezcanlı, G. (2001). Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and Pigments*, 49, 145.

Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan I.G., (2001). Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 3, 167-176.

Ince, N.H., Hasan, D.A.,Ustun, B., and Tezcanli, G. (2002). Combinative dyebath treatment with activated carbon and UV/H_2O_2: A case study on Everzol Black- GSP R, *Water Sci. Technology* 46 (4–5), 51.

Keqinng C., Perkins W.S., ve Reed I.E., (1994). *Textile Chemical Colorists*, 26, 4.

Klemencic A.K., Balabanic D., Kompare B., (2012), Recycling of AOP-Treated Effluents for Reduction of Fresh Water Consumption in Textile and Other High Water Volume Consuming Industries, *BALWOIS Ohrid, Republic of Macedonia*, 27 May-2 June, 1.

Kos L., Michalska K., ve Perkowski J., (2010). Textile wastewater treatment by the fenton method, *Fibres&textiles in Eastern Europe*, 18, 4, 105-109.

Liao, C.-H., Lu, M.-C., Yang, Y.-H., and Lu, I.-C. (2000). UV-catalyzed hydrogen peroxide treatment of textile wastewater, *Environ. Eng. Sci.* 17(1), 9.

Matsui M., Kobayashi K., Shilxata K., Talase Y., (1981) *J.S.D.C*, 97, 210.

Merz E., ve Gia F., (1989). *9th Ozone World Conference*, 2.

Muruganandham, M., and Swaminathan, M. (2004). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H_2O_2 process. *Dyes Pigments* 62, 269.

Özen A.S., Aviyente, V., Tezcanli-Guyer G., Ince N.H., (2005). An Experimental and modeling approach to decolorization of azo dyes by ultrasound: Degradation of the Hydrazone Tautomer. *Journal of Physical Chemistry* A, 109, 15, 3506-3516.

Perkins W.S., Walsh W.K., Reed I.E., ve Namboodri C.G. (1994). Book of papers. *AATCC International Conference and Exhibition Charlotte*, North Carolina, USA, 266.

Philpot E.F., (1996). Carper Apperal Textile Environmental Conference, Georgia, USA.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., ve Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technol*. 77, 247.

Sayal V., (1997). Book of papers, *AATCC International Conference and Exhibition Atlanta, Georgia*, USA, 71.

Schultz G., Herlinger H., Lehz T., (1992). *Textil. Prax. Int.*, 8,11.

Shu, H.Y., and Huang, C.R. (1995). Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process, *Chemosphere* 31, 3813.

Sotelo J.L., Beltran F.J., Encinaz J.M., (1989). *Ozone Sci. Eng.*, 11, 4, 391.

Stasinakis A.S., (2008). Use of selected advanced oxidation pocesses (AOPs) for wastewater treatment-A mini review, *Global NEST Journal*, 10, 3, 376.

Tang W.Z., ve Chen R.Z. (1996). Decolorization kinetics and mechanisms of com- mercial dyes by H2O2/iron powder system, *Chemosphere* 32, 947.

Torrades, F., Garc´ıa-Monta˜no, J., Garc´ıa-Hortal, J.A., Dom`enech, X., and Peral, J. (2004). Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy* 77, 573.

Torres M., ve Gutierrez M.C., (2009). Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment, *CEJ Biblioteca*, 1-18.

Voncina, D.B., and Majcen-Le-Marechal, A.(2003). Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H2O2, *Dyes Pigments* 59, 173.

Xu, Y. (2001). Comparative studies of the Fe3+/2+ -UV, H2O2-UV, TiO2-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water, *Chemosphere* 43, 1103.

Yang Y.D., Wyatt D., Bahorsky M., (1998). *Text. Chem. Colorist*, 30, 4, 27.

5.5. DİĞER PROSESLER

El kitabının bu bölümünde, önceki bölümlerde anlatılan renk giderim yöntemlerine ek olarak renk içeren atıksuların arıtımında kullanılan diğer proseslere yer verilmiştir.

5.5.1. Adsorpsiyon

Atıksulardan boyar maddelerin gideriminde kullanılan fiziko-kimyasal prosesler içinde adsorpsiyon teknolojisi etkili ve ekonomik olması nedeniyle son yıllarda önerilen teknolojilerden biridir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekim kuvvetinin etkisi ile yüzeyde tutunması işlemidir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddeye adsorbant, yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen maddeye ise adsorbant denir.

Adsorpsiyonla atıksulardan rengin giderilmesi amacıyla çeşitli organik ve inorganik adsorbantler (sorbent) kullanılmaktadır ve her birinin adsorpsiyon kapasitesi birbirinden farklıdır. İnorganik materyaller, mekanik ve kimyasal olarak dayanıklılık, yüksek özel yüzey alanı, mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç gösterme gibi avantajlara sahipken; organik materyallerin yenilenebilir olmaları, ticari değeri düşük endüstriyel yan ürün veya atıklar olmaları gibi avantajları bulunmaktadır (Forgacs vd., 2004). İnorganik sorbentler içerisinde karbon bazlı sorbentler farklı kategorilerdeki boyar maddelerin gideriminde kullanılmaktadır.

Boyanın moleküler yapısı ve çözünürlüğü adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. Örneğin, suda çözünebilen hidrofilik boyaların karbon üzerine zayıf adsorpsiyonunun nedeni boyanın polar yapısına karşılık karbonun apolar olmasıdır (Joshi ve Purwar, 2004). Bunlara ek olarak adsorpsiyonla renk giderimi; boya/sorbent etkileşimi, sorbent yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal faktörlere bağlıdır (Kumar vd., 1998). Genellikle düşük moleküler ağırlıklı asit ve reaktif boyaların adsorpsiyonunun düşük, yüksek moleküler ağırlıklı bazik ve direkt boyaların adsorpsiyonunun yüksek, hidrofobik özellikli reaktif boyaların ise adsorpsiyonunun orta-yüksek derecede olduğu belirlenmiştir. Dispers, küp boyaların ve pigmentlerin suda çözünürlüğünün düşük olması, karbon üzerine adsorpsiyonunun düşük olmasına neden olmaktadır (Reife ve Freeman, 1996).

Karbon bazlı sorbentler kullanılarak yapılan çalışmalar, atıksulardan önemli sayıdaki sentetik boyaların gideriminde karbonun mükemmel bir giderim verimine sahip olduğunu göstermiştir. Fakat karbon sorbentlerin ön hazırlığı genellikle enerji gerektiren bir işlemdir ve bu sebeple karbon sorbentlerin ticari olarak temini pahalıdır. Yüksek hacimli bir atıksudan renk gideriminde

kullanılacak karbon sorbent miktarı da oldukça yüksek olacağından karbonun renk gideriminde kullanımında maliyet önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır (Forgacs vd., 2004).

Amino asit içeren kitin gibi adsorbantler, asit boyar maddelerinde oldukça büyük bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bunlara örnek olarak, ağaç kabuğu, pirinç kabukları (Rahman vd., 2005), şeftali çekirdekleri (Attia vd., 2008), talaş (Malik, 2003), çam talaşı (Özacar ve Şengil, 2005), sepiyolit (Dogan vd., 2007), kum (Rauf vd., 2007; Lisi vd., 2007), kömür, bentoksit, kil ve pamuk atıkları verilebilir. Aynı zamanda yapılan çalışmalarda doğal kil, küspe, fındıkkabuğu, yer fıstığı kabuğu, alkali çamur, kalsiyum metasilikat, aktif alümina, boksit, dolomit, silika, şekerpancarı tozu ve mısır koçanının atıksulardan tekstil boyalarının gideriminde olukça etkili olduğu gösterilmiştir. Organik sorbentler içerisinde kuru biyogaz atık çamuru ve portakal kabuğu CI Basic Violet 10 ve bazı reaktif boyaların atıksudan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Asidik pH'nın boya adsorpsiyonunu artırdığı, bazik pH'sında desorpsiyonu teşvik ettiği bulunmuştur. Bu sonuç, adsorbantler tarafından tutulan bu boyaların atıksudan gideriminde etkin olan mekanizmanın, çoğunlukla iyon değişimi olduğunu ortaya koymaktadır. Ölü makrofungusların (mantarlar) yüksek pH'larda iyi bir sorbent olduğu bulunmuştur (Mittal ve Gupta, 1996). Su sümbülü kökleri gibi bazı bitki materyalleri de asit ve reaktif boyaların gideriminde kullanılmıştır (Forgacs vd., 2004).

Doğal zeolitler ile yapılan çalışmalarda, ham klinoptilolit'in oldukça düşük sorpsiyon kapasitesinden dolayı reaktif boyaların gideriminde verimli olmadığı bulunmuştur (Armagan vd., 2004; Karcher vd., 2001). Ancak, çeşitli kimyasal modifikasyonlar ile adsorpsiyon kapasitesi artırılabilse de, gerçek uygulamada bu doğal materyallerin kullanımı ile ilgili veriler kısıtlıdır. İnorganik sentetik kil adsorbantleri ile biyolojik adsorbantler adsorpsiyon prosesinde cazip bir alternatif sunmaktadır. Fakat kullanılan adsorbantin uzaklaştırılması problemine bir çözüm bulunması gerekmektedir.

5.5.1.1. Aktif Karbon

Aktif karbon (AC), boya adsorpsiyonunda en yaygın olarak kullanılan adsorbanttir. Aktif karbon, özel molekül yapısından dolayı birçok boya türünü iyi bir şekilde adsorplama kapasitesine sahiptir. Granüler halde ya da toz haldeki aktif karbon boyar madde içeren atıksuların arıtımında en çok kullanılan adsorbanlardır ve bu adsorbanlarla yapılan çalışmalar sonucunda yüksek renk giderme verimleri elde edilmiştir. Toz aktif karbon oldukça iyi bir renk giderim kapasitesine sahiptir. Katyonik mordan boyaların ve asit boyaların gideriminde oldukça yüksek verimlilik gösterdiği kanıtlanmıştır. Sülfür, dispers, direkt ve reaktif boyaların gideriminde ise yine iyi bir performans

göstermiştir (Raghavacharya, 1997). Aktif karbon gibi biyolojik olmayan materyaller üzerine boyaların adsorplanma kapasitesi, su ile temas halinde olan adsorbantin yüzey alanına bağlıdır. Karbonda yüzey yükü nötr olduğundan fiziksel adsorpsiyon öncelikli baskındır (Robinson vd., 2001a). Bu durum aktif karbonun asidik ve bazik boyalara karşı adsorplama kapasitesini artırmaktadır. Karışım adsorbantlerin (Hindistan cevizi kabuğu karbonu-uçucu kül-kaolin) endüstriyel atıksulardan bazik boyalar Brilliant Blue (BB69) ve Brilliant Red (BR 22)'in gideriminde oldukça etkili olduğu bulunmuştur (Anjaneyulu ve Hima Bindu, 2001). Arıtım performansı kullanılan karbon tipi ve atıksu karakteristiğine bağlıdır. Toz aktif karbon, dispers boyaların renginin gideriminde kullanılmış ve aktif karbonun tanecik boyutunun renk giderimi üzerindeki etkisinin oldukça önemli olduğu belirlenmiştir.

Toz aktif karbonla birlikte granül aktif karbon da atıksulardan rengin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mohan (1997) yaptığı çalışmada aktif karbon ile C.I Asit Red 88 boyasının gideriminde %88 verim elde etmiştir. Bhattacharya ve Sarma (1997) kâğıt endüstri atıksularından bambu tozu kullanarak pH<7'de 3,1 g/L karbon dozunda ve 2 saatlik temas süresinde %99 lignin giderimini gerçekleştirmişlerdir. Zhang ve Chuang (2001), aktif karbon kullandıkları çalışmalarında kağıt endüstrisi atıksularından yüksek pH değerlerinde oldukça iyi renk giderimi ancak düşük toplam organik karbon adsorpsiyonu elde etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda aktif karbonun adsorplama kapasitesinin uçucu külün iki katı olduğu bulunmuştur. Pignon vd. (2000) ticari boyaların aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlar ve düşük moleküler ağırlıklı boyaların aktif karbona iyi adsorbe olduğunu bulmuşlardır. Aktif karbon üzerine adsorpsiyonun etkili renk giderimini sağlayan uygun bir yöntem olduğu ileri sürülse de, bu teknolojinin tam ölçekli uygulamaları, aktif karbonun yüksek maliyeti ve yüksek rejenerasyon (yenilenme) masrafları nedeniyle oldukça kısıtlıdır. Günümüzde yapılan çalışmalarda aktif karbonun bir adsorplama materyali olmasının yanı sıra bir redoks mediatörü olarak da azo boyaların indirgenmesinde rol aldığı belirlenmiştir (Zee Van der vd., 2003).

Günümüzde renkli atıksulardan boyaların gideriminde, biyolojik arıtım ile aktif karbon adsorpsiyonunun birlikte kullanılması önem kazanmıştır (Slokar ve Marechal, 1998; Crini, 2006). Farklı özelliklerdeki aktif karbonların boyar madde adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.12. Faklı türde aktif karbonlarla yapılan boya adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları

Boyar Madde	**AC karakteristiği**[a]	**Adsorpsiyon kapasitesi**[b]**, (mg/g$_{AC}$)**	**Referans**
Acid Red 114	*d*: 500–710	101	Choy vd., (1999)
Polar Blue RAWL		101	
Polar Yellow		129	
Methylene Blue	(Merck); *d*: 90	980	Kannan ve Sundaram (2001)
Acid Yellow 36	m: talaş; *d*: 74–250; S_{BET}: 516	184	Malik (2003)
Methylene Blue	(Filtrasorb 400); *d* < 106; S_{BET}: 1216; pH_{PZC}: 7.8	455 (pH 7)	El Qada vd., (2008)
Basic Red	(Filtrasorb 400); *d* < 106; S_{BET}: 1216; pH_{PZC}: 7.8	556 (pH 7)	
	m: BC; *d* < 106; S_{BET}: 857; pH_{PZC}: 6.3	588 (pH 7)	
Basic Yellow	(Filtrasorb 400); *d* < 106; S_{BET}: 1216; pH_{PZC}: 7.8	833 (pH 7)	
	m: BC; *d* < 106; S_{BET}: 857; pH_{PZC}: 6.3	625 (pH 7)	
Reactive Red 241 (hidrolize)	(Norit ROX 0.8); *d* < 50; S_{BET}: 1032; pH_{PZC}: 8.4	186 (pH 7)	Órfão vd., (2006)
	mod: HNO_3/ısı altında H_2; *d* < 50;S_{BET}: 987; pH_{PZC}: 10.0	242 (pH 7)	
Acid Red 97	(J.T. Baker)	52	Gómez vd., (2007)
Acid Orange 61		169	
Acid Brown 425		222	
Remazol Yellow	(Filtrasorb 400); *d*: 300–500; S_{BET}: 1100; pH_{PZC}: 7.2	1111	Al-Degs vd., (2000)
Remazol Red		400	
Remazol Black		434	
Basic Red 14	(Norit GAC 1240 PLUS); *d* < 50;S_{BET}: 972; pH_{PZC}: 9.7	546	Faria vd., (2004)

	mod: HNO_3; d < 50; S_{BET}: 909; pH_{PZC}: 2.7	633	
	mod: H_2O_2; d < 50; S_{BET}: 949; pH_{PZC}: 5.4	568	
	mod: HNO_3/ısı altında H_2; d < 50;S_{BET}: 972; pH_{PZC}: 10.8	714	
Reactive Red 241 (hidrolize)	(Norit GAC 1240 PLUS); d < 50;S_{BET}: 972; pH_{PZC}: 9.7	190	
	mod: HNO_3; d < 50; S_{BET}: 909; pH_{PZC}: 2.7	157	
	mod: H_2O_2; d < 50; S_{BET}: 949; pH_{PZC}: 5.4	201	
	mod: HNO_3/ısı altında H_2; d < 50;S_{BET}: 972; pH_{PZC}: 10.8	246	
Acid Blue 113	(Norit GAC 1240 PLUS); d < 50;S_{BET}: 972; pH_{PZC}: 9.7	310	
	mod: HNO_3; d < 50; S_{BET}: 909; pH_{PZC}: 2.7	197	
	mod: H_2O_2; d < 50; S_{BET}: 949; pH_{PZC}: 5.4	244	
	mod: HNO_3/ısı altında H_2; d < 50;S_{BET}: 972; pH_{PZC}: 10.8	345	
Methylene Blue	(BPL, Calgon); S_{BET}: 972; pH_{PZC}: 8.6	309[c] (pH 5)	Wang vd., (2005)
	(BPL, Calgon) mod: HCl; S_{BET}: 1015; pH_{PZC}: 6.7	282[c] (pH 5)	
	(BPL, Calgon) mod: HNO_3; S_{BET}: 987; pH_{PZC}: 3.0	272[c] (pH 5)	
Congo Red	m: BC; d: 200–500; S_{BET}: 370; V_M/V_T: 80.9; pH_{PZC}: 12.2	189	Lorenc-Grabowska ve Gryglewicz (2007)
Astrazon Red F3BL	m: şeker kamışı; d: 250–420; S_{BET}: 607; T_A: 840	942	Juang vd., (2002)
	m: şeker kamışı; d: 250–420; S_{BET}: 545; T_A: 780	612	
	m: mısır koçanı; d: 250–420; S_{BET}: 943; T_A: 890	790	

[a]Kısaltmalar: d, AC'nin tanecik büyüklüğü, µm; m, menşei; S_{BET}, BET yüzey alanı, $m^2\ g_{AC}^{-1}$; pH_{PZC}, sıfır yük noktası; BC, bitümlü kömür; mod, modifiye; V_M/V_T, mezopor/toplam gözenek hacimsel oranı, %; T_A aktivasyon sıcaklığı, °C.

[b]Farklı olarak gösterilmedikçe, boya çözeltisinin doğal pH değerindeki Langmuir kapasitesini belirtir.

[c]Adsorpsiyon kapasiteleri ikinci dereceden kinetik modelle belirlenmiştir.

5.5.1.2. Küspe

Atıksulardan renk gideriminde kullanılacak etkili ve ekonomik olarak ucuz bir adsorbant arayışı atık yan ürünlerinin de bu amaçla kullanılmasında etkili olmuştur. Küspe, şekerpancarı fabrikalarından yoğun olarak çıkan bir tarımsal/endüstriyel yan üründür. Küspenin fabrikadan sonra uzaklaştırılma problemi, maliyetinin oldukça düşük olması ve pahalı adsorbantlerle karşılaştırıldığında atıksulardan boya gibi çeşitli kirleticileri adsorplayabilme kabiliyeti bu materyale atıksu arıtımında kullanılabilir özellik kazandırmıştır. Atıksulardan rengin gideriminde küspe kullanılarak yapılan oldukça fazla sayıda çalışma mevcuttur ve yapılan bu çalışmalarda küspenin sulu çözeltilerden boyaların gideriminde ideal bir adsorbant olduğu bulunmuştur (Robinson vd.,2001).

5.5.1.3. Turba

Turbanın hücresel yapısı onu ideal bir adsorbant yapmaktadır. Boyar madde içeren atıksulardan polar organik bileşikleri adsorplama kapasitesi, renk giderim çalışmalarında kullanımını yaygınlaştırmıştır (McKay vd., 1985; Nawar ve Doma, 1989; Mohan vd., 2002). Turba aktif çamurda olduğu gibi aktivasyon gerektirmez ve aynı zamanda çok ucuz bir materyaldir. Atıksulardan boyar maddelerin gideriminde turba kullanılarak yapılan çalışmalar, turbanın maliyetinin düşük olması sebebiyle renk gideriminde kullanılabileceğini ancak bir aktif karbon kadar verimli renk giderimi sağlamadığını göstermiştir (Robinson vd.,2001).

5.5.1.4. Odun Cipsleri

Odun cipsleri iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Nigam vd., 2000). Ancak, sert olmaları sebebiyle daha uzun temas süreleri gerektirir. Ahşap ve ahşap tozunun renge neden olan polar organik bileşiklerin ve boyaların gideriminde oldukça etkili olduğu kanıtlanmıştır. Adsorbant olarak renk gideriminde ahşap tozunun kullanıldığı kinetik çalışmalarda, bu yöntemin biyolojik arıtım sonrasında verimli bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir. Magdy (1996) boya karışımının sulardan adsorpsiyonla gideriminde odun cipslerinin oldukça başarılı olduğunu ve hatta bu yöntemin deşarj öncesinde kullanılabilecek en uygun arıtma basamağı olduğunu önermiştir. Adsorpsiyon sonrasında odun cipsleri enerji elde etmek amacıyla geleneksel yöntemlerle yakılabileceği gibi, boya adsorbe olmuş odun cipslerinin katı substrat fermentasyonunda kullanılma potansiyeli de yüksektir (Robinson vd., 2001).

5.5.1.5. Cucurbituril

Cucurbituril ilk olarak Behrand vd. (1905) tarafından keşfedilmiştir. Ancak kimyasal yapısı 1980'lerin sonlarında Freeman vd. (1981) tarafından belirlenmiştir. Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan sulu çözeltilerde çözünürlüğü düşük bir polimerdir. Şeklinin Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Yapısına bakılmaksızın tüm boya sınıfları ile (reaktif, asit, bazik, dispers) renk giderimi işlemlerinde etkin bir şekilde kullanılabilmektedir. Renk giderim hızının boyadan boyaya değişmesi çeşitli faktörlere bağlıdır; örn. boya molekülü Cucurbituril ile kuvvetli kompleksler oluşturmaz veya komplekslerin çözünürlüğü oldukça düşüktür. Katı Cucurbituril'in rejenerasyonu için gaz ozon (C=85 mg/L) ve ardından %5 perasetik asit en iyi yöntemdir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorbsiyonunda bu mekanizmanın geçerli olduğu düşünülmektedir. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için Cucurbituril sabit yataklı sorpsiyon filtreleri içine sabitlenmelidir (Karcher 1999). Cucurbituril ile atıksu arıtımının en önemli avantajı, atıksuda bulunan diğer organik maddelerin kompleks oluşumu ile etkileşime girmemesidir (Le Marechal 1998; Slokar vd., 2001). Fakat diğer birçok kimyasal prosese göre yüksek maliyeti en büyük dezavantajıdır.

5.5.1.6. Düşük Maliyetli Diğer Materyaller

Yüksek maliyetli aktif karbonun, rejenerasyon ve yeniden kullanımının gerektirdiği ve beraberinde getirdiği birtakım zorluklar sebebiyle alternatif ucuz adsorbant arayışlarına gidilmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalarda renkli atıksulardan asit, bazik direkt ve dispers boyaların adsorpsiyonla arıtımında ağaç kabuğu, uçucu küller, yerfıstığı kabuğu tozu, kırmızı toprak, boksit vb. materyaller kullanılmaktadır. Mısır koçanı, kaolin, kitin, atık yakıt, tarımsal atıklar, hindistan cevizi lifleri, alum çamuru, krom atık çamuru gibi atık ürünleri, bentonit, modifiye edilmiş bentonit gibi materyallerin renk giderimi açısından kullanımı, yayın olarak bulunabildikleri ve düşük maliyetli oldukları için oldukça avantajlıdır. Bu materyaller, aktif karbonla karşılaştırıldıklarında ekonomik olarak oldukça caziptir (Nigam vd., 2000). Ayrıca, çok ucuz, rejenerasyon gerektirmeyen ve yüksek renk giderim potansiyeline sahip olmaları da pozitif özelliklerindendir.

5.5.2. İyon Değişimi

İyon değişimi atıksudan rengin gideriminde yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun temel sebebi iyon değiştiricilerin çok çeşitli boyalara uyum göstermemesidir (Slokar ve Le Marechal, 1998).

Renk içeren atıksular iyon değiştiricinin reçinesinden mevcut iyon değiştiren alanlar doygunluğa ulaşıncaya kadar geçirilir. Bu metodu kullanarak katyonik ve anyonik boyar maddeler atıksulardan başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Bu metodun avantajları, rejenerasyonda adsorbant kaybının olmaması, çözücünün yeniden kullanılabilmesi ve çözünebilir boyar maddelerin etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesidir. Bu metodun tek dezavantajı yüksek işletim maliyetidir. Organik çözücüler pahalıdır ve iyon değiştirme metodu dispers boyaların gideriminde etkili değildir (Mishra ve Tripathy, 1993). Standard iyon değiştirme sistemleri boyar madde içeren atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılmamaktadır. Yapılan çalışmalara göre, son yıllarda kuaternize selülozun anyon değiştirici olarak kullanımı yaygınlık kazanmıştır. Atıksulardan boyaların ve boyar maddelerin gideriminde iyon değiştiricilerin kullanım etkinliği, reçine ile boyar madde arasındaki kolumbik etkileşimlere bağlıdır. Laszlo (1995) sülfat ve karbonat gibi anyonların reaktif boyaların bağlanma kapasitesini etkilemediğini belirtmiştir. Fakat klorür konsantrasyonu arttıkça boya ve reçine arasındaki bağlanma hızı artmaktadır. NaOH, boyar madde ile doygun olan reçinenin rejenerasyonunda kullanılan bir ajandır. Rejenerasyon işleminde NaOH ilavesi, boyar madde ile reçine arasındaki bağlanma hızını olumsuz yönde etkilemektedir.

5.5.3. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon canlı veya ölü biyolojik materyallerin sulu çözeltilerden çeşitli kirlilik parametrelerinin (genellikle renk ve ağır metal) giderilmesi amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Biyosorpsiyon prosesinde kirletici, canlı veya ölü hücre yüzeyi üzerinde tutunur, biriktirilir veya hücre içinde akümüle edilir. Bu biyolojik materyaller; mantarlar, bakteriler, algler vb. canlılardır (Sternberg ve Dorn 2002, Keskinkan ve ark. 2004). Bu canlıların genellikle ölü biyokütleleri boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Özellikle atıksu toksik özellik gösteriyorsa canlı ile biyolojik arıtım uygulaması zor veya imkânsız olduğunda biyosorpsiyon yöntemi avantajlı olmaktadır.

Biyosorpsiyon teknolojisi diğer mevcut arıtma teknolojileri ile (örn; çöktürme, iyon değiştirme, ters ozmos ve kimyasal oksidasyon gibi) karşılaştırıldığında boyar madde içeren atıksulardan renk gideriminde oldukça düşük maliyetli ve verimli bir alternatif sunmaktadır. Biyosorpsiyon teknolojisinin diğer önemli bir avantajı, biyoadsorbantın yüksek verimlilikle yeniden kullanılabilmesi (Bayramoglu vd., 2006), yüksek seçicilik göstermesi, büyük hacimli atıksularda verimli bir şekilde uygulanabilmesi ve maliyetinin düşük olmasıdır. Biyosorpsiyonda canlı ve ölü biyokütleler kullanılabilse de, ölü biyokütleler toksik bileşiklerden etkilenmedikleri ve çevreye

zarar verebilen çeşitli toksin ve/veya salgı maddeleri salıvermediklerinden dolayı daha çok tercih edilirler (Aksu, 2005).

Biyosorpsiyonla atıksulardan renk ve çeşitli organik kirleticilerin giderimi konusunda yapılan birçok çalışma mevcuttur. Pek çok biyolojik kökenli materyalin boyar madde giderimi amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için, mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasal yapısına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır (Levin vd., 2004). Bu nedenle, kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Mikrobiyal kütlenin biyosorpsiyon ile çeşitli kirleticileri alması veya akümüle etmesi, öncelikle bu kimyasalları hücre yüzeyine adsorbe ederek aktif veya pasif taşıma ile ortamdan alımını kapsar. Bu amaçla, bazı düşük maliyetli mantar türleri atıksulardan boyar maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları, *Lentinus sajor caju, Trametes versicolor, Lentinus edodes, Aspergillus niger* türleridir. Özellikle beyaz çürükçül fungus *T. versicolor* biyosorpsiyon çalışmalarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

REFERANSLAR

Aksu, Z., Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga Chlorella vulgaris. *Process Biochem.*, 40, 1347–1361.

Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N. (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res*. 34 (3), 927-935.

Anjaneyulu, Y., Hima Bindu, V. (2001). Application of mixed adsorbant (coconut shell activated carbon, OCSAC-flyashchina clay) for removal of basic dyes from industrial effluents. *J. Environ. Pollut*. 8(1): 117–121.

Armagan, B., Turan, M., Celik, M. S. (2004). Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*. 170, 33–39.

Attia, A. A., Girgis, S. B., Fathy, N. A. (2008). Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H3PO4 activation: Batch and column studies. *Dyes Pigments.* 76, 282–289.

Bayramoglu, G., Celik, G., Arica, M.Y. (2006). Studies on accumulation of uranium by fungus Lentinus sajor-caju, *J. Hazard. Mater.* 136, 343–351.

Behrand, R., Meyer, E., Rusche, F.V. (1905). Condensation procutic and Glycolouril and Formaldehyde. *J. Leibig Amnd Chem.* 339: 1–137

Bhattacharya, G.K., Sarma, N. (1997). Colour removal from pulp and paper mill effluent using waste products. Indian. *J. Chem. Technol.* 4: 237–242

Choy, K.K.H., McKay, G., Porter, J.F. (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resour. Conserv. Recy.* 27 (1-2), 57-71.

Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbants for dye removal. Biores. Technol. 97, 1061–1085.

Dogan, M., Ozdemir, Y., Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes Pigments*. 75, 701–713.

El Qada, E.N., Allen, S.J., Walker, G.M. (2008). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chem. Eng. J.* 135 (3), 174-184.

Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R. (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.* 38 (8), 2043-2052.

Forgacs, E., Cserh´ati, T., Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters (a review). *Environ. Int.* 30,953–971.

Freeman, W.A., Mock, W.L., Shil, N.Y. (1981) Cucurbituril. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 7367–7368

Gómez, V., Larrechi, M.S., Callao, M.P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere.* 69, 1151-1158.

Joshi, M., Purwar, R. (2004). Developments in new processes for colour removal from effluent, *Rev. Prog. Color.* 34, 58–71.

Juang, R.S., Wu, F.C., Tseng, R.L. (2002). Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids Surf. A.* 201 (1-3), 191-199.

Kannan, N., Sundaram, M.M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. *Dyes Pigm.* 51 (1), 25-40.

Karcher S, Kornmuller A., Jekel, M. (1999) Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucubituril. *Water Sci. Technol.* 40(4–5), 425–433.

Karcher, S., Kornm¨uller, A., Jekel, M. (2001). Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. *Dyes Pigments*. 51, 111–125.

Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Başıbüyük, M., Forster, C.F. (2004) Heavy metal adsorption properties of submerged aquatic plant (Ceratophyllum demersum). *Bioresource Technology* 92, 197-200.

Kumar M.N.V.R., Sridhar ,T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K. (1998) Trends in colour removal in textile mill effluents. *Colourage.* 40, 25–34.

Laszlo, J.A. (1995). Electrolyte effect on hydrolyzed reactive dye binding to quartnized cellulose. *Textile Chemist and Colorists*.27(4), 25.

Le Marechal (1998) Method of decolouration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments.* 37, 335–356.

Levin, L., Papunutti, L., Forchiassin, F. (2004) Evaluation of Argentinean white rot fungi for their ability to produce lignin-modifying enzymes and decolorize industrial dyes. *Bioresource Technology* 94, 2, 169-176.

Lisi, R. D., Lazzara, G., Milioto, S., Muratore, N. (2007). Adsorption of a dye on clay and sand. Use of cyclodextrins as solubility-enhancement agents. *Chemosphere.* 69, 11–20.

Lorenc-Grabowska, E., Gryglewicz, G. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes Pigm.* 74 (1), 34-40.

Magdy, Y.H .(1996) The adsorption of mixed dyes onto hardwood in fixed bed. *Ads. Sci. Technol.* 13(5), 367–371.

Malik, P.K. (2003). Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes Pigm.* 56 (3), 239-249.

McKay. G., Otterrburn, M.S. and Aga, J.A. (1985). Fuller's Earth And Fıred Clay As Adsorbants For Dyestuffs. *Water, Air, and Soil Pollution,* 24, 307-322.

Mishra, G., Tripathy, M. (1993). A Critical review of the treatments for decolouration of textile effluent. *Colourage.* 40, 35–38.

Mittal, A. K., Gupta, S.K. (1996). Biosorption of cationic dyes by dead macro-fungus Fomitopsis cornea: batch studies. *Water Sci. Technol.* 34, 81–87.

Mohan S.V., Rao, N. C. and Karthikayan, J. (2002). Adsorptive Removal Of Direct Azo Dye From Aqueous Phase Onto Coal Based Sorbents: A Kinetic And Mechanistic Study, *Journal of Hazardous Materials,* B90, 189-204.

Nawar, S.S. and Doma, H.S. (1989). Removal Of Dyes From Effluents Usıng Low-Cost Agrıcultural By-Products, *The Science of the Total Environment,* 79, 271-279.

Nigam P, Armou G, Banat IM, Singh, D., Marchant, R. (2000). Physical removal of textile dyes and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Biores. Technol.*72, 219–226.

Órfão, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R. (2006). Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH. *J. Colloid Interf. Sci.* 296 (2), 480-489.

Özacar, M., Sengil, A. I. (2005). Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Biores. Technol.* 96, 791–795.

Pignon, H., Brasquet, C., Le Cloirec, P. (2000) Coupling Ultrafiltration and adsorption onto activated carbon Cloth: Application to the treatment of highly coloured wastewater. *Water Sci. Technol.* 42(5–6), 355–362.

Raghavacharya ,C. (1997). Colour Removal from Industrial effluents – A comparative review of available Technologies. *Chem. Eng. World.* 32(7), 53–54.

Rahman, I. R., Saad, B., Shaidan, S., Sya, R. E. S. (2005). Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process. *Biores. Technol.* 96, 1578–1583.

Rauf, M. A., Shehadi, I. A., Hassan, W. W. (2007). Studies on the removal of neutral red on sand from aqueous solution and its kinetic behaviour. *Dyes Pigments*. 75, 723–726.

Reife, A., Freeman, H. S. (1996). Environmental chemistry of dyes pigments. Wiley, New York.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical rewiev on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technoloy*, 77, 247-255.

Slokar, Y.M., Marechal, A. M. L. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments.* 37, 335–356.

Slokar, Y.M., Son, J.H., Jo, C., Kim, M.R., Byun, H.W. (2001). Processing of green tea leaves extract by gamma irradiation. Korean. *J. Food Sci. Nutr.* 30, 1305–1308.

Sternberg, P.K., Dorn, W. (2002) Cadmium removal using Cladophora in batch, semi batch and flow reactors. *Bioresource Technology* 81, 249-255.

Venkat Mohan ,S. (1997). Removal of textile dye colour from aqueous solution by adsorption onto coal/coal based sorbents. Ph.D thesis. Sri Venkateshwara University, Tirupathi, India

Wang, S., Zhu, Z.H., Coomes, A., Haghseresht, A.F., Lu, G.Q. (2005). The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *J. Colloid Interf. Sci.* 284 (2), 440-446.

Zee, F.P. Van der., Bisschops, I.A.E., Lettinga, G. (2003). Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environ. Sci. Technol.* 37,402–408

Zhang, Q., Chuang, T.K. (2001) Adsorption of organic pollutants of Kraft Pulp mill on activated carbon and polymer resin. *Advances in Environmental Research. 3, 251–258.*

5.6. RENK GİDERİM TEKNOLOJİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI, KOMBİNASYONLARI ve MALİYET ANALİZİ

5.6.1. Renk Giderim Teknolojilerinin Karşılaştırılması

El Kitabı'nın bu bölümünde atıksudan rengi gidermek için uygulanan mevcut arıtma proseslerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Tablo 5.13'de renk giderimi için kullanılan biyolojik yöntemler; adsorpsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyon, koagülasyon-flokülasyon,ileri oksidasyon gibi yaygın olarak kullanılan fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri karşılaştırılmıştır. Mevcut fiziksel ve kimyasal renk giderme yöntemleriyle, çoğunlukla renk çamurda yoğunlaştırılmakta ve renkli moleküller kısmen giderilmektedir. Ayrıca, bu yöntemlerde kullanılan kimyasal maddelerin ve enerjinin yüksek maliyeti ve oluşan çamurların uzaklaştırılma problemleri bu yöntemlerin en büyük dezavantajları arasında yer almaktadır. Biyolojik arıtma sistemlerinin kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur oluşturması, daha düşük maliyetli olması ve alıcı ortama zarar verebilecek tehlikeli yan ürünlerin meydana gelmemesi gibi avantajlara sahiptir. Fakat renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi atıksulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini zorlaştırmaktadır.

Tablo 5.13. Atıksudan rengi gidermek için uygulanan mevcut arıtma proseslerinin karşılaştırılması (Hai vd., 2007)

Proses	**Avantaj**	**Dezavantaj**
Biyolojik	Düşük maliyet. Direkt, dispers ve bazik boyaların aktif çamura yüksek oranda adsorplanma kapasitesi	Boyaların genellikle zehirli ve biyolojik arıtıma dirençli olması. Suda yüksek çözünürlüğe sahip asit ve reaktif boyar maddelerin çamura adsorpsiyonunun düşük olması.
Koagülasyon	Uygun maliyet. Sülfür, dispers ve vat boyalar için yüksek giderim verimi.	pH'a bağlı giderim verimi. Yüksek çamur üretimi. Suda çözünürlüğü yüksek olan boyar maddeler için düşük giderim verimi. Azo, asit, reaktif ve bazik boyar maddeler için düşük giderim verimi.
Aktif Karbon Adsorpsiyonu	Azo, reaktif, asit ve özellikle bazik boyar maddeler için yüksek giderim verimi	pH'a bağlı giderim verimi. Dispers, sülfür ve vat boyar maddeler için düşük giderim verimi. Yüksek rejenerasyon maliyeti. Adsorbant kaybı. Bertaraf maliyeti.
İyon Değiştirme	Kayıpsız adsorbant rejenerasyonu. Boyar madde geri kazanım ihtimali.	Boya-spesifik iyon değiştirme reçineleri. Yüksek maliyetli rejenerasyon. Büyük ölçekte yüksek maliyetli boya geri kazanımı.
Membran filtrasyonu	Uygun membran seçimi ile tüm boyar maddeler için giderim. Tuz kazanım/giderimi ile boya banyosu atıksuyunun geri kullanımı.	Konsantre çamur üretimi. Yüksek membran maliyeti.
Kimyasal Oksidasyon	Boyar maddede azo bağlarının etkili kırılması.	Termodinamik ve kinetik kısıtlar. Oksitleyicilere bağlı olarak ikincil kirletici üretimi. Dispers boya giderilememesi. Düşük mineralizasyon. Muhtemel aromatik amin oluşumu ve klorürlü

		ilave kirleticilerin oluşumu (ortamdaki NaOCl konsantrasyonuna bağlı olarak)
İleri Oksidasyon Prosesleri	Seçici olmadan hemen hemen tüm organik maddeler ile reaksiyona girebilen ve çok reaktif olan serbest radikal oluşumu. Renk gideriminde konvansiyonel oksitleyicilerden çok daha etkili. Çamur oluşumunun olmaması (Fenton harici, ancak yüksek sıcaklıkta çalışıldığında Fenton tekniği ile de çamur oluşumu azalmaktadır)	Toksik ara ürünlerin oluşma ihtimali. Tam mineralizasyona ulaşamama ihtimali. Ortamda bulunan radikal avcılarının (karbonat gibi) giderimi için pH'ya bağımlılık. Maliyet.
Elektrokimyasal	Çözünen/çözünmeyen boyar maddelerin etkili giderimi. KOİ giderimi. Ortamdaki tuz konsantrasyonundan etkilenmemesi.	Çamur üretimi. Elektrokoagulasyon sonucu ikincil kirletici (klorlu organikler ve ağır metallerden) oluşumu. Direkt anod oksidasyonunun endüstriyel uygulamasının gelişim gerekliliği. Yüksek elektrik maliyeti. Boyar maddeye bağlı verim.
Islak Hava Oksidasyonu	Özellikle yakma işlemi için çok seyreltik ve biyolojik arıtma için çok toksik ve/veya konsantre olan çözeltilere uygunluk.	Tam minerilizasyona ulaşılamama. Düşük molekül ağırlıklı bileşikler için uygunsuzluk. Uygulanan basına ve sıcaklığa bağlı olarak yüksek yatırım ve işletme maliyeti.

5.6.2. Renk giderim teknolojilerinin kombinasyonları

Türkiye'de renkli atıksu üreten sektörlerin birçoğu işletim ve ilk yatırım maliyetlerinin daha düşük olması nedeniyle biyolojik arıtma proseslerini tercih etmişlerdir. Biyolojik arıtma prosesleri ekonomik ve çevre dostu teknolojiler olarak bilinmektedir. Atıksuların arıtılmasında kullanılan arıtma prosesleri genellikle birçok kirlilik parametresinin giderilebilmesinde başarılı olurken, renk giderimde tek başına yetersiz kalabilmektedir. Bunun nedeni ise atıksuda renk oluşturan hammaddelerin (boyar madde, melanoidin, lignin ve türevleri vb.) arıtma proseslerine dirençli olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebepten dolayı tek bir arıtma prosesi ile yeterli düzeyde renk giderimi sağlanamamaktadır. Yapılan bilimsel araştırmalarda farklı prensiplere dayanan arıtma proseslerinin birlikte kullanılması ile yüksek renk giderme verimleri elde edildiği gözlenmiştir. Daha yüksek kalitede atıksu deşarjı için biyolojik arıtma ile kombine edilebilecek diğer arıtma teknolojilerine ait uygulamalar Tablo 5.14'de verilmiştir.

Tablo 5.14. Biyolojik arıtma içeren renk giderim teknolojilerinin kombinasyonları

Teknoloji	Atıksu	Açıklama	Referans
Kimyasal arıtma(NaOCl)+anaerobik arıtma	Kağıt endüstrisi atıksuyu	NaOCl (1kg Cl/kg renk; pH:10) kullanılarak %90 renk giderimi sağlanmıştır. Düşük moleküler ağırlıklı AOX'lerde %50 artış sağlanarak anaerobik arıtmaya uygun hale gelmiştir. Renk giderimi için kısa vadeli bir çözüm sunmuştur.	Clark vd.,1994
Kimyasal arıtma(koagülasyon-Sodyum bentonit)+Biyolojik arıtma (aktif çamur)	Tekstil endüstrisi atıksuyu	Biyolojik proses öncesinde uygulanan kimyasal ön arıtma ile biyolojik olarak parçalanabilir KOİ ve inert KOİ'de %40 azalma gözlenmiştir. Kimyasal arıtma biyolojik arıtma sonrasında uygulandığında daha yüksek renk giderim verimi elde edilse de ancak %20 KOİ giderimi sağlanmıştır.	Dulkadiroglu vd., 2002
Biyolojik arıtma (akışkan yataklı biyofilm reaktör)+Kimyasal arıtma (koagülasyon)+ Kimyasal arıtma (elektrokimyasal oksidasyon)	Tekstil endüstrisi atıksuyu	Biyolojik arıtma ile %68,8 KOİ ve %54,5 renk giderimi sağlanmıştır. Kombine sistem uygulandığında (Koagülasyonda $FeCl_3.6H_2O$ dozu $3,25x10^{-3}$ mol/L; Elektrooksidasyonda 2,1 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 0,7 L/dk akış hızı uygulanmıştır) %95,4 KOİ ve %98,5 renk giderimi sağlanmıştır.	Kim vd., 2002
Biyolojik (mantar-*Pbanerocbaete cbrysosporium*)+Ozon	Tekstil endüstrisi atıksuyu	Biyolojik arıtma ve ozonlama (pH=11, 15 L/saat, 80dk) ile her bir aşamada %40 renk giderimi sağlanmıştır. Çıkış suyu toksisite göstermemiştir.	Kunz vd., 2001
Fotokimyasal+Biyolojik arıtma (mantar-*Lentinula edodes*)	Kağıt endüstrisi atıksuyu	Sadece fotokimyasal arıtma (2 saat) ile %100 renk giderimi, %90 KOİ giderimi; sadece biyolojik arıtma ile %57 renk giderimi; 10 dakika fotokimyasal + 96 saat biyolojik arıtma ile %73 renk giderimi; 3 gün-5 gün döngü süresi ile biyolojik arıtma ve 20 dakika fotokimyasal arıtma ile %100 renk giderimi sağlanmıştır.	Reyes vd., 1998
Elektron demeti teknolojisi+biyolojik arıtma	Tekstil endüstrisi atıksuyu	Pilot ölçekli bir uygulama yapılmıştır(1000m^3/gün). Ön arıtma olarak düşük doz elektron demeti uygulaması ile (1kGy) biyolojik arıtma için gereken süre %50	Han vd., 2004

		oranında azalmıştır. Atıksuda yer alan kirliliğin biyolojik arıtm için daha kolay parçalanabilir olması sağlanmıştır.	
Flokülasyon+Biyolojik arıtma (aerobik) +İleri oksidasyon (H_2O_2/UV)	Yünlü tekstil endüstrisi atıksuyu	Flokülasyon ve aerobik arıtma ile%90'ın üzerinde KOİ giderimi sağlanmıştır. Fakat kalan KOİ (1000 mg/L) ve yoğun renk ileri bir arıtım ihtiyacını gerektirmiştir. Çıkış suyuna ileri oksidasyon yöntemi uygulandığında (Molar oran; KOİ:H_2O_2=1:1; 40W) 30 dakikada %100 renk giderimi, 60 dakikada %75 KOİ giderimi sağlanmıştır.	Poole, 2004
Biyolojik arıtma (anaerobik/aerobik)+Ozon+Biyolojik arıtma (aerobik)	Yüksek tuz konsantrasyonu içeren boya banyosu suyu	Biyolojik ön arıtma ile >%70 renk giderimi sağlanmıştır. Ozonlama bir sonraki aşamada yer alan aerobik reaktördeki biyodegradasyonu artırmıştır. >%95 renk giderimi ve %80 ÇOK için yüksek ozon dozajı gerekmektedir (6gO_3/gÇOK) fakat biyolojik reaktörde %30'dan daha yüksek bir ÇOK giderimi sağlanamamıştır. Ozon dozunu azaltmak için ozonlama ve aerobik basamak arasında atıksu geri devri önerilmektedir.	Libra ve Sosath, 2003
Biyolojik arıtma (anaerobik/aerobik)+Ozon	Melanoid içeren renkli atıksu	Biyolojik ön arıtma çıkış suyuna (KOİ=4580 mg/L; TOK=1000mg/L) ozon uygulandığında (1,6 g/saat-11,5 g/saat) 30 dk'da %71-93 renk giderimi, %15-25 KOİ giderimi gözlenmiştir.	Pena vd., 2003
Biyolojik arıtma(anaerobik/aerobik)+oksijenle zenginleştirilmiş biyolojik aktif karbon	Tekstil endüstrisi atıksuyu	Başlangıçta kullanılan kontak biyofilm sistem biyolojik arıtılabilirliği iyileştirmiştir. Sonrasında uygulanan biyolojik aktif karbon sistemi (0,4 MPa basınç ile yüksek ÇO konsantrasyonu sağlanmıştır)biyodegradasyonu artırmıştır. Yüksek verimlerde renk, bulanıklık, KOİ ve NH_3-N giderimi gözlenmiştir. Arıtmada, normal biyolojik aktif karbon ve geleneksek granüler aktif karbon sistemlerinden daha etkin olduğu vurgulanmıştır.	Qing vd., 2004
Toz aktif karbon veya organik flokülant ilave edilmiş biyolojik	Pamuklu tekstil endüstrisi atıksuyu	Sadece biyolojik arıtma ile (SRT=30 gün; HRT= 16 gün) %94 KOİ ve %36 renk giderimi sağlanmıştır. Toz aktif karbon (200 mg/L) veya organik flokülant (120	Pala ve Tokat, 2002

sistem		mg/L) kombinasyonları uygulandığında renk giderimi %78 oranında iyileşmiştir. Organik flokülantın toz aktif karbona göre daha az çamur oluşturduğu vurgulanmıştır.	
Biyolojik arıtma+Kum filtrasyon+Membran (membran filtrasyon ve nanofiltrasyon)	Boyama atıksuyu	Kum filtrasyon (2 bar) ve membran filtrasyon (3,5 bar, 40 L/saat) ile %100 AKM, %78 bulanıklık ve %30 KOİ giderimi, membran filtrasyon ile %13 renk giderimi, nanofiltrasyon (6,5-7 bar) ile kalan KOİ ve renk %82 ve %94 oranında giderilmiştir. Arıtılmış su, boyama prosesi için tekrar kullanılabilir hale gelmiştir.	Marcucci vd., 2002
Ozon+biyolojik arıtma (Aerobik AKR)	Deri endüstrisiatıksuyu	Sadece ikincil arıtımdan geçmiş deri endüstrisi atıksuyunun sadece ozonlanması ile %98 (pH 12), %76,5 (pH 3), %84,3 (pH 7) maksimum renk giderimi sağlanmştır. Deri endüstrisi atıksuyunun ozonlamasını takip eden biyolojik arıtma sonrasında çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonu <300 mg/L olarak gözlenmiştir.	Srivinivasan vd., 2012
Kimyasal (foto-Fenton)+biyolojik arıtma(anaerobik veya aerobik)	Remazol Red RR (100mg/L)	Sadece foto-Fenton ile arıtımda (3 mM H_2O_2, 0,25 mM Fe^{+2}) ile %100 renk ve %97 KOİ giderimi sağlanmıştır. Kimyasal ön arıtma (3 mM H_2O_2, 0,25 mM Fe^{+2}) +aerobik arıtma kombinasyonu ile KOİ ve rengin tamamı giderilmiştir. Anaerobik ön arıtma (5 gün) + kimyasal arıtma (1-3 mM H_2O_2, 2 mM Fe^{+2}) ile rengin tamamı ve KOİ'nin %86'sı giderilmiştir. Kimyasal arıtma+aerobik arıtma sistemi yüksek giderim performansı ve ekonomik olması nedeniyle en uygun proses olarak vurgulanmıştır.	Jonstrup vd., 2011

5.6.3. Renk giderim teknolojilerinin maliyet analizi

Arıtım teknolojilerinin seçilmesinde ve uygulanmasında en önemli kriterlerden biri maliyettir. Endüstriyel sektörler, ilgili yönetmeliklerde yer alan deşarj standartlarını sağlamak için düşük işletim ve yatırım maliyeti olan teknolojilere yatırım yapmayı tercih ederler. Genel olarak, bir arıtma prosesinin toplam maliyeti; ilk yatırım maliyetini ve işletme-bakım maliyetlerini içermektedir. Bir arıtma tesisinin toplam maliyeti birçok faktöre bağlı olarak değiştiği için standart bir maliyet tablosundan bahsetmek mümkün değildir. Maliyeti en çok etkileyen faktörler ise:

- Atıksu debisi,
- Reaktörler konfigürasyonu,
- Atıksu karakterizasyonu,
- İleri arıtma sistemlerine ihtiyaç,
- Tesis yeri (arsa maliyeti ve iklim koşulunun prosese uygunluğu) ve seçimidir.

"Renk" çoğu zaman konvansiyonel arıtma prosesleri ile giderilemeyen, atıksudan uzaklaştırılması için özel arıtma teknolojileri gerektiren bir parametredir. Atıksudan rengi gidermek için iki veya daha fazla arıtma teknolojisinin birlikte kullanılması gerekebilir. Bu durumda sektörler "Renk içeren atıksuların arıtımı için en etkin ve ekonomik arıtma uygulaması nedir?" sorusuna yanıt aramaktadır. Bu nedenle yapılan çoğu bilimsel çalışmada maliyet analizlerine de yer verilmiştir. Tablo 5.15'te atıksudan renk gideriminde kullanılan bazı arıtma teknolojileri ve maliyet analizleri verilmiştir (Sarria vd., 2003; Hai vd., 2007).

Yapılan çalışmalar genellikle İOP ve membran proseslerinin biyolojik proseslerden daha maliyetli olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak maliyet hesapları birçok etkene bağlı olduğundan kesin bir bir yargıya varmak mümkün değildir. Atıksuların kirlilik yüklerine göre ayrılması ve suyun üretim prosesinde tekrar kullanımı için geri kazanımı gibi yöntemler yüksek ilk yatırım maliyetleri gerektirse de uzun vadede önemli ölçüde maddi tasarruf sağlanmasına yardımcı olmaktadır (Hai vd., 2007).

İOP'ler; deşarj limitlerini sağlamak için tek başına hatta kombine olarak kullanıldığında bile çoğu zaman ekonomik bir proses olarak değerlendirilmezler. Bu nedenle İOP'ler genellikle ön arıtma prosesi veya son arıtma prosesi olarak uygulanmaktadırlar. Özellikle biyolojik arıtma sonrasında son arıtım olarak uygulandığında ise işletme maliyeti önemli oranda düşmektedir (Hsu vd., 1998; Marcucci vd., 2002; Libra ve Sosath, 2003; Sarria vd., 2003; Azbar vd., 2004; Yoon vd., 2004; Hai vd., 2006).

Geleneksel fizikokimyasal ve biyolojik arıtma proseslerinin kombinasyonuna dayanan sistemlerin makul yatırım ve işletme maliyetlerine rağmen gün geçtikçe sıkılaşan deşarj limitleri için yakın gelecekteki uygulamalarda yetersiz kalacağı öngörülmektedir. Renk içeren atıksuların biyolojik arıtımdan sonra membran filtrasyon ile arıtımı geleceğe yönelik uygulamalar için önerilmektedir. Biyolojik ön arıtma ile membranın tıkanmasına neden olan maddelerin birçoğunun giderimi sağlanır. Böylece membran tıkanma problemleri daha az olacağından işletme maliyeti de orantılı olarak düşecektir. Membran proseslerde suyun geri kazanımı, maliyeti düşürecek önemli bir faktördür. Özellikle membran biyoreaktör gibi membran bazlı çözümler günümüzde renk içeren atıksuların arıtımı için önem kazanmaktadır (Nicolaou ve Hadjivassilis, 1992; Koyuncu vd., 2001a; Koyuncu vd., 2001b).

Sonuç olarak; her atıksuyun karakteristiğine uygun farklı arıtma proseslerinin seçilmesi ve her birinin kendi başına ayrı bir senaryo olarak değerlendirilmesi, suyun geri kazanımı, tesisin uygun fiyatlı arsa ve iklim bakımından uygun yere kurulması gibi faktörler maliyetleri direkt olarak etkilemektedir (Hai vd., 2007). Tam ölçekli arıtma tesislerinde renk giderimi için ilave yatırımlar yapılmadan önce lab-ölçekli ve pilot-ölçekli ön çalışmalar ile işletme ve yatırım maliyeti hesaplamalarının yapılması önemlidir. Gerçek atıksu veya model boyar madde içeren sentetik atıksuda farklı prosesler ile yapılan renk giderim çalışmalarına ait maliyet değerleri Tablo 5.15'de verilmiştir.

Tablo 5.15. Farklı prosesler için maliyet çalışmaları

Arıtma teknolojisi	Maliyet	Renk/Atıksu	Açıklamalar	Referans
H_2O_2/O_3/UV ile kombine arıtım	6,54 USD/m^3	Boyar madde ve pigment içeren atıksu	Sadece sarf maliyetidir. >%90 KOİ giderimi için Fenton reaktifi kullanımı birim başına 0,23 USD daha az maliyet getirir	Azbar vd., 2004
Deşarj limitlerini sağlamak için O_3/elektron ışıması ile kombine arıtım	3,17 USD /m^3	Melasdan dolayı renk içeren atıksu	50 m^3/saat debiye sahip tesis için yatırım ve işletme maliyeti	Gehringer ve Fiedler, 1998
Çok basamaklı koagülasyon/O_3 ile kombine arıtım	1,57 USD/ton-saat	Boya üretim atıksuyu	Kimyasal gideri ihmal edilecek kadar düşük olduğundan sadece ozon jeneratörünün ortalama elektrik sarfiyatını içerir	Hsu vd., 1998
Adsorbsiyon/UV/H_2O_2 ile kombine arıtım	1 USD /m^3	Everzol siyahı reaktifi–GSP	Renksizleştirme ve 36 ppm'lik boya solüsyonundan %50 TOK giderimi için işletme (sarf ve bakım) maliyeti	Ince vd., 2002
Biyolojik arıtım öncesi Güneş-Fenton ön arıtımı	22 USD /m^3	5-amino-6-metil-2-benzimidazolon AMBI içeren atıksu, 4 g C/L	1,2 L/m^2-saat için çalışmanın yapıldığı İsviçre'deki yüksek arsa fiyatları hariç, ilk yatırım, sarf ve işletme maliyetleri dahildir. 200 \$/m^3 maliyeti olan nemli hava oksidasyonundan çok daha uygun olup güneşlenmenin daha fazla olduğu yerlerde maliyeti daha da düşürmek mümkündür.	Sarria vd., 2003
Güneş-Fenton ve biyolojik arıtım ile arıtım	71 USD /m^3	p-nitrotoluen-orto-sülfonikasit içeren atıksularda, 1 g/L veya 330 mg C/L	70 dakika boyunca (0,68 L/saat) 400 W ampul ile (0,12 USD/kW-saat) biyolojik arıtım öncesi uygulanmıştır. ÇOK giderimi %91 olmuştur. Daha tasarruflu ampullerle maliyet düşebilir	Pulgarin vd., 1999
O_3/aerobik döner diskli biyoreaktör ile kombine arıtım	94,7 USD /m^3	Ayrılmış konsantre C,I, Black 5 reaktifi ve yüksek tuz içeren boya banyosundaki atıksu	50 L/saat debiye sahip tesisin yatırım ve işletme maliyetlerini içerir. Aynı karaktere sahip atıksu için yapılan başka çalışmalara göre membranlı (11,68 USD/m^3), adsorbsiyon + biyolojik arıtım (2,6 USD/m^3), çökeltme/flokülasyon + aktifkarbon adsorbsiyonu (5,19 USD/m^3) sistemlerine göre daha maliyetlidir.	Libra ve Sosath, 2003
Deşarj standartlarını sağlamak için	0,85 USD/m^3	Tekstil atıksuyu	Lamba değişimi, kimyasal ve elektrik maliyetlerini içeren işletme gideri	Liao vd., 2000

tekstil atıksuyunun UV/H_2O_2 ile ikincil arıtımı			(Deşarj limiti, KOİ <100 mg/L, renk <400 ADMI)	
Tekstil atıksuyunun (i) ozon ve (ii) membran ile ikincil arıtımı	(i) 0,19 (ii) 0,69 USD/m^3	Direkt ve reaktif boya içeren tekstil atıksuyu	(i) 2000 m^3/gün, (ii) 1000 m^3/gün debiye sahip atıksuların arıtımı için gerekli yatırım ve işletme maliyeti (membran filtrasyondaki değişim hariç)	Koyuncu vd., 2001a
Koagülasyon/elektrokimyasal oksidasyon/aktif çamur ile kombine arıtım	0,34 USD/ton	Başlıca pamuk ve polyester fiber ile az miktar yün için 15 farklı boya kullanılan tekstil atıksuyu	Birçok sarf maliyete dahildir. 1996 yılında Tayvan'da kullanılan geleneksel arıtımdan (0,45 USD/m^3) daha uygundur	Lim vd., 2004
Koagülasyon/Fenton reaktif/aktif çamur ile kombine arıtım	0,4 USD/m^3	Tekstil atıksuyu	1995 yılında kullanılan geleneksel arıtım yöntemlerinden daha uygun olup çamur uzaklaştırma bu işletme maliyetine dahil değildir	Lin ve Peng, 1995
Koagülasyon/Fenton reaktifi/ aktif çamur/ filtrasyon/ dezenfeksiyon ile kombine arıtım	0,19-0,22 USD/m^3	Tekstil atıksuyu	Bakım ve sarf içeren işletme maliyeti	Nicolaou ve Hadjivassilis, 1992
Biyo/kum filtresi/O_3 ile suyun geri kazanımı için kombine arıtım	0,13 USD/m^3	Doğal/sentetik lif üreten boyama fabrikası atıksuyu	İşletme ve bakım maliyetlerini içermektedir. İlk yatırım maliyetiyle 0,52 USD/m^3'e kadar çıkabilmesine rağmen, suyun geri kazanımı ile kısa süre içinde maliyetini karşılayabilir	Ciardelli ve Ranieri, 2001
Biyo/flokülasyon/GAC ile kombine arıtım	0,454 USD/m^3	%25-30 oranındaki evsel atıksu ile tekstil atıksuyu karışımı	25000 m^3/gün debiye sahip tesis için yatırım ve işletme maliyeti	Rozzi vd., 1999
Biyo/membran (MF → NF)/O_3 ile suyun geri kazanımı için kombine arıtım	1,69-1,95 USD/m^3	%25-30 oranındaki evsel atıksu ile tekstil atıksuyu karışımı	25000 m^3/gün debiye sahip tesis için yatırım ve işletme maliyeti. Membran kullanımı maliyeti yükselttiğinden, membran maliyetlerindeki düşüş sistem maliyetini de düşürecektir.	Rozzi vd., 1999
Biyo/kumfiltresi/ membran (MF →	0,44 USD/m^3	Boya atıksuyu	1500 m^3/gün debili tesiste yatırım ve işletme maliyetlerini içerir. Suyun	Marcucci vd.,

NF)/ ile suyun geri kazanımı için kombine arıtım			geri kazanımı ile yaklaşık 3 sene içinde yatırım maliyetini karşılayabilir.	2002
Biyo/kumfiltresi/ membran (UF → RO)/ ile suyun geri kazanımı için kombine arıtım	1,26 USD/m^3	Doğal/sentetik lif üreten boyama fabrikası atıksuyu	1000 m^3/gün debili tesiste yatırım ve işletme maliyetlerini içerir.	Ciardelli vd., 2001a
%50 geri dönüşüm için derin havalandırmalı aktif çamur/BAC/membran (NF) ile kombine arıtım	0,294 USD/m^3	Doğal/sentetik lif üreten boyama fabrikası atıksuyu	50 m^3/gün debili tesiste yatırım ve işletme maliyetlerini içerir.	Wu vd., 2005
%50 geri dönüşüm için Biyo/kum filtresi/ozonlama ile kombine arıtım	0,57 USD/m^3	Doğal/sentetik lif üreten boyama fabrikası atıksuyu	2000 m^3/gün debili tesiste sadece işletme maliyetlerini içerir. Üretim prosesinde %50'lik temiz su eklenmesi maliyeti 0,92 USD/m^3 artırır.	Ciardelli vd., 2001b
Membran biyoreaktör	0,273 USD/m^3	Evsel atıksu	2,4 m^3/gün debili tesiste tüm yatırım ve işletme maliyetlerini içerir. Membran maliyetlerinin 50 USD/m^2'ye düşmesi, birim maliyeti 0,181 USD/m^3'e düşürür.	Yoon vd., 2004

REFERANSLAR

Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K., (2004). Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, 55, 35.

Ciardelli, G., Capannelli, G., Bottino, A., (2001b). Ozone treatment of textile wastewaters for reuse, *Water Sci. Technol.*, 44(5), 61.

Ciardelli, G., Corsi, L., Marcucci, M., (2001a). Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resource Conserv. Recycling*, 31, 189.

Ciardelli, G., Ranieri, N., (2001). The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Water Res.*, 35,567.

Clark, T., Bruce, M., Anderson, S., (1994). Decolorisation of extraction stage beach plant effluent by combined hypochlorite oxidation and anaerobic treatment, *Water Sci. Technol.*, 29(5-6), 421.

Dulkadiroglu, H., Dogruel, S., Okutman, D., Kabdasli, I., Sozen, S., Orhon, D., (2002). Effect of chemical treatment on soluble residual COD in textile wastewaters, *Water Sci. Technol.*, 45-12, 251–259.

Gehringer, P., Fiedler, H., (1998). Design of a combined ozone/electron beam process for waste water and economic feasibility of the process, *Radiat. Phys. Chem.*, 52, 345.

Hai, F. I., Yamamoto, K., Fukushi, K., (2007).Hybrid treatment systems for dye wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37:315–377.

Hai, F.I., Yamamoto, K., Fukushi, K., (2006). Development of a submerged membrane fungi reactor for textile wastewater treatment, *Desalination*, 192, 315.

Han, B., Kim, J., Kim, Y., Choi, J.S., Makarov, I.E., Ponomarev, A.V., (2004). Electronbeam treatment of textile dyeing wastewater: operation of pilot plant and industrial plant construction, *Proceedings of IWA World Water Congress, Marrakech*, 26258.

Hsu, Y.-C., Yen, C.-H., Huang, H.-C., (1998). Multistage treatment of high strength dye wastewater by coagulation and ozonation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 71, 71.

Ince, N.H., Hasan, D.A., Üstün, B., Tezcanli, G., (2002). Combinative dyebath treatment with activated carbon and UV/H2 O2: A case study on Everzol Black-GSP, *Water Sci. Technol.*, 46 (4–5), 51.

Jonstrup, M., Punzi, M., Mattiasson, B., (2011). Comparison of anaerobic pre-treatment and aerobic post-treatment coupled to photo-Fenton oxidation for degradation of azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 224:1, 55–61

Kim, T.-H., Park, C., Lee, J., Shin, E.-B., Kim, S., (2002). Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation, *Water Res.*, 36, 3979.

Koyuncu, I., Kural, E., Topacik, D. (2001a). Pilot scale nanofiltration membrane separation for waste management in textile industry,*Water Sci. Technol,*. 43(10), 233.

Koyuncu, I., Sevimli, M.F., Ozturk, I., Aydin, A.F., (2001b). Application of membrane and ozonation technologies to remove color from agro-industry effluents, *Water Sci. Technol*., 43(11), 233.

Kunz, A., Reginatto, V., Duran, N., (2001). Combined treatment of textile effluent using the sequence Phanerochaete chrysosporium–ozone. *Chemosphere*, 44, 281.

Liao, C.-H., Lu, M.-C., Yang, Y.-H., Lu, I.-C., (2000). UV-catalyzed hydrogen peroxide treatment of textile wastewater, *Environ. Eng. Sci.*, 17(1), 9.

Libra, J.A., Sosath, F., (2003). Combination of biological and chemical processes for the treatment of textile wastewater containing reactive dyes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 78, 1149.

Lim, B.-R., Hu, H.-Y., Ahn, K.-H., and Fujie, K., (2004). Oxidative treatment characteristics of biotreated textile-dyeing wastewater and chemical agents used in a textile-dyeing process by advanced oxidation process, *Water Sci. Technol.*, 49 (5–6), 137.

Lin, S.H., Peng, C.F., (1995). A Continuous fenton's process for treatment of textile wastewater, *Environ. Technol.*, 16(7), 693.

Marcucci, M., Ciardelli, G., Matteucci, A., Ranieri, L., Russo, M., (2002). Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes, *Desalination*, 149, 137.

Nicolaou, M., Hadjivassilis, I., (1992). Treatment of wastewater from the textile industry.*Water Sci. Technol.*, 25(1), 31.

Pala, A., Tokat, E., (2002). Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water Res.*, 36, 2920.

Pena, M., Coca, M., Gonzalez, G., Rioja, R., and Garcia, M.T., (2003). Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, *Chemosphere*, 51, 893.

Poole, A.J., (2004). Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation, *Water Res.*, 38, 3458.

Pulgarin, C., Invernizzi, M., Parra, S., Sarria, V., Polania, R., Peringer, P., (1999). Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants, *Catal. Today*, 54, 341.

Qing, T., Chen, J., Xi, D., Hua, Z., (2004). Study on the enriched oxygen BAC method in the advanced treatment of textile dying-printing and alkali peeling wastewater. *Proceedings of IWAWorldWater Congress, Marrakech*, 28287.

Reyes, J., Dezotti, M., Manslla, H., Villasenor, J., Esposito, E., Duran, N., (1998). Biomass photochemistry-XXII: Combined photochemical and biological process for treatment of Kraft E1 effluent, *Appl. Catal. B: Environmental*, 15, 211.

Rozzi, A., Malpei, F., Bonomo, L., Bianchi, R., (1999). Textile wastewater reuse in northern Italy (COMO), *Water Sci. Technol.*, 39(5), 121.

Sarria, V., Deront, M., Peringer, P., Pulgarin, C., (2003). Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron (III) photoassisted–biological treatment. *Appl. Catal. B: Environ.*, 40, 231.

Wu, H.-Z., Hsu, Y.-L., Lee, Y.-J., Lin, P.-H.-P., (2005). Reclamation of textile dyeing wastewater for process use via a highly efficient integration system, *Desalination*, 172, 293.

Yoon, T.I., Lee, H.S., Kim, C.G., (2004). Comparison of pilot scale performances between membrane bioreactor and hybrid conventional wastewater treatment systems, *J. Membr. Sci.*, 242, 5.

6. ÜLKEMİZDE BOYAR MADDE İÇEREN ATIKSULARI ARITAN TESİSLERDEKİ İŞLETME PROBLEMLERİ VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ

109G083 no'lu KAMAG Projesi kapsamında renkli atıksu üreten endüstrilerin atıksu arıtma tesisleri ve arıtma tesislerinde karşılaşılan problemler hakkında bilgi toplanması amacıyla 7.1'de EK-A olarak verilen 21 soruluk kapsamlı bir anket hazırlanmıştır. Anket aracılığı ile ilgili endüstrilerden gelen bilgiler "Boyar Madde İçeren Atıksuları Arıtan Endüstriyel Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı" içerisinde değerlendirilmiştir.

Hazırlanan anket, iletişim bilgileri müşteri kurum T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'ndan temin edilen "Türkiye çapında renkli atıksu üreten firmalara" resmi yazı ile yine aynı bakanlık tarafından gönderilmiştir. Anketlere verilen cevaplar, ilgili bakanlık tarafından Ağustos 2012 tarihi itibariyle proje grubuna iletilmiştir. Anket kapsamında yer alan sorulara verilen cevaplar, firma bilgileri ve yorumlar/görüşler proje ekibi tarafından değerlendirilmiştir ve bu El Kitabında sunulmuştur. Aşağıda "Ülkemizde Boyar Madde İçeren Atıksuları Arıtan Tesislerdeki İşletme Problemleri ve Çözüm Önerileri" yer almaktadır. Ülkemizde Boyar Madde İçeren Atıksuları Arıtan Tesislerdeki Mevcut Durum ise EK-B olarak 7.2'de verilmiştir. Anket sonuçlarının değerlendirilmesinde atıf yapılan mevzuat (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, SKKY), 24.04.2011 tarih ve 27914 sayılı yönetmeliği ifade etmektedir.

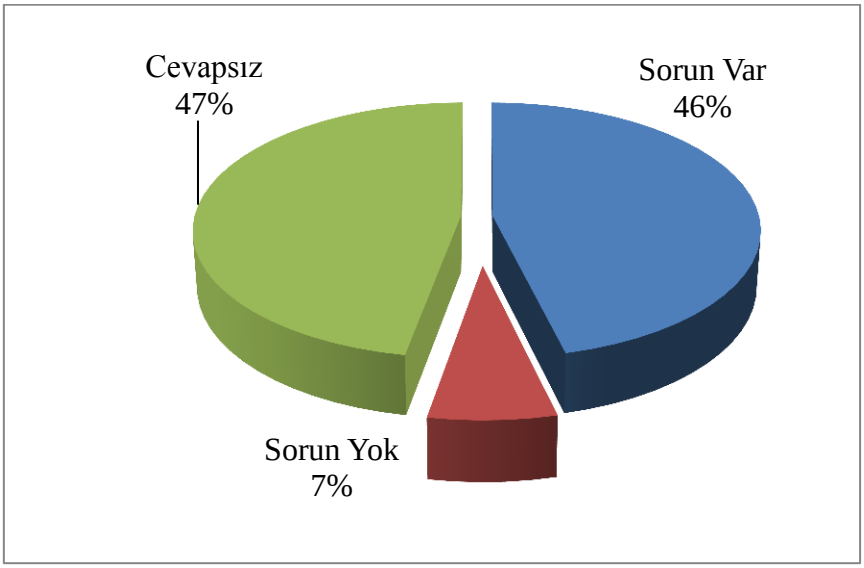
Bu bölümde; proje kapsamında boyar madde içeren atıksuları arıtan tesislerdeki işletme problemlerini belirlemek, bu problemleri çözmek için firmalar tarafından yapılan çalışmaları irdelemek ve problemlerin çözümüne katkıda bulunmak amacıyla 7.1'de EK-A olarak verilen ankette yer alan 7, 8 ve 9 nolu sorulara firmalar tarafından verilen cevaplar analiz edilmiş, ortaya çıkan sorunların bertarafına yönelik çözüm önerileri sunulmuştur. Anket kapsamında incelenen her bir soruya verilen cevaplar ayrıntılı olarak irdelenmiş ve ilgili problemlerin çözümüne yardımcı olacak öneriler sunulmuştur.

Soru 7: Atıksu arıtma tesisinizde "İşletme bağlamında" karşılaştığınız en önemli sorunları önem sırasına göre yazınız.

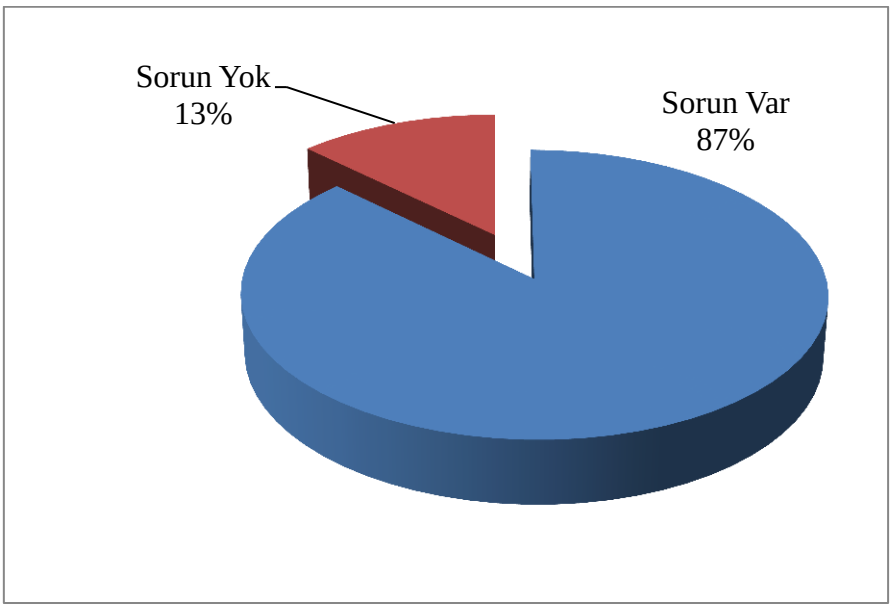
İlgili soruda arıtma tesislerinde gözlenen en önemli sorunların belirlenmesi amaçlanmaktadır. Soruyu "sorun var", "sorun yok" şeklinde cevaplandıran ve cevapsız bırakan tesislere ilişkin değerlendirme Şekil 6.1'de verilmiştir.

Şekil 6.1'de görüldüğü gibi ilgili soruyu firmaların büyük bir kısmı cevaplamamış olup, cevap verenlerin büyük kısmı ise işletmeye dair sorun olduğunu belirtmektedir. Ankette ilgili soruya

cevap veren firmalar değerlendirmeye tabi tutulduğunda ise AAT'lerin %87'sinde işletme problemleri olduğu sonucuna varılabilir (Şekil 6.2).

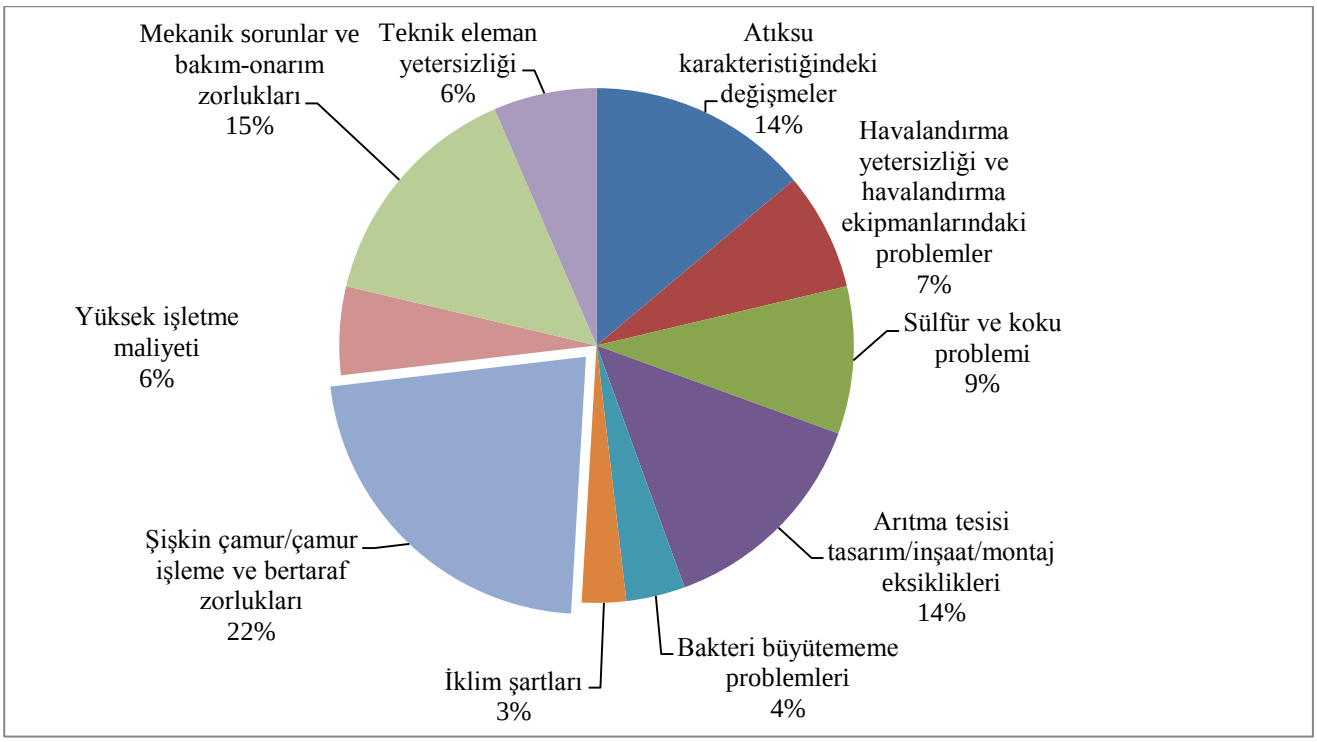


Şekil 6.1. Renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde işletme sorunu olup olmadığının değerlendirilmesi (ankete katılan tüm firmalar dikkate alınmıştır)



Şekil 6.2. Renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde işletme sorunu olup olmadığının değerlendirilmesi (sadece soruya cevap veren firmalar dikkate alınmıştır)

İlgili soruda işletmelerde karşılaşılan önemli problemler vurgulanmış olup bu problemler ve karşılaşma sıklıkları Şekil 6.3'de sunulmuştur.



Şekil 6.3. Renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde gözlenen işletme problemlerinin dağılımı

Şekil 6.3'de görüldüğü üzere arıtma tesislerinde en sık vurgulanan işletme problemi aerobik tesislerde gözlenen şişkin çamur oluşumu ve arıtma tesislerinde oluşan çamurların bertarafıyla ilgili problemlerdir. Bu problemin gözlenme sıklığı %22 olarak belirlenmiştir. AAT tasarım/inşaat/montaj eksiklikleri, mekanik sorunlar ve bakım-onarım zorlukları, atık su karakteristiğindeki değişim problemleri ise birbirine yakın sıklıklarda gözlenmiş olup %14-15 aralığında değişmektedir. Havalandırma yetersizliği ve sülfür-koku ile ilgili problemler sırasıyla %7 ve %9 sıklıkta gözlenmiştir. İşletme maliyetleri ve teknik eleman yetersizliği şikayetlerinin sıklığı ise %6'dır.

Gözlenen her bir problemin çözümüne yönelik firmalar tarafından yapılan çalışmalar ve sorunların çözümüne dair çeşitli öneriler ise bir sonraki bölümde 8. soru ile ilgili açıklamalarda verilmiştir.

Soru 8: Yukarıda bahsettiğiniz işletme sorunlarının giderimi için ne tür çalışmalar yaptınız. Kısa ve öz olarak listeleyiniz.

Ankete ait 8. soruda ise renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde gözlenen işletme problemlerine dair firmalar tarafından yapılan çalışmalara ait bilgi toplanması amaçlanmıştır. Aşağıda, 7. soruda belirlenen problemlerle ilgili firmaların yaptığı çalışmalar (8. Soruda belirtilen çalışmalar) özetlenmiştir. Ayrıca belirlenen problemlerin çözümlerine yönelik, bu El Kitabını

hazırlayan proje araştırmacılarının önerileri de sunulmuştur. Böylece, problemlerin çözümüne dair katkı sunulması amaçlanmıştır.

İşletme Problemi 1: Şişkin çamur/çamur işleme ve bertaraf zorlukları

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Şekil 6.3'de belirtildiği gibi AAT'lerde şişkin çamur ve çamur bertarafı probleminin gözlenme sıklığı %22'dir. Renkli atıksu üreten endüstrilerin aerobik biyolojik AAT'lerinde çamur ve çamur bertarafı probleminin en sık gözlenen işletme sorunu olduğu yapılan anket sonucunda belirlenmiştir. Aşağıda şişkin çamurun tanımı ve muhtemel nedenleri verilmiştir. Bu problem AAT'lerde en sık gözlenen problem olduğundan kısmen detaylı olarak tartışılmıştır.

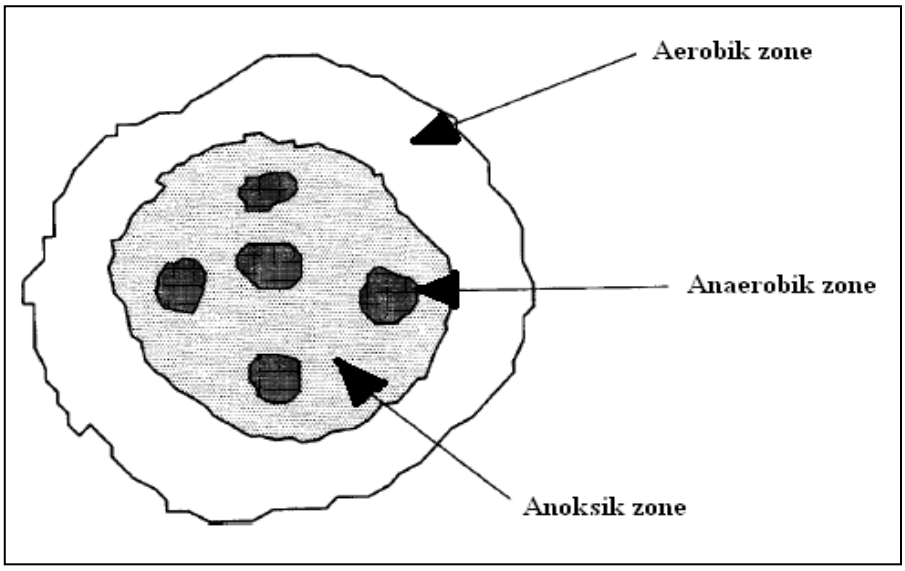
Aktif Çamur tesislerinde Oluşan Flokların Genel Yapısı

Aktif çamur prosesinde substrat gideriminden sorumlu en önemli mikroorganizma grubu bakterilerdir. Bakteriler birçok açıdan sınıflandırabilir. Fakat atıksu arıtma kapsamında en önemli sınıflandırma işletmeye yönelik bir sınıflandırmadır. Diğer organizmalar gibi, bakteriler de ihtiyaç duydukları enerji ve indirgeme gücünü (reducing power) oksidasyon reakiyonlarından elde eder. Dolayısıyla, bakterilerin sınıflandırılmasında elektron verici önemli bir kriterdir. Biyokimyasal işlemlerde gerek organik ve gerekse inorganik elektron kaynakları önemli olup, bu elektron kaynakları atıksuda bulunabilineceği gibi arıtma sırasında da oluşabilir. Organik maddeleri elektron ve karbon kaynağı olarak kullanan bakterilere heterotrofik bakteriler veya kısaca heterotrof denilmektedir. Biyokimyasal proseslerin kullanılmasının en önemli amaçlarından biri organik maddelerin giderimi veya stabilizasyonu olduğu için, birçok arıtma tesislerinde heterotrofların dominant bakteri grubu olması beklenen bir durumdur. İnorganikleri enerji kaynağı ve karbondioksiti de karbon kaynağı olarak kullanılan bakterilere kemootötrofik bakteriler veya kısaca ototroflar denilmektedir Atıksu arıtımında en önemli ototrof bakteriler ise; amonyak azotunu ve nitrit azotunu oksitleyen nitrifikasyondan sorumlu bakterilerdir (Grady vd., 1999).

Bakterilerin sınıflandırılmasında diğer önemli bir karakteristik ise kullanılan elektron alıcısıdır. Biyokimyasal işlemlerde en önemli elektron alıcısı oksijendir. Sadece oksijeni elektron alıcısı olarak kullanan bakterilere zorunlu aerobik bakteriler denilmektedir. Atıksu arıtma tesislerinde bulunan en önemli zorunlu aerobik bakteriler nitrifikasyon bakterileridir. Diğer ekstrem uçta ise zorunlu anaerobik bakteriler yer almakta olup, bu bakteriler sadece moleküler oksijen yokluğunda fonksiyonlarını sürdürebilmektedirler. Her iki uç arasında ise fakültatif anaerobik bakteriler yer almaktadır. Bu bakteriler tercihan oksijeni kullanmakla birlikte, oksijen yokluğunda diğer alternatif

elektron alıcıları da kullanabilmektedirler. Bazı fakültatif bakteriler fermentatiftir. Yani oksijen yokluğunda organik maddeleri elektron alıcısı olarak kullanır ve indirgenmiş organik bileşikler üretirler. Diğer anaerobik bakteriler ise anaerobik solum yapabilirler ve inorganik elektron alıcıları kullanabilirler. Klasik atıksu arıtma tesislerinde oksijenden sonra en önemli elektron alıcı nitrattır. Dolaysıyla atıksu arıtma tesislerinde en önemli fakültatif bakteriler denitrifikasyon yapabilenlerdir. Bu bakteriler nitrat ve/veya nitriti elektron alıcı olarak kullanabilirler (Grady vd., 1999; Bitton, 2005).

Çöktürme; arıtma tesisleri çıkışında bakterileri ayırmak için kullanılan en yaygın metottur. Bakteriler çok küçük boyutlarda (0,5-1 µm) oldukları için normal olarak tekil halde çökerek sudan ayrılmaları mümkün değildir. Fakat bakteriler uygun koşullar altında aktif çamur sistemlerinde bir arada büyürler ve 0,05-1 mm büyüklüğünde yumaklar oluşturarak çökebilecek hale gelirler (Şekil 6.4). Biyolojik yumak içerisinde konuma bağlı olarak birçok farklı bakteri çeşidi bulunabilir. Biyolojik yumak içerisine oksijenin difüzyonu sınırlı olduğundan, biyolojik yumak büyüdükçe yumak içerisindeki aktif aerobik bakteri sayısı azalmaktadır (Şekil 6.4). Dolayısıyla, oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak, yumak içerisindeki anoksik bölge oluşmaktadır. Genel olarak, biyoreaktör içerisinde oksijen konsantrasyonu 4 mg/L'yi geçerse anoksik bölge oluşumu engellenebilir. Flok çok büyür ve reaktör içerisinde oksijen konsantrasyonu çok düşük olursa, yumak içerisinde zorunlu anaerobik metan üreten bakteriler ve sülfat indirgeyen bakteriler gelişebilir. Aktif çamur içerisinde genellikle gram negatif bakteriler bulunmakta olup, bu bakteriler organik madde oksidasyonu ve nütrient gideriminden sorumludur. Ayrıca, ürettiği polisakarit ya da polimerik materyaller ile yumak oluşumuna da katkıda bulunur. Aktif çamurda en çok *Zooglea, Pseudomonas, Flavobacterium, Alcaligenes, Achromobacter, Corynebacterium, Comomonas, Brevibacterium, Acinetobacter, Bacillus* türü bakteriler ve filamentli (ipliksi) bakteriler bulunmaktadır. İpliksi bakteriler (*Beggiatoa, Sphaerotilus*) aktif çamur sistemlerinde ***şişkin çamur (sludge bulking)*** problemine yol açar. Bu problem ve çözüm yöntemleri aşağıda daha detaylı tartışılacaktır. Aktif çamur içerisindeki bakterilerin oranları Tablo 6.1'de ayrıca verilmiştir (Grady vd., 1999; Bitton, 2005).

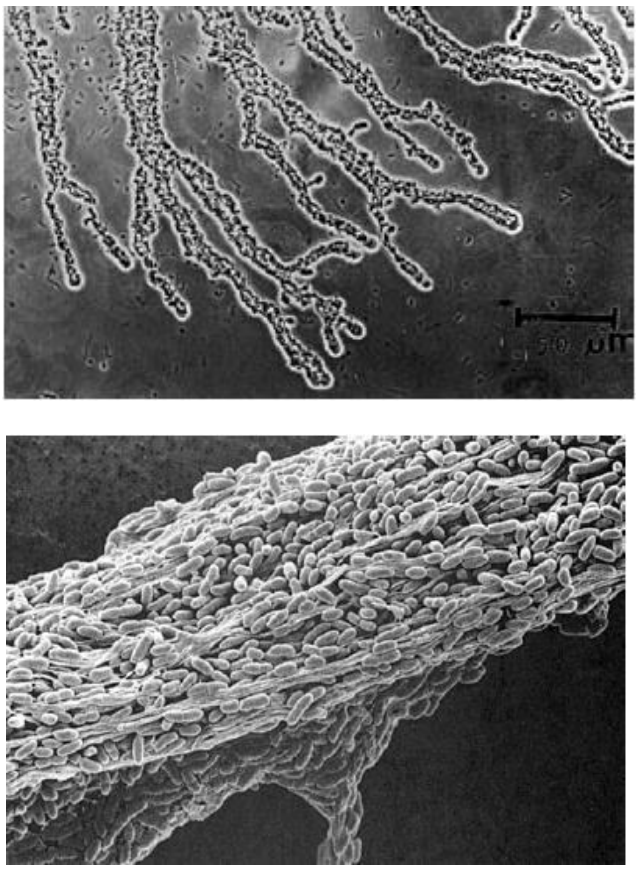


Şekil 6.4. Aktif çamur yumağı içerisinde oksijen dağılımı (Bitton, 2005)

Tablo 6.1. Standart bir aktif çamur ünitesinde heterotrofik bakterilerin dağılımı (Bitton, 2005)

Cins ya da grup	**Dağılım (%)**
Comamonas-Pseudomonas	50
Alcaligenes	5,8
Pseudomanas (fluerescent group)	1,9
Paracoccus	11,5
Unidentified (gram-negative rods)	1,9
Aeromonas	1,9
Flavobacterium-Cytophaga	13,5
Bacillus	1,9
Micrococcus	1,9
Coryneform	5,8
Arthrobacter	1,9
Aureobacterium-Microbacterium	1,9

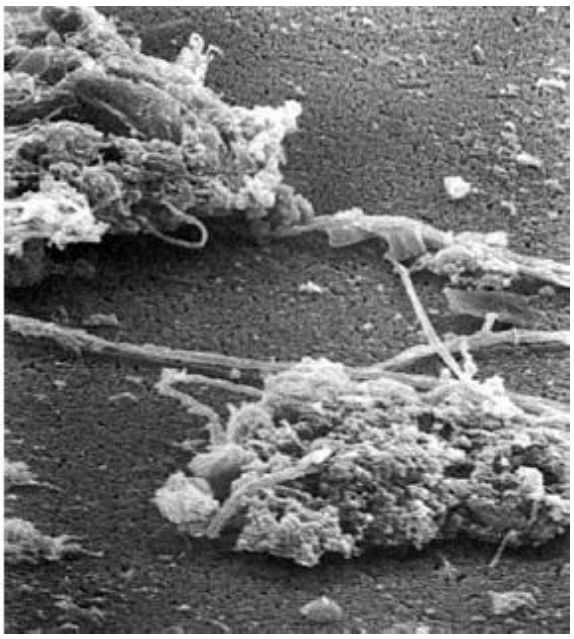
Zooglea hücredışı polisakarit üreterek, tipik parmak görünümlü şekiller oluşturur. Bu parmak görünümlü şekiller, polisakarit matriksi tarafından sarılan *Zooglea* agregatlarından oluşur (Şekil 6.5). *Zooglea* aktif çamur bakterilerinin %10'nunu teşkil eder.



Şekil 6.5.. *Zooglea ramigera* (Bitton, 2005)

Aktif çamur yumakları içerisinde ayrıca ototrofik bakterilerde bulunur. Bunlardan en önemlileri amonyumu nitrata dönüştüren nitrifikasyon yapan bakteriler dir. Moleküler biyolojik yöntemler ile 16S rRNA propları aktif çamur içerisinde *Nitrosamonas* ve *Nitrobacter* türlerinin olduğunu göstermiştir. Ayrıca, fototrofik bakteriler de aktif çamur havuzlarında bulunur, örneğin mor-sülfür bakterileri (Grady vd., 1999; Bitton, 2005).

Aktif çamur prosesinde oluşan bir yumağın elektron mikroskobundaki görünümü Şekil 6.6'da ayrıca verilmiştir. Dolayısıyla, flok-oluşturan bakteriler askıda büyümeli arıtma sistemlerinde oldukça önemli rol oynarlar. Çünkü yumaklar oluşturulamadan bakteriler arıtılmış sudan ayrılamaz veya koloidal boyuttaki organikler sudan giderilmezler. Genel olarak *Zooglea ramigera* nın flok oluşumunda asıl rol oynadığı düşülmekle birlikte, birçok bakterinin flok oluşumunda önemli rol oynağı kanıtlanmıştır. Protozoa ve mantarların da floklaşmaya yarımcı oldukları belirtilmiş olmakla birlikte, flok oluşumundan sorumlu asıl grup bakterilerdir ve *Zooglea ramigera* önemli bir rol oynamaktadır (Grady vd., 1999).

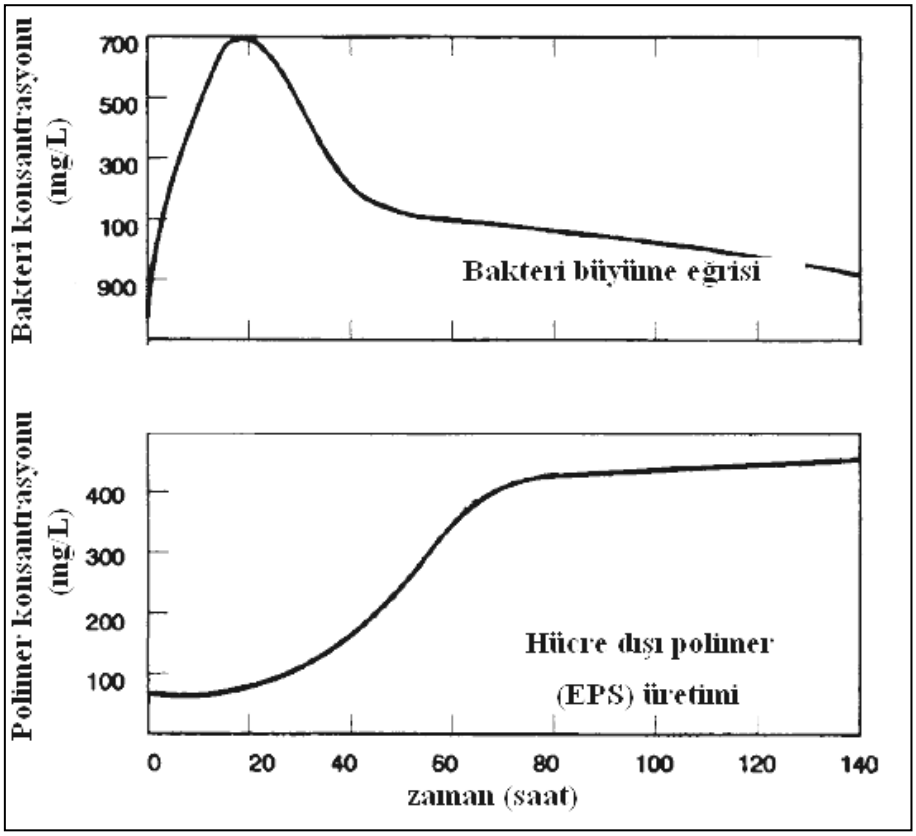


Şekil 6.6. Elektron mikroskobunda aktif çamur yumağının görünümü (Bitton, 2005)

Flokülasyon; yoğun ve kolay çökebilen flok yapılarının oluşturulabilmesi için ilk adımdır ve aktif çamur prosesinin başarılı bir şekilde işletilebilmesi için gereklidir. Flokülasyon prosesinin çok kompleks olmasından dolayı, bir çok çalışma yapılmıştır. Fakat henüz tam olarak üzerinde uzlaşılabilecek bir teori ortaya konmamış olup, birçok farklı teori bulunmaktadır. Üzerinde en çok uzlaşılan konu ise hücre dışı polimer (EPS) lerin tekil bakterilerin yumaklaşmasında önemli rol oynadığıdır. EPS'nin en önemli kaynakları mikrobiyal metabolizma ve hücre parçalanmasıdır. Aktif çamur proseslerinde, EPS'ler hem protozoalar hem de bakteriler tarafından üretilmekte olup, bu ikisinin rölatif önemi henüz bilinmemektedir. Protozoaların önemiyle ilgili en önemli delil ise; protozoaların bulunduğu sistemlerde biyoflokülasyonun iyi olması ve çıkışta askıda katı madde konsantrasyonun düşük olmasıdır. Ayrıca, yumak oluşturan bakterilerin (*Zooglea ramigera* gibi) EPS ürettikleri de bilinmekte olup, bu üretimi etkileyen faktörler henüz tam olarak bilinmemektedir. Tabii ki sadece polimerin mevcudiyeti iyi bir yumak oluşumu için yeterli değildir. Örnek olarak, iyonik güç ve divalent iyonların da yumak oluşumuna etkisi son drece önemlidir. Bakteriler negatif yüklüdür. Dolayısıyla, tekil bakterilerin birbirlerine yeteri kadar yaklaşarak EPS'ler ile birbirine bağlanmaları için iyonik gücün yeteri kadar yüksek olması gerekmektedir. Fakat iyonik gücün çok yüksek olması da yumakların tekrar parçalanmasına neden olabilir (Grady vd., 1999).

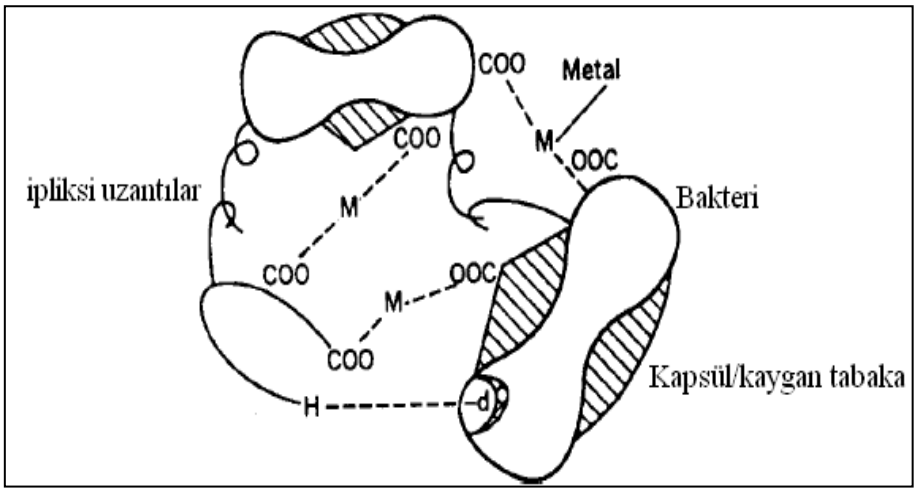
Kısaca; EPS bakterilerin içsel solunum fazında üretilmekte olup, mikroorganizmalar arasında bir köprü vazifesi görür. Dolayısıyla, mikroorganizmaların yumaklaşması ile, bakteriler tarafından üretilen EPS arasında bir korelasyon vardır. Üretilen EPS miktarı ya da konsantrasyonu, sistemde

çamur yaşı arttıkça artmaktadır (Şekil 6.7). Üretilen bu hücre dışı polimerler; karbonhidrat, protein, yağ ve az miktarda nükleik asitten meydana gelir ve biyodegradasyona karşı oldukça dayanıklıdır. Yakın bir geçmişte, EPS'lerin yapısında en önemli maddenin protein olduğu vurgulanmıştır. Proteinler, flok yüzeyinin negatif elektrik yüküne sahip olmasına neden olmaktadır. İki değerlikli Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonlar, EPS'in negatif elektrik yüklü grupları arasında köprü görevi görerek yumak oluşumuna önemli katkıda bulunur. Fakat Na^{+}, NH_4^{+} gibi bir değerlikli katyonlar aktif çamurun yumak oluşumunu negatif etkileyerek biyopolimerlerin süspansiyon içine dağılmasına neden olabilir. Dolayısıyla, çamur stabilitesi atıksuyun iyonik gücüne göre değişiklik göstermektedir. Buna göre önerilen aktif çamur yumağı, Şekil 6.8'de gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Bakteri büyümesi ile hücre dışı polimer üretiminin değişimi (Bitton, 2005)

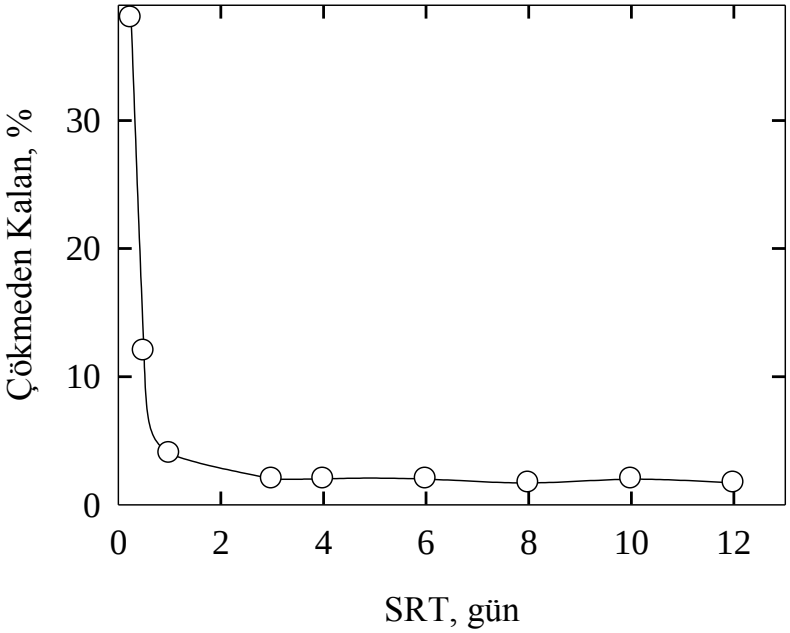
Her ne kadar, EPS ve ipliksi bakteriler yumak oluşumu için gerekli olsa da, fazla miktarda EPS üretimi ve ipliksi bakteri mevcudiyeti kötü çamur çökmesine neden olmaktadır. Fazla miktarda ipliksi bakteri üretiminden dolayı oluşan ve kötü çökme özelliğine sahip çamura, ipliksi kabarma (ipliksi şişkin çamur) (filamentous bulking) denirken, aşırı EPS üretiminden dolayı oluşan kötü çökelme özelliğine sahip çamura ipliksi olmayan kabarma (non-filamentous bulking) denir. Mikrobiyal flokülasyon; polielektrolit, demir veya alüminyum gibi koagülant tuzların ilavesi ile artırılabilir.



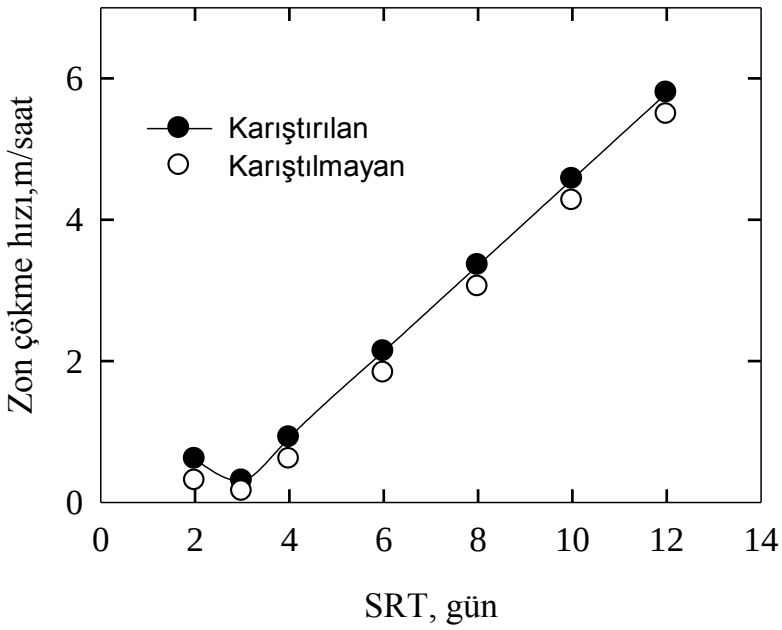
Şekil 6.8. Bir aktif çamur yumağı (Bitton, 2005)

Yapılan bir çalışmada iyi çökebilen bir aktif çamuru oluşturabilmek için gerekli olan minimum toplam kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonunun 0,7-2 meq/L (ya da 14-40 mg/L kalsiyum ve 8-24 mg/L magnezyum) düzeyinde olması gerektiği vurgulanmıştır. Gerçekte; ihtiyaç duyulan konsantrasyon atıksuyun iyonik gücüne bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, iki değerlikli iyonların oranının bir değerlikli iyonlara oranı da oldukça önemlidir. Bu oranının 0,5'den düşük olması durumunda çökme özelliklerinde kötüleşme olacaktır. Bunun nedeni ise; bir değerlikli ve iki değerlikli katyonların hücre yüzeyinde ve EPS'deki bölgelere bağlanma için birbirleriyle yarışmasıdır (Grady, 1999).

Tam karışımlı ve sentetik su ile beslenen bir aktif çamur prosesinde, SRT'nin biyoflokülasyona etkisi Şekil 6.9'da gösterilmiştir. Şekilde sakin çökelme koşullarında, çökelmeyen çamur miktarının, tüm çamur miktarına oranının SRT değeri ile değişimi gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi SRT değerinin 0,25-0,5 gün arasında olması durumunda aktif çamurun önemli bir kısmı çökmeden (%10-30) sıvıda kalmakta, fakat SRT değerinin artmasıyla çamur çökelme oranı artmakta, SRT değerinin 3 güne çıkartılması ve 3 günden 12 güne kadar artırılması durumunda çökemeyen çamur konsantrasyonu son derece düşük olmaktadır. Benzer olarak, çamur çökme hızı da SRT değerinin artmasıyla önemli ölçüde artmaktadır (Şekil 6.10). Her bir SRT değerinde çamurun mikroskobik analizi neticesinde elde edilen özellikler ise Tablo 6.2'de verilmiştir (Grady vd., 1999).



Şekil 6.9. SRT'nin çökme verimine etkisi (Grady vd., 1999'dan uyarlanmıştır.)



Şekil 6.10. SRT'nin çökme hızına etkisi (Grady vd., 1999'dan uyarlanmıştır.)

Tablo 6.2. Farklı SRT'lerde işletilen tam karışımlı bir reaktörde oluşan yumakların karakteristiği (Grady vd., 1999)

SRT aralığı (gün)	Çamurun karakteristiği
0,25-2	Çoğunlukla dispersed (dağınık) büyüme
2-9	İyi oluşmuş, yoğunluğu orta ve düşük olan floklar
9-12	Toplu iğne başı (pin point) flok yapısı ve düzensiz yapıdaki flok partikülleri, daha çok büyük yumakların parçalanmasıyla oluşmuş partiküller hakim (deflokülasyon)

Yukarıdaki açıklamalardan da görüleceği gibi iyi bir yumaklaşma işlemi için SRT değerinin en az 3 gün olması gerekmektedir.

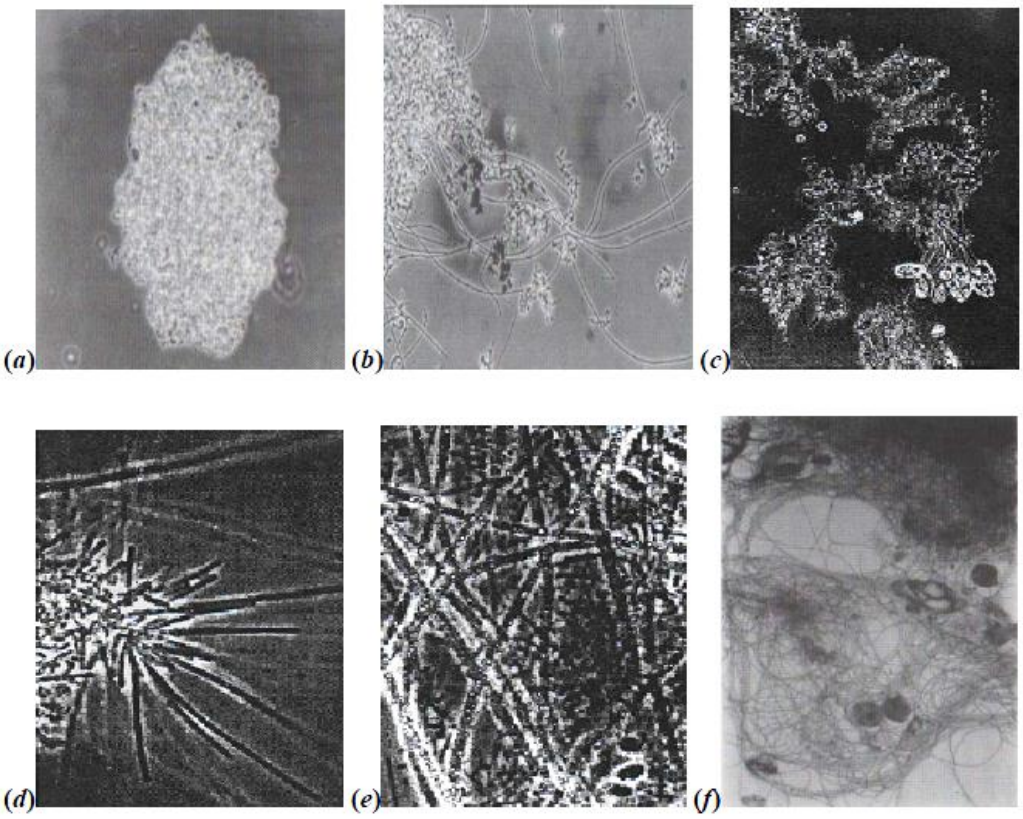
Arıtma tesislerinde bulunan bütün bakteriler faydalı olmayabilir. Bazı bakteriler önemli işletme problemlerine neden olabilmektedir. Bu bakterilerden en önemlisi ipliksi bakterilerdir. İpliksi bakterilerin az miktarda yumak içerisinde olması faydalı olup, yumağın güçlü olmasına ve su akımıyla birlikte parçalanmamasına neden olur. Fakat çok fazla miktarda bulunması durumunda yumakları birbirinden uzak tutar ve araya suyun girmesiyle yumağın yoğunluğu düşer. Böylece çökme hızı düşer, hacmi artar ve bakterileri arıtılmış sudan ayırmak zorlaşır. Şişkin çamur problemi, oluşum nedenleri ve problemi çözüm önerileri aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

İpliksi bakteriler ve şişkin çamur problemi

Şişkin çamur; çoğu zaman düşük çökelme özelliğine sahip mikroorganizmaların çöktürme ünitesinde iyi çökelememesi ve çıkış suyunda askıda katı madde konsantrasyonunun yüksek çıkması olarak tanımlanır. Şişkin çamur meydana geldiğinde mikroorganizma flokları sıkışmaz veya iyi çökelmez. Dolayısıyla yoğunluğu azalmış flok oluşumu gözlenir. Bu sebeple çıkış suyu ile çamur partiküllerinin bir kısmı da kaybedilir. Sistemde iyi çöken çamur meydana geldiğinde, çöktürme tankının dibinde çamur seviyesi 10-30 cm kadar olabilir. Şişkin çamur problemi gözlendiğinde, çöken çamur konsantre olamamakta ve geri devir ile aerobik tankta bulunan MLSS konsantrasyonları istenilen seviyelerde tutulamamaktadır. Ayrıca, şişkin çamur sonucu çökeltim tankı çıkışında bulunan savaklardan MLSS kaybı olmakta, bu durum da aerobik biyolojik süreçte hedeflenen çamur bekletme sürelerinin (SRT) sağlanmasını ve kontrolünü zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla, sabit SRT durumunun uygulanamaması nedeniyle arıtma performansı da kötüleşmektedir.

Şişkin çamur başlıca iki tiptir. Bunların biri, olumsuz çevre koşulları sebebiyle ipliksi organizmaların sistemde baskın tür olarak gelişmesi olup; ipliksi kabarma olarak isimlendirilir. Kabarmanın diğer tipi ise, viskoz kabarma olup, hücre dışı biyopolimerlerin aşırı miktarda salgılanmasıyla jel kıvamında çamur meydana gelmesidir. Biyopolimerler hidrofilik olduğundan, aşırı salgılanmaları ile aktif çamur daha fazla su tutar ve bu şartlarda da *sulu kabarma* meydana gelir. Sonuçta çamur, düşük çöktürme hızları ve düşük sıkışma özelliğine sahiptir. Viskoz kabarma genellikle, sınırlı nütrient durumlarında veya kolay ayrışabilen KOİ konsantrasyonu yüksek atıksuların çok yüksek yüklerle sisteme verilmesi hallerinde meydana gelmektedir. İpliksi bakterilerin gelişimi sebebiyle şişkin çamur problemleri daha yaygındır. Filament gelişimiyle, tek hücreli organizmaların filamentleri çamur floğunun dışına taşar. Bu yapı, iyi çökelme özelliği olan floğun yetersiz çökelmesiyle sonuçlanır ve yüzey alanı-kütle oranının artmasına sebep olur. Gerek EPS'ler ve gerekse ipliksi mikroorganizmaların belli bir miktarda bulunması, flokları güçlendirir ve çökme özelliklerini artırır. Fakat gerek EPS'lerin ve gerekse ipliksi mikroorganizmaların aşırı miktarda bulunmaları sistem performansını oldukça olumsuz şekilde etkileyecek problemlere sebep olmaktadır (Metcalf & Eddy, 2003; Bitton, 2005). Şekil 6.11'de iyi ve kötü çökelme özelliğine sahip flok partikülleri gösterilmiştir.

Tablo 6.3'de çeşitli ipliksi bakterilerin tercih ettiği büyüme koşulları, Tablo 6.4'de ise şişkin çamur oluşumunu etkileyen koşullar verilmiştir. Tablo 6.3'de görüldüğü gibi ipliksi kabarmanın en önemli nedenleri; yetersiz havalandırma, yüksek F/M yüklemesi, sülfür mevcudiyeti ve yetersiz nütrienttir. Şekil 6.3'de görüldüğü üzere firmalar yetersiz havalandırma ekipmanı, atıksu karakterizasyonundaki değişmeler ve koku (sülfürden dolayı) problemlerinden de bahsetmişlerdir. Dolayısıyla bütün bu problemler gözlenen şişkin çamur problemiyle ilişkilidir. Ayrıca, 7. soruda birçok firma çıkışta sülfür konsantrasyonuyla ilgili deşarj limit değerini sağlama konusunda sorun yaşadıklarını belirtmiş olup, bu durum ayrıca 9. soruya ilişkin açıklamalarda tartışılacaktır. Fakat yetersiz oksijen ve sülfür varlığı özellikle *Beggiatoa* ve *Thiothrix* gibi ipliksi bakterilerin gelişmesine neden olmaktadır.



Şekil 6.11. İyi ve kötü çökelme özelliği gösteren çamur partikülü örnekleri: (a) ipliksi olmayan iyi çöken flok, (b) ipliksi mikroorganizmalarla köprü oluşturmuş flok partikülleri, (c,d) kötü çökelmeye neden olan ipliksi mikroorganizmaların mikroskopik görünüşleri, (e) sülfür granüllü Thiothrix filamentleri ve (f) düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında gözlenen 1701 tipi ipliksi mikroorganizma (Metcalf & Eddy, 2003)

Tablo 6.3. Aktif çamurda bulunan ipliksi mikroorganizmaların tercih ettiği işletme koşulları (Metcalf & Eddy, 2003)

Filament Tipi	**Filament Sebebi**
Sphaerotilus natans, Halsicomenobacter hydrossis, Microthrix parvicella, 1701 tipi	Düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonu
M. parvicella, 0041,0092,0675,1851 tipleri	Düşük F/M
H. hydrossis, Nocardia spp., Nostocoida limicola, S.natans, Thiotrix spp., 021N, 0914 tipleri	Tam karışımlı reaktör şartları
Beggiatoa, Thiothrix spp., 021N, 0914 tipleri	Septik atıksu ve sülfür varlığı
S. natans, Thiothrix spp., 021N tipi, *H. Hyrossis,* 0041, 0675 tipleri	Nütrient eksikliği
Mantar	Düşük pH ve nütrient eksikliği

Tablo 6.4. Şişkin çamur oluşumunu etkileyen faktörler (Metcalf & Eddy, 2003)

Faktör	**Tanım**
Atıksu karakteristikleri	Debi değişimi
	Kompozisyon değişimi pH Sıcaklık Septiklik derecesi Nütrient içeriği
	Atık bileşenlerinin doğası
Tasarım hataları	Yetersiz hava sağlanması
	Yetersiz karıştırma
	Kısa devre (havalandırma tankları ve çöktürücüler)
	Çöktürücü dizaynı (çamur toplama ve geri devri)
	Geri devir çamur pompalama kapasitesinin yetersizliği
İşletme koşulları	Düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonu
	Nütrientlerin yetersizliği
	Düşük F/M oranı
	Yetersiz çözünmüş BOİ

Çamurun çökebilirliği ve sıkışabilirliği genellikle çamur hacim indeksi (ÇHİ) ölçümü ile belirlenir. İpliksi bakteriler nedeniyle oluşan şişkin çamur problemi, çamur hacim indeksinin yükselmesine neden olur. Aşağıda ÇHİ ölçüm yöntemi anlatılmaktadır.

Çamur hacim indeksi (ÇHİ): Aktif çamur tesislerinde çamurun çökelebilirliği ÇHİ değeri ile verilir. ÇHİ aşağıdaki şekilde hesaplanır (Bitton, 2005);

$$\text{ÇHİ} = V \times 1000/(\text{AKM})$$

Burada; V= 30 dakikalık çökme sonucunda 1L çamurda mL cinsinden çöken çamurun hacmidir. AKM = askıda katı madde konsantrasyonu (mg/L)

ÇHİ, mL/g cinsinden ifade edilmekte olup kuru ağırlığı bir gram olan çamur tarafından 30 dakika sonunda işgal edilen hacim olarak da tanımlanabilir. Aktif çamur tesislerinde ÇHİ değerinin 50-100 mL/g arasında olması istenir. Eğer ÇHİ değeri >150 mL/g ise şişkin çamur olduğu söylenir ve

çamur çökelme problemi gözlenir (Tablo 6.5). İpliksi (flamentli) bakteriler yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olup, düşük oksijen ve nütrient konsantrasyonlarında canlı kalabilirler. Ayrıca düşük yarı hız sabiti (K_m) değerine sahip olup yüksek substrat affinitesine sahiptir. Dolayısıyla oligotrof olarak davranarak düşük substrat konsantrasyonlarında canlı kalabilirler. İpliksi bakteriler düşük oksijen konsantrasyonlarında, düşük F/M oranlarında ve yüksek sülfür konsantrasyonlarında büyüyebilme ve yumak oluşturan bakteriler kıyasla dominant olabilme özelliklerine sahiplerdir (Bitton, 2005).

Tablo 6.5. Çamur hacim indeksi ile çamur çökme özellikleri arasındaki ilişki (Grady vd., 1999)

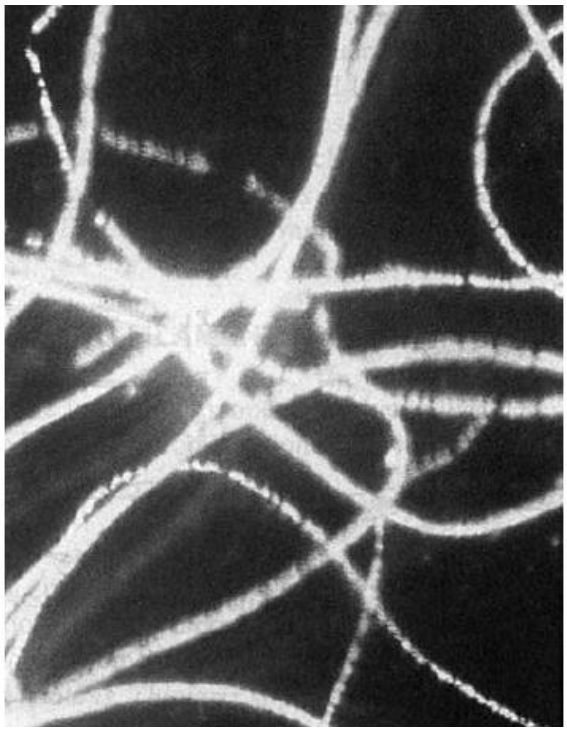
ÇHİ aralığı (mL/g)	Çamur çökme ve sıkışma karakteristiği
<80	Çok iyi
80-150	Orta düzeyde
>150	Zayıf

<u>İpliksi Mikroorganizmaların Tipleri</u>

Aktif çamur tesislerinde 20-30 çeşit ipliksi bakterilerin bulunabileceği bilinmektedir. Amerika'da yapılan çalışmalara göre yaklaşık 15 çeşit ipliksi bakterinin şişkin çamur problemine sebep olduğu gözlenmiştir. En çok gözlenen ipliksi bakteriler ise; *Nocardia* (*Gordonia*) (bu bakteri ayrıca köpük oluşumundan da sorumludur) ve tip 1701'dir. Ayrıca, tip 021 bakteriler, şişkin çamur problemi olan 400 aktif çamur prosesinin %19'unda gözlenmiştir. İtalya'da yapılan bir çalışmaya göre ise, 167 arıtma tesisinin 2/3'ünde kabarma ya da köpük oluşumu gözlenmiştir. Tablo 6.6'da ABD'de şişkin çamur problemi gözlenen tesislerde gözlenen ipliksi bakterilerin tipleri gösterilmiştir. Aşağıdaki şekillerde (Şekil 6.12-13) aktif çamur tesislerinde gözlenen ipliksi bakterilerin mikroskop altındaki görünümleri verilmiştir (Bitton, 2005).

Tablo 6.6. Amerika'da yapılan bir çalışmaya göre aktif çamur tesislerinde kabarmaya neden olan ipliksi bakterilerin gözlenme sıklıkları (Bitton, 2005)

Sıra	İpliksi bakteri	Kabarma gözlene aktif çamur tesislerinde %gözlenme oranı
1	*Nocardia* spp.	31
2	Type 1701	29
3	Type 021N	19
4	Type 0041	16
5	*Thiothrix* spp.	12
6	*Sphaerotilus natans*	12
7	*Microthrix parvicella*	10
8	Type 0092	9
9	Haliscomenobacter hydrossis	9
10	Type 0675	7
11	Type 0803	6
12	*Nostocoida limicola*	6
13	Type 1851	6
14	Type 0961	4
15	Type 0581	3
16	*Beggiatoa* spp.	<1
17	Fungi	<1
18	Type 0914	<1
	All others	<1



Şekil 6.12. *Thiothrix* içindeki kükürt granülleri

İpliksi Bakterilerin Aşırı Gelişmesine Neden Olan Bazı Faktörler

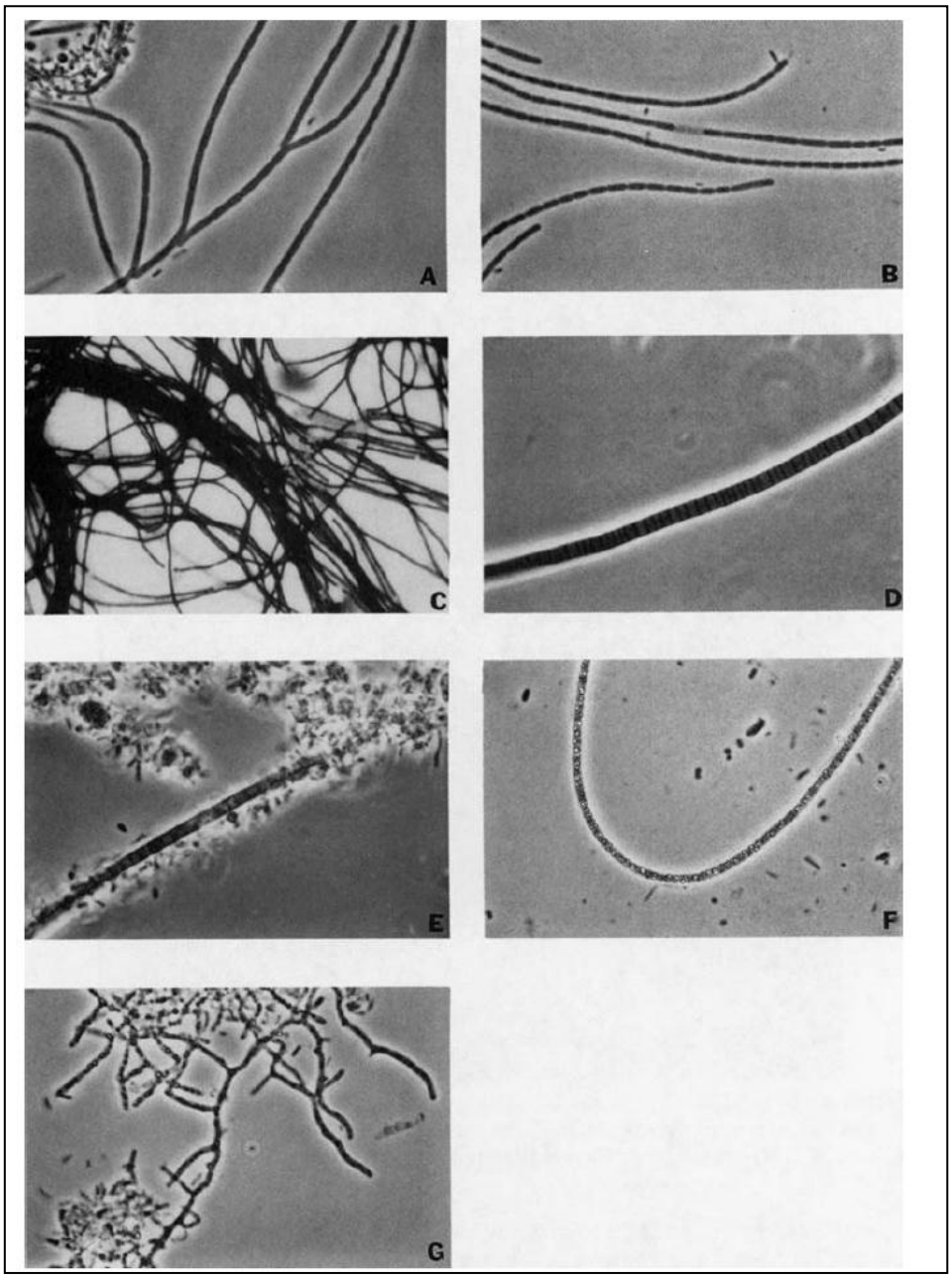
İpliksi bakteriler normal olarak aktif çamurda bulunmakla beraber, fazla bulunması halinde problemlere neden olur. İpliksi bakterilerin fazla sayıda olmalarına, aşağıda tartışılacak nedenlerden bir veya birkaçı beraber sebep olabilir (Bitton, 2005).

Atıksu Kompozisyonu

Yüksek karbonhidrat içerikli sular ipliksi bakterilerin oluşumuna neden olabilirler. Karbonhidratlar; glikoz, maltoz, laktoz gibi maddeleri içermekte olup ipliksi bakterilerin aşırı derecede büyümesine yol açabilir.

Substrat Konsantrasyonu (F/M oranı)

Düşük substrat konsantrasyonu ya da düşük F/M oranı ipliksi bakterilerin gelişmesine neden olan en önemli sebeplerden biridir. İpliksi bakteriler yavaş büyüyen bakteriler olup düşük K_m ve μ_m değerlerine sahiptir. Yapılan bir çalışmada, farklı substrat konsantrasyonlarında ipliksi bir bakteri olan tip 021N ile flok oluşturan bir bakteri olan *Zooglea ramigera* karşılaştırılmış olup, düşük K_m değerine sahip olması (yüksek substrat affinitesi) nedeniyle düşük substrat konsantrasyonlarında tip 021N'nin büyümesinin daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Fakat yüksek substrat konsantrasyonlarında yumak oluşturan *Zooglea ramigera*'nın baskın tür olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.13).

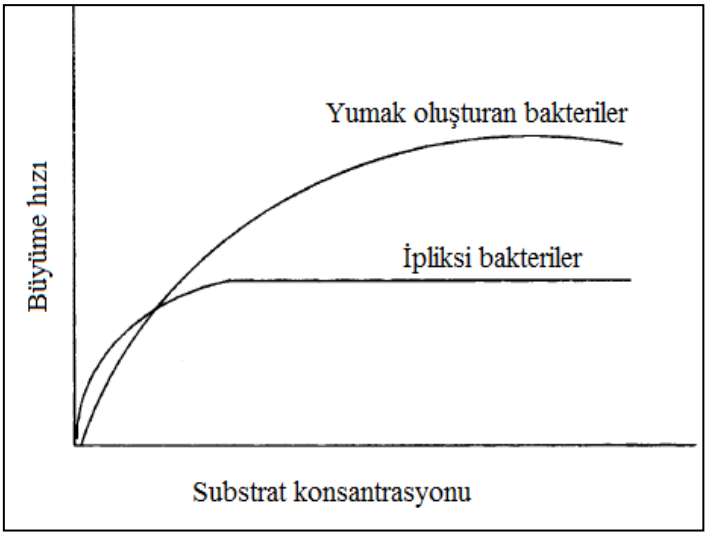


Şekil 6.13. En çok gözlenen filamentli bakteriler (a) *Sphaerotilus*;(b) tip 1701; (c) *Microthrix parvicella*;(d) tip 021N; (e) tip 0041; (f) *Thiothrix* II; (g) *Nocardia* sp. (Bitton, 2005)

Dolayısıyla düşük substrat konsantrasyonlarında ya da düşük F/M oranlarında ipliksi bakteriler (örnek *Microthrix parvicella*) ortama hakim olacaklardır. Havalandırma havuzlarında yüksek substrat konsantrasyonu biyolojik selektörler kullanılmasıyla mümkün olabilmektedir.

Şekil 6.14'de ipliksi mikroorganizmaların ve yumak oluşturan bakterilerin spesifik büyüme hızlarıyla substrat konsantrasyonları arasındaki ilişki verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi yüksek substrat affinitesi nedeniyle düşük substrat konsantrasyonlarında ipliksi bakteriler ortama hakim olurken, yüksek substrat konsantrasyonlarında yumak oluşturan bakteriler ortama hakim

olmaktadır. Bu nedenle düşük F/M oranına sahip tam karışımlı reaktörlerde ipliksi bakterilerin gelişme olasılığı bir hayli yüksektir. Bu problemi engellemek için, selektörler kullanılarak, yüksek F/M oranlarında yumak oluşturan bakterilerin ortama hakim olması sağlanır. İpliksi bakteri gelişmesi problemine yönelik çözümler ayrıca sunulacaktır.



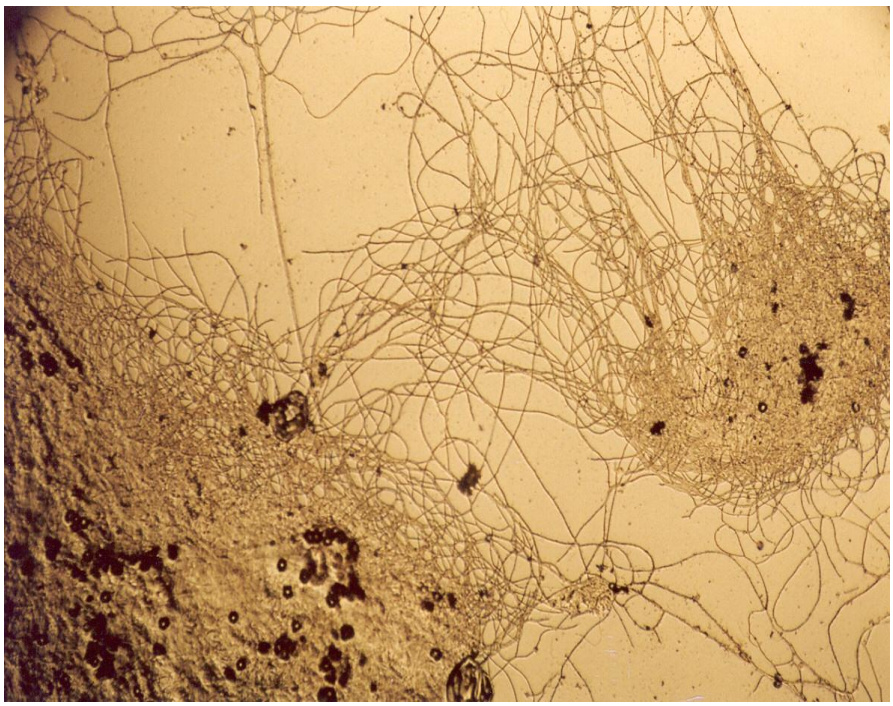
Şekil 6.14. Farklı substrat konsantrasyonlarında ipliksi bakterilerin ve yumak oluşturan bakterilerin büyüme hızları

pH

Normal şartlarda aktif çamur tesisi için optimum pH 7-7,5 olup, düşük pH değerlerinde mantarlar ürer ve ipliksi şişkin çamur problemi ortaya çıkabilir.

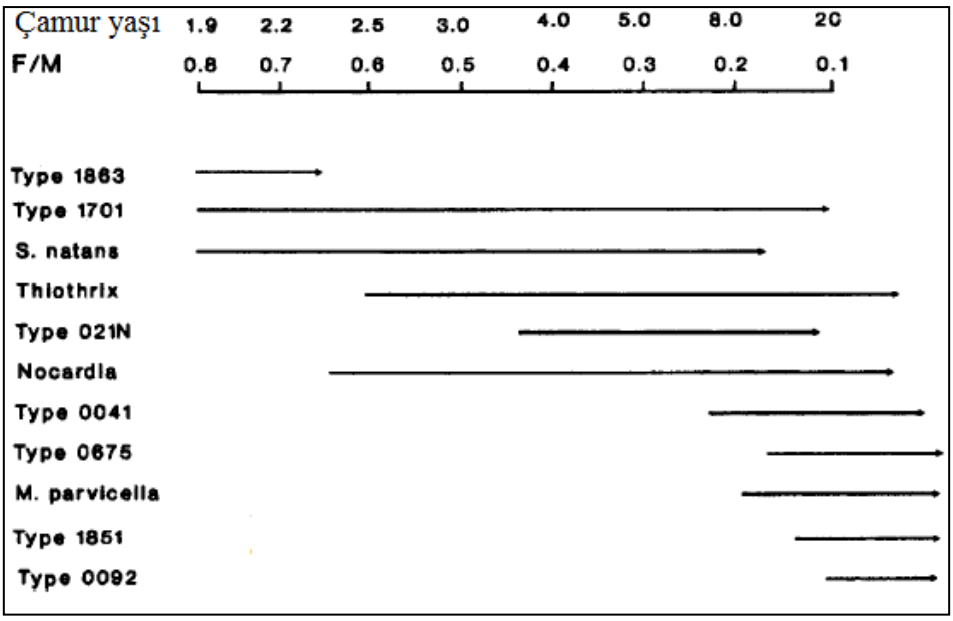
Sülfür konsantrasyonu

Yüksek sülfür konsantrasyonu *Thiothrix, Beggiatoa,* ya da *type 021N* gibi ipliksi bakterilerin büyümesine sebep olur. Bu mikroorganizmalar sülfürü oksitleyerek elementel kükürte oksitler ve bu elementel kükürt mikroorganizma içinde depolanır. *Begigiatoa* genellikle biyofilm reaktörlerde gözlenir. Dönen biyodisk bir reaktörde gözlenen *Begigiatoa* Şekil 6.15'de verilmiştir.



Şekil 6.15. Dönen biyodisk reaktörde gözlenen B*egiatoa* (Şahinkaya, 2006)

Havalandırma tanklarındaki ipliksi bakteri çeşidi SRT'ye bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte farklı SRT lerde gelişen ipliksi bakteri çeşitleri Şekil 6.16'da sunulmuştur.



Şekil 6.16. Çamur yaşı ve F/M oranı ile ipliksi bakteriler arasındaki ilişki (Bitton, 2005)

Çözünmüş Oksijen konsantrasyonu

Bazı ipliksi mikroorganizmaların (*Sphaerotilus natans,* tip 1701, *Haliscomenobacter hydrossis*) büyümesi düşük oksijen konsantrasyonlarında artar. Havalandırma tankında yüksek organik

yüklemeler düşük oksijen konsantrasyonlarına sebep olabilir. Dolayısıyla, aktif çamur tesislerine ait havalandırma havuzlarında çözünmüş oksijen konsantrasyonu ipliksi bakterilerin gelişmesini engellemek amacıyla 2 mg/L civarında tutulur.

Nütrient Eksikliği

Atıksu içerisinde azot, fosfor, demir ve iz elementlerin eksikliği şişkin çamur oluşumuna sebep olabilir. Bazı ipliksi bakteriler düşük substrat konsantrasyonlarında yaşayabilirken, yumak oluşturan bakteriler yaşayamayabilir. Dolayısıyla, düşük substrat konsantrasyonlarında ipliksi bakteriler ortama hakim olabilir. *S. Natans, Thiothrix* ve tip 021 özellikle düşük azot ve fosfat konsantrasyonlarında büyüyebilirler. İyi bir atıksu arıtımı için C/N/P oranının 100/5/1 olması tavsiye edilir.

Sıcaklık

Yüksek sıcaklıklarda havalandırma havuzlarında oksijen konsantrasyonun düşmesi nedeniyle ipliksi bakteriler gelişebilir. *Microthrix parvicella* gibi ipliksi bakteriler ise düşük sıcaklıklarda gelişebilir ve aktif çamur tesislerinde köpüklenme gözlenebilir.

Yukarıdaki tartışmalara dayanarak, aktif çamur yumaklarının üç grup bakteriden meydana geldiği söylenebilir.

1) Hızlı büyüyebilen yumak oluşturan bakteriler,

2) Yavaş büyüyen fakat yüksek substrat affinitesine (düşük K_m) sahip ipliksi bakteriler,

3) Hızlı büyüyen ve düşük oksijen konsantrasyonlarında yaşayabilen ipliksi bakteriler.

Dolayısıyla, yüksek substrat konsantrasyonlarında, yeterli oksijen bulunması durumunda birinci kategoriye ait yumak oluşturan bakteriler gelişecektir. Düşük substrat konsantrasyonlarında ise, yüksek substrat affinitesine sahip (düşük K_m değerine sahip) ipliksi bakteriler gelişecektir. Düşük oksijen konsantrasyonlarında ise üçüncü kategoriye ait ipliksi bakteriler gelişecektir.

Fasılalı (aralıklı) olarak beslenen reaktörler (ardışık kesikli reaktörler) yumak oluşturan bakterilerin geliştirilmesi için oldukça uygun reaktörlerdir. Bu tip reaktörlerde substrat beslemesinden dolayı yüksek substrat konsantrasyonlarında yumak oluşturan bakteriler hızla büyüyecek ve substrat hücre içine polisakarit olarak depolanacaktır. Beslemenin durduğu durumda ise, sadece substrat depolamış yumak oluşturan bakteriler yaşayabilecektir. Depo maddeleri substrat konsantrasyonu düşük olduğu durumda tüketilerek enerji üretilecektir.

İpliksi Mikroorganizmaların Belirlenmesi Suretiyle Şişkin Çamur Problemi Sebeplerinin Araştırılması

Bazı ipliksi bakterilerin biyolojik arıtma tesislerinde aşırı büyümesi bazı işletme problemlerinin göstergesidir. Bu problemler; düşük oksijen konsantrasyonu, düşük substrat konsantrasyonu, yüksek sülfür konsantrasyonu, azot ve fosfor konsantrasyonun yeterli olmaması olarak sayılabilir. Dolayısıyla, ipliksi bakteri türü laboratuar ortamında belirlenerek, bu bakterinin gelişmesinin hangi koşullarda mümkün olduğu literatürden araştırılarak şişkin çamur probleminin sebebi bulunabilir. Örneğin, tip 1701 ipliksi bakteri şişkin çamur problemi olan tesislerin %33'ünde gözlenmiş olup, bu bakterinin aşırı derecede gelişmesinin asıl nedeni düşük oksijen konsantrasyonu olduğu bilinmektedir. Ayrıca, bu bakteri türü kompleks karbonhidrat içeren içki sanayi endüstrisi atıksularının arıtıldığı arıtma tesislerinde de gözlenmektedir. Düşük pH değerlerinde ise mantarlar gelişmektedir. Dolayısıyla, çamurda mantar görülmesi durumunda havalandırma havuzundaki pH'nın kontrol altına alınması gerektiğini göstermektedir. Ayrıca, *Sphaerotilus natans,* tip 021N, tip 1701 ve *Thiothrix* türleri ise havalandırma havuzlarındaki düşük oksijen konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır.

Biyolojik çamurda sülfür oksitleyen *Thiothrix* bakterisinin bulunması, septik atıklarda sülfür konsantrasyonunun yüksek olduğuna işarettir. Tip 021 ise, düşük F/M oranlarında işletilen, basit şeker ve organik asit gibi atıkların arıtıldığı tesislerde gözlenmektedir. Aşağıda Tablo 6.7'de farklı işletme problemlerinde dominant ipliksi bakteri grupları verilmektedir.

Tablo 6.7. Farklı işletme problemlerinde gelişen ipliksi bakteriler

İşletme problemi	Gelişen ipliksi bakteri türü
Düşük F/M	*M. parvicella*, *Nocardia* sp., *H. hydrossis*, 0041, 0675, 0092, 0581, 0961, 0803
Düşük oksiken kon.	1701, *S, natans*; possibly 021N and *Thiothrix* sp.
Sülfürün bulunması	*Thiothrix* sp., *Beggiatoa* sp., possibly 021N
Düşük pH	Fungi
Azot ve fosfor eksikliği	*Thiothrix* sp., possibly 021N

AAT'lerde Çamur Bertarafıyla İlgili Yaşanan Problemler

Üretilen fazla çamurların bertarafı konusunda firmalar problem yaşamakta olup, tehlikeli ve tehlikesiz çamurları depolamak veya bertaraf etmek için alternatif yollar aramaktadır. AAT'lerde oluşan tehlikeli ve tehlikesiz çamurları nihai depo sahasına gönderme konusunda sorunlar yaşandığı

belirtilmiştir. Ayrıca, birçok firma, çamur susuzlaştırma ekipmanlarının kapasite yetersizliği nedeniyle oluşan çamurların istenilen oranda susuzlaştırılamadığını belirtilmiştir.

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

Gözlenen işletme problemlerinin çözümüne yönelik firmalar tarafından yapılan çalışmalar 8. soru ile irdelenmiştir. şişkin çamur problemini çözmek için bazı firmalar tarafından alınan tedbirler aşağıda sıralanmıştır;

1. Şişkin çamur kontrolü için çeşitli kimyasalların dozlanması,
2. Havalandırma havuzundaki havalandırıcıların bir kısmını kapatarak çamurun havalandırma havuzunda çökmesi ve son çöktürme havuzuna giden yükün azaltılması (bu kesinlikle yanlış bir uygulama olup, aşağıda tartışılacaktır.),
3. Aeratörlerin değiştirilerek yüzeysel aeratörler yerine blower+difüzör sistemlerinin kullanılması,
4. Yeni bakteri aşılanması,
5. Havalandırma ekipmanlarının yenilenerek daha yüksek performanslı sistemlerin kullanılması, örnek olarak jet tipi aeratörlerin ilave olarak kullanılması,
6. Dengeleme havuzuna havalandırıcıların ilave edilmesi.

Çamur arıtma ve bertarafıyla ilgili problemleri çözmek için yapılan çalışmalar ise;

1. Atık çamurların bertarafını kolaylaştırmak için çamur kurutma iyileştirme çalışmaları,
2. Filtrelerde çamur birikmelerini önlemek için daha sık temizleme,
3. Çamur depolama tanklarının üzerini örterek yağmur ve kardan etkilenmemesini sağlayarak daha iyi bir çamur kurutma sağlanması,
4. Fazla çamur oluşumu nedeniyle ilave filtrelerin eklenmesi.

Problemin çözümüne dair öneriler:

Şişkin çamur problemi çözümüne yönelik öneriler:

Arıtma tesislerindeki problemin çözülebilmesi için problemin nedenlerinin bilinmesi önemlidir. Yukarıda bahsedildiği üzere ipliksi bakteri oluşumunda en önemli nedenler; düşük oksijen seviyeleri, sülfür varlığı ve yeterli seviyede nütrientlerin bulunmamasıdır. Ayrıca, düşük F/M oranı, tam karışımlı büyük reaktörlerin kullanılması nedeniyle reaktörün her yerinde düşük substrat konsantrasyonun mevcudiyeti (reaktör konfigürasyonu) da problemin oluşmasına ve gelişmesine katkıda bulunmaktadır. Tam karışımlı reaktörler yerine piston akımlı reaktörlerin tercih edilmesi veya tam karışımlı reaktörlerden önce selektörlerin kullanılması problemin çözümüne yardımcı olabilir. Selektör çeşitleri ve tasarımı aşağıda ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Dolayısıyla, şişkin çamur problemine neden olan problemler ortadan kaldırılırsa sorun çözülebilir. Bahsedilen nedenleri ortadan kaldırmak için öneriler aşağıda maddeler halinde açıklanmış, ayrıca ayrı bir başlık altında daha detaylı bir tartışma da sunulmuştur;

1. Havalandırma havuzundaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun en az 1,5-2 mg/L seviyelerinde olması sağlanmalıdır. Bunun için ilave havalandırıcı eklenebilir. Diğer bir çözüm yolu ise; mümkün ise üretim aşamasında aşırı KOİ yüküne sahip kimyasalların değiştirilmesi ve atıksuda KOİ konsantrasyonunun düşürülmesidir.
2. Arıtma tesisi başına anaerobik bir tank yapılırsa organik maddenin ve boyanın önemli bir kısmı bu tankta giderilir ve böylece aerobik tanka gelen yük azalacağından şişkin çamur problemi ortadan kalkabilir.
3. Düşük F/M şartları hakimse tam karışımlı aerobik tank, perdelerle bölünerek selektörlü seri bağlı tam karışımlı sistemlere dönüştürülebilir. İlk tankta (selektörde) böylece F/M artırılabilir.
4. Mikronütrient eksikliği olması durumunda (tipik endüstriyel atıksu sorunu) atıksu analiz edilerek, eksik olan mikronütrient dışarıdan sağlanabilir veya endüstriyel atık evsel atıksu ile karıştırılarak mikronütrient eksikliği problem giderilebilir.
5. Çamur şişmesi yılda bir kaç hafta oluyorsa, dönemselse, geçici kimyasal kullanımları sorunun çözülmesinde yardımcı olabilir. Mesela klor, hidrojen peroksit, vs. oksitleyiciler geri devir çamuruna belli konsantrasyonlarda verilebilir. Genel olarak ipliksi mikroorganizmalar yumakların dışında olduğundan bu tür oksitleyicilere daha çok maruz kalacak ve yumak oluşturan bakterilere kıyasla daha çok etkileneceklerdir.
6. Benzer olarak ÇHİ değerini düşürmek ve yumakların yoğunluğunu artırmak için Fe, Al gibi yumaklaştırıcılar da havalandırma havuzuna dozlanabilir.
7. Dengeleme havuzunun kapasitesini artırmak ve havalandırma havuzunun daha stabil beslenmesiyle, zaman zaman gelen aşırı yüklerle havalandırma havuzunda çözünmüş oksijen seviyelerinde düşüşün önüne geçilebilir.
8. Atıksuda KOİ, toplam azot ve fosfor ölçümü yapıl eksik nütrientin sisteme ilave edilmesi gereklidir.
9. İleride değinilecek olup, tekstil atıksularının çoğunlukla sıcak gelmesi de önemli bir problemdir. Sıcaklıkla birlikte suda oksijen çözünürlüğü azalmakta olup, suyun uygun sıcaklıkta tesise alınması problemi çözmede yardımcı olabilir.
10. Sülfür konsantrasyonun düşürülmesi için tedbirler alınmalıdır. Sülfür, anaerobik ortamda sülfatın indirgenmesiyle oluşabileceği gibi üretimde kullanılan sülfürden de kaynaklanabilir. Bu problemi çözmek için öneriler ise;

i. pH ayarı için H_2SO_4 yerine HCI kullanılması: Proje kapsamında yaptığımız çalışmalarda H_2SO_4 yerine HCl kullanımı ile arıtma tesisine gelen sülfat konsantrasyonun %82 oranında düştüğü gözlenmiştir.
ii. Dengeleme tankında özellikle uzun bekleme sonucunda istenmeyen kısmi anaerobik bölgelerin oluşmasıyla sülfür üretilebilmekte ve hem şişkin çamur problemine hem de kokuya neden olmaktadır. Dengeleme tankına havalandırma eklenebilir.
iii. Aerobik havuzların havalandırma kapasitesi artırılırsa problem çözülebilir.

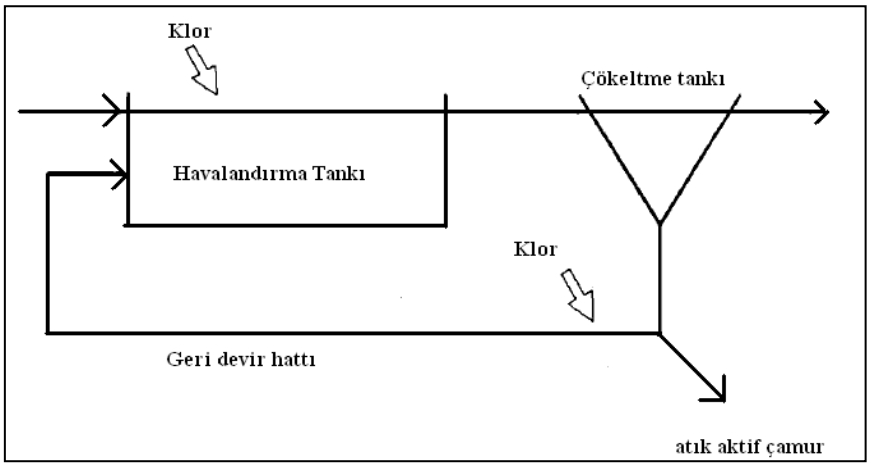
İpliksi bakteri oluşumu ve şişkin çamur problemini engellemek adına yukarıda bahsedilen öneriler aşağıda ayrıntılı olarak nedenleriyle tartışılarak sorunların çözülmesi için daha ayrıntılı bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

Şişkin Çamur Probleminin Kontrolü

Şişkin çamurun kontrolü için birçok metot mevcut olup bu metotlar aşağıda tartışılacaktır.

1. Oksitleyiciler kullanılarak şişkin çamur oluşumunun kontrolü

İpliksi bakteriler klor ve hidrojen peroksit gibi oksitleyicilerin aktif çamur geri devir hattına tatbik edilmesiyle kontrol altına alınabilir. İpliksi bakteriler, yumakların dışını tamamen kaplayıp oksidantlara daha fazla maruz kalmaktadır. Yumak oluşturan bakteriler ise, yumakların iç kısmında yer alıp tatbik edilen oksidantlara çok daha az maruz kalırlar. Böylece kullanılan oksidantlarla seçici olarak ipliksi bakteriler öldürülmüş olur. Geri devir hattının klorlanmasıyla ipliksi bakterilerin kontrolü 50 yıldır uygulanmakta olup, en ucuz ve kısa zamanda sonuç veren bir prosestir. Klor, geri devri hattına veya aktif çamur hattına günde üç defa tatbik edilebilir. Uygulanan klor konsantrasyonu 10-20 mg/L arasında olmalıdır. 20 mg/L üzerindeki konsantrasyonlarda klor yumak oluşturan bakterilere de zarar verebilir. Klora benzer şekilde ozon ve hidrojen peroksit de ipliksi bakterilerin kontrolü amacıyla kullanılabilir. Geri devir hattına uygulanacak hidrojen peroksit konsantrasyonu 100-200 mg/L arasında olabilir. Eklenen hidrojen peroksit oksijen kaynağı olarak da hizmet verecektir (Şekil 6.17).



Şekil 6.17. İpliksi mikroorganizmaları kontrol altına alabilmek için aktif çamur tesisine klor tatbik edilmesi (Bitton, 2005)

2. Flokülant ve koagülantların kullanılması

Sentetik organik polimerler; kireç ve demir tuzları yumakları bir araya getirmek için kullanılabilir. Fakat bu uygulama hem çamur hacmini artırır hem de pahalı bir uygulamadır. Havalandırma tankına 15-20 mg/L katyonik polimer ilave edilerek şişkin çamur kontrol altına alınabilir. Fakat bu uygulama kısa süreli uygulamalar için geçerlidir. Çünkü polimer ilavesi ile ipliksi bakteriler öldürülmemekte ve polimer ilavesine son verilir verilmez problem tekrar kendini göstermektedir.

3. Geri devir oranının artırılması

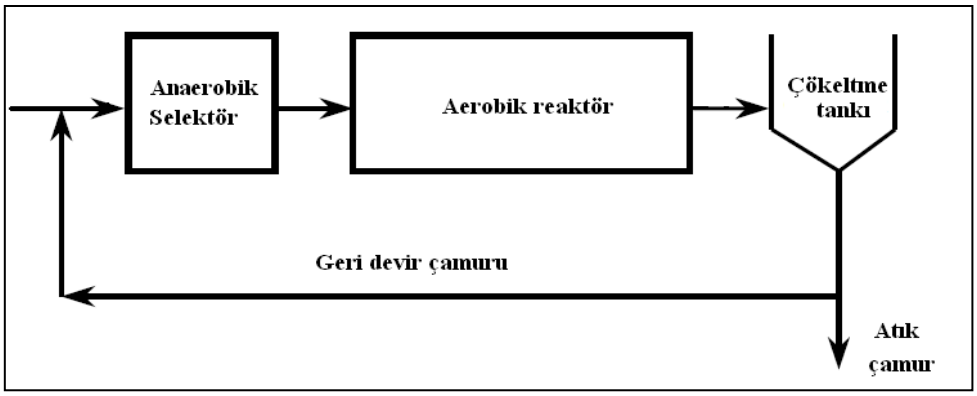
Şişkin çamur nedeniyle çökeltme tankı dibindeki çamur konsantrasyonu azalır. Dolayısıyla geri devrettirilen çamur ile aktif çamur havuzu içerisinde yeterli mikroorganizma konsantrasyonuna ulaşılamayabilir. Hem aktif çamur verimini artırmak, hem de çökeltme tankındaki katı miktarını azaltmak amacıyla, geri devir oranı artırılabilir.

4. Biyolojik selektörlerin (seçici) kullanılması ile ipliksi mikroorganizmaların kontrolü

Biyolojik selektörler, ipliksi mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek yumak oluşturan bakterilerin büyümelerini destekleyen yapılardır. Böylece, şişkin çamur problemini kontrol altına alınır. Biyolojik selektörde çeşitli parametreler (F/M ya da elektron alıcısının konsantrasyonu) kontrol altına alınarak, istenmeyen ipliksi bakterilerin büyümeleri engellenir. Üç türlü biyolojik selektör vardır; aerobik, anoksik ve anaerobik selektörler. Firmalarda karşılaşılan sorunları çözmeye yönelik olarak bu selektörler hakkında detaylı bilgi ayrıca sunulmuştur.

a- Aerobik Selektörler

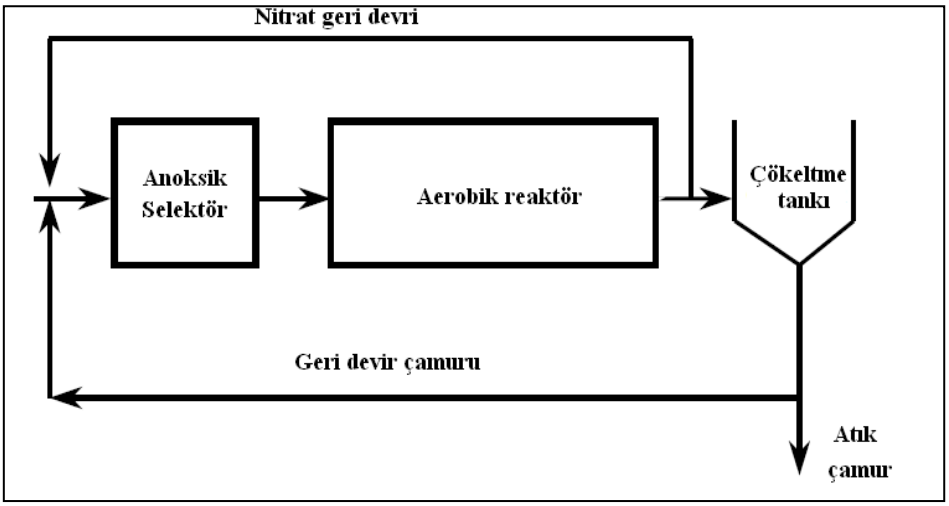
Daha önce bahsedildiği gibi, ipliksi bakteriler düşük K_s ve μ_m değerlerine sahip olup, düşük substrat konsantrasyonlarında yumak oluşturan bakterilerden daha hızlı büyürler. Bu nedenle; aerobik selektörlerin kullanılması ile, F/M oranı havalandırma havuzuna girmeden önce yüksek tutularak, yumak oluşturan bakterilerin substratın çoğunu tüketmesi sağlanır. Selektörden sonra havalandırma havuzuna gelen suda çok düşük substrat olduğundan ipliksi bakterilerin ortamda aşırı çoğalmasına yetmeyecek ve yumak oluşturan bakteriler dominant olacaktır (Şekil 6.18). Selektörler havalandırma havuzundan çok daha küçük olup bekletme süresi 10-30 dakikadır. Havalandırma havuzunda ise bekletme süresi 4-6 saat kadardır.



Şekil 6.18. Aerobik selektörlerin kullanılması ile ipliksi mikroorganizmaların kontrol altına alınması (Bitton, 2005)

b- Anoksik selektörler

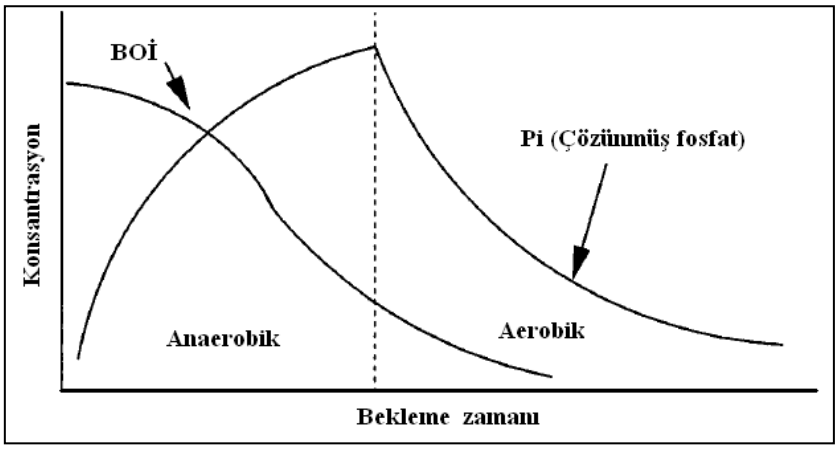
Anoksik ortam, elektron alıcısı olarak oksijenin bulunmayıp, nitrat ve/veya nitritin bulunması durumudur. Yapılan çalışmalar anoksik koşulların çamur çökelebilirliğini artırdığını göstermiştir. Anoksik selektörden hemen sonra oksijenin elektron alıcısı olarak kullanıldığı havalandırma havuzları gelir. Anoksik selektörlerde yumak oluşturan bakteriler gelişir. Çünkü ipliksi bakterilerin büyük bir kısmı nitrat veya nitriti elektron alıcısı olarak kullanamaz. Bazı ipliksi bakteriler nitrit ve nitratı elektron alıcısı olarak kullansalar bile kullanım hızları yumak oluşturan bakterilere kıyasla çok yavaş olup, ortama hakim olamazlar. Nitrat direkt olarak havalandırma tankına veya geri devir hattına ilave edilebilir veya havalandırma havuzunda oluşan nitrat anoksik selektöre geri devrettirilebilir (Şekil 6.19). Anoksik tanktan sonra, atıksu içerisinde çok az organik madde kalmış olup, ipliksi bakterilerin büyüyerek dominant olmasına yetmeyecektir.



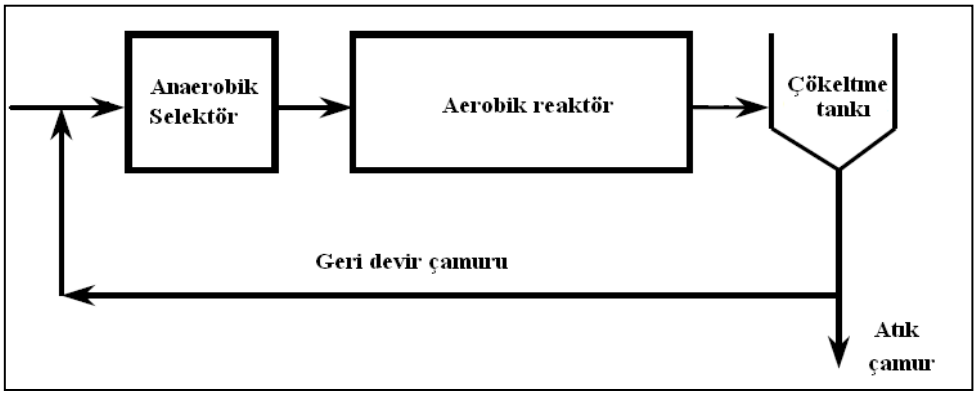
Şekil 6.19. Anoksik selektörlerin kullanılması ile ipliksi mikroorganizmaların kontrol altına alınması (Bitton, 2005)

c-Anaerobik selektörler

Anaerobik selektörlerde hiçbir elektron alıcı bulunmaz. Anaerobik selektörlerden hemen sonra aerobik havalandırma havuzları gelir. Anaerobik selektör ve aerobik havalandırma havuzuyla, fosfat depolayabilen yumak oluşturan bakteriler çoğaltılarak ipliksi bakterilerin aşırı derecede çoğalması engellenir. Bu sistemde, fosfat biriktirebilen bakteriler anaerobik koşullarda fosfat bırakarak organik maddeyi anaerobik koşullarda alarak depolarlar. Yumak oluşturan bakteriler, anaerobik şartlarda organik madde alabilmek için enerjiye ihtiyaç duyar. Bu enerjiyi, fosfat depolarındaki fosfatı hidrolize ederek enerji üretir. İpliksi bakteriler ise fosfatı depolayamadıkları ve anaerobik koşullarda enerji üretemedikleri için anaerobik koşullarda organik madde alamazlar ve büyüyemezler. Aerobik koşullarda ise organik madde konsantrasyonu çok az olup fosfat biriktirebilen yumak oluşturan bakteriler depoladıkları organik maddeleri kullanarak hücrelerini yeniler ve büyürler. Çok az organik madde kaldığı için ipliksi bakteriler aerobik koşullarda büyüyemezler ve böylece ipliksi bakteriler kontrol altına alınmış olur (Şekil 6.20 -21).



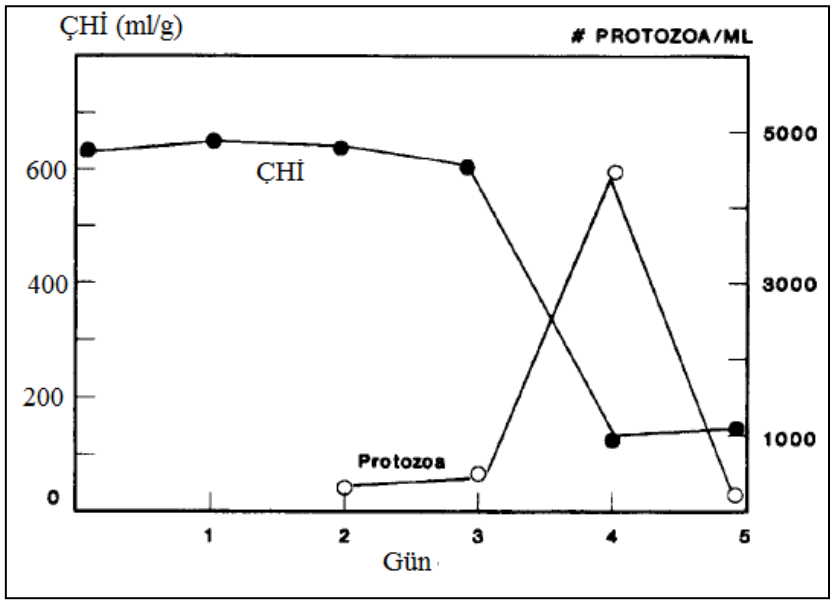
Şekil 6.20. Anaerobik ve aerobik koşullarda fosfat ve organik maddenin yumak oluşturan bakteriler tarafından kullanımı (Bitton, 2005)



Şekil 6.21. Anaerobik selektörlerin kullanılması ile ipliksi mikroorganizmaların kontrol altına alınması

Şişkin çamur probleminin biyolojik kontrolü

Bazı bakteriler ve protozoalar ipliksi bakterileri tüketirler. Bunların aktif çamur havuzunda çoğaltılması ipliksi bakterilerinin sayılarının azalmasına ve şişkin çamur probleminin çözümüne yol açabilir. Örnek olarak, siliatlı protozoalar tip 021N ipliksi bakteri sayısının azaltılmasında kullanılabilir. Bu porotozoanın havalandırma havuzunda büyütülmesi ÇHİ'yi de düşürecektir (Şekil 6.22).



Şekil 6.22. Protozoalar kullanılarak ipliksi bakterilerin kontrol altına alınması (Bitton, 2005)

Diğer özel önlemler

Thiothrix sülfür varlığında büyümekte olup, tesise atıksuların alınmadan önce bir ön havalandırmadan geçirilmesi ile bu tür bakterilerin gelişmesi engellenebilir. Demir bileşikleri bazı ipliksi bakterileri (*Sphaaerotilus,Thiothrix,* ip 021N) önemli derecede inhibe ederken yumak oluşturan bakterilere daha az zarar verir. Bu nedenle şişkin çamur probleminin kontrolü amacıyla kullanılabilir. Bazı araştırmacılar, şişkin çamur probleminin çözümü için iki aşamalı bir yaklaşım önermektedir. Öncelikle, geri devir çamurunun klorlanarak ipliksi bakterilerin öldürülmesi ve ikinci aşamada şişkin çamur problemine neden olan bakterilerin belirlenerek problemin sebebini belirleme ve işletme için spesifik önlemler alınması.

İpliksi mikroorganizma sorununun çözülmesi amacıyla selektörlerin kullanılması önemli bir çözüm aracı olup, doğru tasarlanması, doğru sonuç alınması için son derece önemlidir. Tablo 6.8'de selektörlerin tasarımlarına yönelik bazı kriterler sunulmuştur. Selektörlerde bekleme zamanı doğru seçilmelidir. Aerobik selektörler sorun çözmede önemli olmakla birlikte selektördeki yüksek F/M oranından dolayı yüksek substrat tüketimini karşılayabilecek havalandırma ekipmanlarının kullanılması da son derece önem arz etmektedir.

Tablo 6.8. Selektörlerin tasarımına yönelik önemli parametreler (Martins vd., 2004)

Parametre	Değişim Aralığı
Aerobik selektör	
Tank sayısı	≥3
Bekleme zamanı	10-15 dakika
Çamur yükleme hızı (kg KOİ/MLVSS.gün)	12 (1. Tank), 6 (2. Tank) ve 3 (3. Tank)
Çözünmüş oksijen	≥ 2 mg/L
Anoksik Selektör	
Tank sayısı	≥ 3
Çamur yükleme hızı (kg KOİ/MLVSS.gün)	6 (1. Tank), 3 (2. Tank) ve 1,5 (3. Tank)
Temas süresi	45-60 dakika
Anaerobik Selektör	
Tank sayısı	≥ 3
Temas süresi	1-2 saat

İşletme Problemi 2: Mekanik sorunlar ve Bakım-Onarım Zorlukları

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Şekil 6.3'de görüldüğü gibi boyar madde içeren atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde en sık gözlenen ikinci problem, mekanik aksamlardaki problemler ile bakım ve onarımda yaşanan problemlerdir. Bu problemlerin en önemli nedenleri; arıtma tesisi ekipman seçiminde yapılan yanlışlıklar ve yanlış montajdır. Ayrıca arıtma tesislerinde teknik eleman eksikliği de önemli bir problemdir. Değerlendirmemizde teknik eleman eksikliği ayrı bir işletme problemi olarak ele alınmış olup, Şekil 6.3'de de görüldüğü gibi şikayetlerin %6'sında bu probleme değinilmektedir.

Tekstil atıksularında sülfürik asit ve sülfür gibi kimyasallar bulunduğundan kullanılan ekipmanların çabuk korozyona uğraması muhtemeldir.

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

Problemi çözmek adına firmalar tarafından yapılan çalışmalara ait bilgiler ankete ait 8. soru ile belirlenmeye çalışılmış olup, alınan cevaplar aşağıda özetlenmiştir;

1. Yedek parça temini ve kalitesinin iyileştirilmesi,

2. Sık arıza yapan sistemler yerine daha kaliteli ve teknoloji seviyesi yüksek ekipmanlar alınması,
3. Ömrü tamamlanan pompa ve diğer ekipmanların yenilenmesi,
4. Atıksuya ait hatta atılan katı maddeler konusunda işletmenin ilgili birimlerinin uyarılması.

Problemin çözümüne dair öneriler:

Mekanik ekipmanlarla ilgili problemlerin üç önemli nedeni olabilir. Birincisi tasarım ve montaj aşamasında atıksuyun karakteristiğine uygun ekipmanların seçilmemesidir. Özellikle tekstil atıksuları gibi sülfür konsantrasyonu yüksek olan atıksular, metal ekipmanlarda korozyona neden olurlar. İkinci neden, seçilen ekipmanların yetersiz kapasitede olması ve bu nedenle zorlanarak ömrünü erken tamamlamasıdır. Üçüncü neden ise; ekipmanların bakımlarının zamanında veya uygun personelle yapılmamasıdır. Mekanik problemleri önlemek için öneriler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. Arıtma tesisi tasarımı ve mekanik ekipman seçimi sırasında, arıtma tesisi kapasitesinin doğru belirlenmesi ve korozyona dayanıklı ekipmanların seçilmesi gereklidir.
2. Arıtma prosesinde yapılan değişikler mekanik problemleri azaltabilir. Örnek olarak sülfür oluşumunun engellenmesi veya uygun şekilde oksidasyonu neticesinde sülfür korozyonu önlenebilir. Aşağıdaki reaksiyona göre sülfürün aerobik ortamda oksidasyonu asit üretmekte olup, oluşan asit de korozyona neden olabilir. Bu nedenle sülfür konsantrasyonu yüksek atıksularda, sülfür oksidasyonu sırasında pH nın çok fazla düşmemesi için atıksuda yeterli alkalinitenin olması gerekmektedir.

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad \Delta G° = -99.57\ kJ/e^-eq = -796.56\ kJ/molS$$

3. Elyaf ve diğer poşet gibi malzemelerle geri devir pompalarının sık sık tıkandığına dair şikayetler 7. soruda iletilmiş olup, bu maddelerin giderimi de mekanik sorunları azaltabilir. Bu problemleri engellemek için dengeleme tankından önce ve ızgara ünitelerinden sonra bir tambur elek (0,5-1 mm açıklığında) kullanılabilir. Üretim ve boyama süreçlerinde elyafın ve mm boyutlarındaki diğer fiberlerin ve katı maddelerin atıksuya geçmesi en aza indirilebilir.
4. Ekipmanların bakımları düzenli olarak yapılmalı ve bu iş için tesiste uzmanlaşmış teknik eleman bulundurulmalıdır.
5. Mekanik ekipmanların sık sık kontrol edilmesi ve problemin büyümeden fark edilmesi de önemlidir.

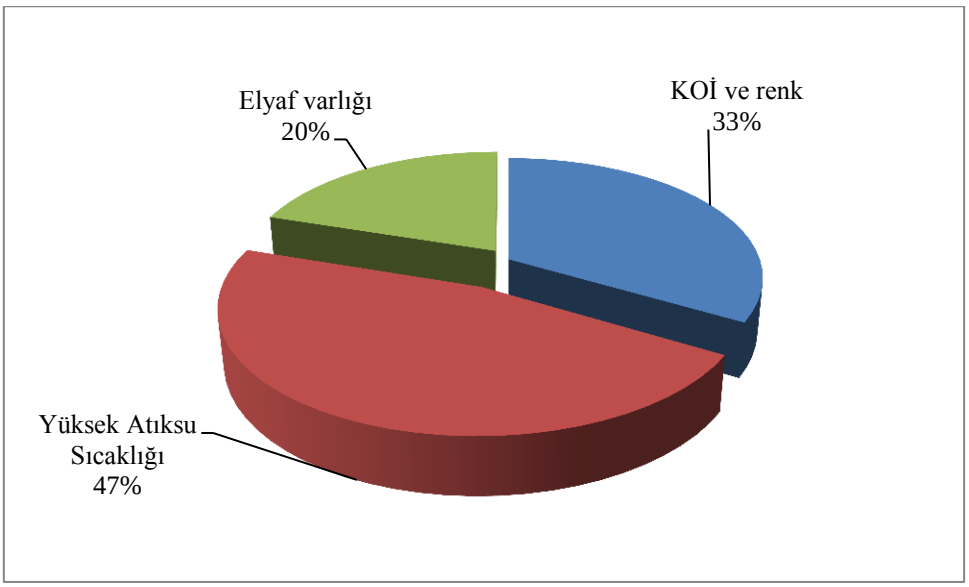
İşletme Problemi 3: Atıksu karakteristiğindeki değişmeler

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Şekil 6.3'de görüldüğü gibi renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde yaygın olarak gözlenen problemlerden biri de atıksu karakteristiğindeki değişmeler olup, ankette bu problemin gözlenme sıklığı yaklaşık %14 olarak tespit edilmiştir. Atıksu üreten birçok firma entegre tesislere sahip olup, farklı üretim aşamasında oluşan atıksular ve evsel atıksular genellikle aynı kanala gelmekte ve atıksu ayrımı yapılmamaktadır. Ayrıca, firmaya gelen siparişe göre kullanılan boyar madde ve kimyasal reçeteleri de değişebilmektedir. Atıksuyun özelliklerinin değişmesi arıtma performansını olumsuz etkileyebilmekte ve beklenmeyen ani organik madde artışları nedeniyle havalandırma havuzlarında oksijen düşerek sistemde şişkin çamur problemi tetiklenmektedir. Ayrıca artan yük nedeniyle kullanılan kimyasal madde miktarı yeterli gelmemekte ve kimyasal arıtım performansı düşmektedir. Aşırı yüklemeyle çamur oluşumu da artabilmekte ve çamur problemleriyle birlikte düşük performans ve koku problemi de ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, şok yüklemelerde mikroorganizmaların inhibe olması da söz konusudur. Değişken karakterli atıksuların arıtımında biyokütle bir aklimasyon sürecine de ihtiyaç duymaktadır. Bu durum, en azından belli bir süre arıtma tesisi performansının düşmesine neden olmaktadır.

Yapılan anket kapsamında atıksuyun hangi parametrelerinde değişiklik gözlendiğine dair veriler de derlenmiş olup, Şekil 6.23'de sunulmuştur.

Şekil 6.23'de görüldüğü gibi özellikle tekstil sektörü atıksularında yüksek sıcaklık ve atıksu sıcaklıklarındaki varyasyonlar önemli sorunlardan biri olup, konu ile ilgili şikayetlerin neredeyse yarısını oluşturmaktadır. KOİ ve renk parametrelerindeki değişim de önemli olup, sistemin kapasitesinin üzerinde kirlilik yükü gelmesi sistem performansını düşürmektedir. Elyaf varlığıyla ilgili şikayetler de %20 oranında olup, önemli bir problemdir. Elyaf varlığı, arıtma tesisinde performans problemlerine neden olduğu kadar, mekanik aksamlarda da sorunlara yol açmaktadır.



Şekil 6.23. Anket çalışmaları sonucuna göre atıksuda en sık değişen parametreler

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

Problemi çözmek adına firmalar tarafından yapılan çalışmalara ait bilgiler ankete ait 8. soru ile belirlenmeye çalışılmış olup, aşağıda özetlenmiştir;

1. Dengeleme havuzunun büyütülmesi,
2. Su sıcaklığını düşürmek için ısı geri kazanım ünitesinin kullanılması,
3. Atıksu hattını soğutarak atıksuyun soğutulması.

Problemin çözümüne dair öneriler:

Atıksu karakteristiklerindeki değişmeler nedeniyle oluşan işletme problemlerinin çözülmesi amacıyla aşağıdaki öneriler getirilebilir;

1. Dengeleme havuzu hacmi artırılabilir.
2. Dengeleme havuzuna ilave havalandırma eklenerek koku ve sülfür problemi ortadan kaldırılabilir. Ayrıca daha iyi bir karışıma da yardımcı olabilir.
3. Tesiste oluşan yüksek kirletici yüklerine sahip atıksular ayrı hatlarda toplanarak ön arıtımdan sonra diğer atıksularla karıştırılabilir. Tesise yönelik atık azatlımı ve geri dönüşüm çalışmaları yapılarak oluşan atıksu miktarı veya yoğunluğu azaltılabilir.
4. Atıksudaki fazla ısı geri kazanılabilir.
5. Atık ısının kurulacak bir anaerobik basamak için kullanımı da değerlendirilebilir.

İşletme Problemi 4: Arıtma tesisi tasarım/inşaat/montaj eksiklikleri

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Şekil 6.3'de görüldüğü gibi renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde yaygın olarak gözlenen problemlerden bir diğeri de arıtma tesisi tasarım/inşaat/montaj eksiklikleridir. Ankette bu problemin gözlenme sıklığı yaklaşık %14 olarak gözlenmiştir.

Bu problemin sebeplerini sıralayacak olursak;

1. Atıksu üreten firmanın, tasarım yapacak olan mühendislik firmasını eksik bilgilendirmesi,
2. Atıksu üreten firmalarda sonradan kapasite artışı veya üretim prosesindeki değişiklikler,
3. Deşarj standartlarının değişmesiyle tesisin yetersiz kalması,
4. Firmaların, arıtma tesisi projelendirilmesi sırasında mühendislik/proje firmalarından teklif toplama aşamasında dikkatli olmamaları; çoğu zaman teklif edilen arıtma sürecinin problemi çözüp/çözmeyeceğine odaklanmak yerine teklif bedeline odaklanılması,
5. Arıtma tesisi projesinden sorumlu mühendislik/müşavir firmasındaki teknik personelin yetersiz bilgi ve tecrübesi nedeniyle hatalı tasarım ve yanlış malzeme seçimi,
6. Arıtma tesisi inşaatından sorumlu yüklenici firmadaki teknik elemanların yetersizliği nedeniyle düşük kaliteli inşaat ve montaj.

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

Problemi çözmek adına firmalar tarafından yapılan çalışmalara ait bilgiler ankete ait 8. soru ile belirlenmeye çalışılmış olup, aşağıda özetlenmiştir;

1. İlave ekipmanların sonradan arıtma tesisine entegre edilmesi,
2. Proseste değişikliklere gidilmesi (örnek olarak anaerobik proses eklenmesi, kimyasal proses eklenmesi veya su geri kazanımı amacıyla membran proseslerin araştırılması),
3. Ek paket arıtmaların kullanılması.

Problemin çözümüne dair öneriler:

1. Firmalar arıtma yaptırmadan önce üretim kapasitelerini belirlerken ileride yapılacak olan kapasite artımlarını da göz önünde bulundurmalıdır. Bazı durumlarda daha ileri teknolojinin kullanımı neticesinde, üretim kapasitesi artsa da oluşan atıksu miktarı veya yükü artmayabilir. Bütün bu durumlar göz önüne alınarak arıtma tesisi kapasitesinin belirlenmesi ileriki yıllarda yapılması gereken yatırımları minimize edecektir.
2. Yapılacak arıtma tesisiyle ilgili teklif toplama aşamasında dikkatli olunmalı ve mümkün olduğunca çok teklif toplanmalı ve makul teklif veren firmalarla bire bir görüşülmelidir.
3. Mümkünse konuyla ilgili literatür taraması yapılmalı ve örnek tesis ziyaretleri yapılmalıdır.

4. Varsa firmanın Ar-Ge birimi tarafından alternatif arıtma seçeneklerinin üretilen veya benzer bir atıksu ile denenmesi ve suyun sistem içinde geri kullanımının değerlendirilmesi oldukça faydalı olacaktır. İmkanlara göre arıtma çalışmaları laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalar da yapılabilir. İdeal olanı; ilk olarak laboratuar ölçekli çalışmalarla sisteme karar verilmesi ve karar verilen sistemin pilot ölçekli sistemlerle test edilmesidir.
5. Oluşan atıksu nispeten uzun bir süre izlenerek, tasarım yapacak olan mühendislik firmasına debi ve karakterizasyon ile ilgili doğru bilgi verilmeli veya bu iş için uzmanlardan yardım alınmalı.
6. Mühendislik/proje firmaları tarafından önerilen arıtma prosesinin benzer atıksu üreten tesislerde kullanımı ve başarısı araştırılmalıdır.
7. İnşaat ve makine montaj aşamaları dikkatli izlenmeli, tesis teslim alınmadan önce dikkatlice kontrol edilmeli, yüklenici inşaat firmasıyla uygun sözleşmeler yapılmalıdır. Mümkünse bakım ve onarım anlaşmaları da yapılmalıdır.
8. Muhtemel kapasite artışları düşünülerek ilave arıtma birimleri için yer bırakılmalıdır.
9. Tesis teslim alınmadan önce tasarım/inşaat ve montajından sorumlu yüklenici firmalardan eğitimler alınmalı ve sürekli irtibatta olunmalıdır.

İşletme Problemi 5: Sülfür ve koku problemi

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Şekil 6.3'de görüldüğü gibi tekstil atıksu arıtma tesisi operatörlerinin şikayetlerinin %9'u sülfür ve koku problemiyle ilgilidir.

Kimyasal yapısına ve uygulanan ipliğe bağlı olarak sınıflandırılmış yüzlerce boya çeşidi mevcuttur. Boyanın kullanılan iplik üzerine adsorpsiyonu; kullanılan tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyonun derecesi; zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla, tekstil atıksularında boya dışında proseste kullanılan yardımcı maddelere de rastlanmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Sülfür kullanılan yardımcı maddelerden biridir (Bkz. Tablo 4.2.). Hidrosülfit ve sülfit boyaları çözünür yapma ve reaksiyona girmemiş boyaların uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Dolayısıyla arıtma tesisleri çıkışında gözlenen sülfürün ilk kaynağı proseste kullanımıdır. Diğer bir kaynak ise; pH ayarlanmasında sülfürik asit kullanılmakta olup, anaerobik koşulların sisteme hakim olması durumunda da sülfür (pH'ya bağlı olarak H_2S veya HS^-) oluşabilmektedir. Aerobik koşulların hakim olması durumunda sülfür oksitlenerek koşullara bağlı olarak elementel kükürt, sülfürik asit veya tiyosülfat oluşabilir. Atıksuda bulunan sülfürün arıtma tesisi işletmelerinde meydana getirdiği problemleri sıralayacak olursak;

1. Kokuya sebep olması,
2. İpliksi mikroorganizmaların gelişmesi,
3. Biyolojik aktiviteyi olumsuz etkilemesi,
4. Korozyona sebep olması ve mekanik aksamda daha sık bakıma ihtiyaç duyulması,
5. Deşarj standartlarının sağlanamamasına neden olması.

Yukarıdaki nedenlerden dolayı AAT'lerinde gözlenen sülfür ile ilgili problemlerin çözülmesi gerekmektedir.

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

Renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde gözlenen sülfür ve koku problemini çözebilmek için firmalar bazı çalışmalar yapmış olup, anketin 8. sorusunda bunları paylaşmışlardır. Bu kapsamda firmalar tarafından yapılan çalışmalar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. Koku ve sülfür probleminin yetersiz havalandırma sebebiyle olduğu düşünülerek havalandırma havuzunda sisteme verilen hava miktarı artırılmıştır. Bu amaçla havalandırıcıların çalışma süreleri artırılarak, havalandırma havuzlarında çözünmüş oksijen seviyesi yükseltilmiştir. Fakat bu durumun oluşturduğu ilave işletme maliyetinden şikâyet edilmektedir. İşletme maliyetinin %25 arttığı belirtilmiştir.
2. Koku giderici ürünlerin kullanıldığı belirtilmiş olup, bu ürünler hakkında bilgi verilmemiştir.
3. Çamur yoğunlaştırma havuzuna toz kireç eklendiği belirtilmiştir.
4. Sülfürik asit yerine hidroklorik asit kullanılmıştır.
5. Dengeleme tankına ozon ilavesiyle koku ve sülfür giderimi denenmiştir.

Problemin çözümüne dair öneriler:

Boyar madde içeren tekstil atıksularında gözlenen sülfür problemiyle başa çıkmak için öneriler aşağıda sıralanmıştır;

1. Anaerobik koşulların hakim olduğu koşullarda sülfatın indirgenmesi reaktörlerde sülfür konsantrasyonlarının artmasında önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle sülfat içeren kimyasal madde kullanılmasının minimize edilmesi,
2. Mümkün ise üretim aşamasında sülfür içeren bileşikler yerine başka maddeler kullanılması,
3. Dengeleme havuzunun havalandırılması (Sülfür aslında aerobik ortamda bakterilerle çok kolay oksitlenebilen bir kimyasaldır. Dengeleme havuzunu hem karıştırmak hem de sülfürü oksitlemek için hava kullanılabilir. Ayrıca, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sülfür

oksidasyonu asit üretecektir. Birçok boyar madde içeren atıksu yüksek alkalinite içermekte olup, sülfür oksidasyonu neticesinde üretilen asit sistemin nötralizasyonuna yardım edebilir).

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad \Delta G° = -99.57\ kJ/e^-eq = -796.56\ kJ/molS$$

4. Aktif çamur ünitesinde oksijen konsantrasyonunun en az 1,5-2 mg/L seviyelerinde tutulması,
5. Dengeleme tankına veya aktif çamur girişine düşük konsantrasyonlarda 1-5 mg/L Fe(II) veya Fe(III) dozlanması (Aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca pH>5 durumunda sülfür ile demir çözünmez bileşikler oluşturacaktır. Böylece hem sülfür giderilecek hem de eklenen demir aerobik biyolojik arıtımda çamurun çökmesine ve boyanın giderilmesinde de yardımcı olacaktır).

$$Fe^{+3} + HS^- \rightarrow Fe^{+2} + S^0 + H^+$$

$$Fe^{+2} + HS^- \rightarrow FeS + H^+$$

6. Dengeleme tankına ozon gibi alternatif oksitleyiciler düşük dozlarda eklenmesi (Bu hem kokuyu engelleyebilir hem de renk giderim performansını yükseltebilir).

İşletme Problemi 6: Havalandırma yetersizliği ve havalandırma ekipmanlarındaki problemler

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Şekil 6.3'de görüldüğü gibi renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde yaygın olarak gözlenen problemlerden bir diğeri de havalandırma yetersizliği ve ekipmanlara ait problemlerdir. Anket sonucunda bu problemin gözlenme sıklığı yaklaşık %7 olarak belirlenmiştir. Havalandırma ekipmanlarındaki yetersizlik ayrı bir problem olarak ele alınmış olsa da, bu problem şişkin çamur, sülfür-koku problemi ile de yakından ilişkilidir. Nihayetinde, havalandırma havuzuna yetersiz oksijen sağlanması diğer problemlere neden olmaktadır. Fakat önemini vurgulamak amacıyla ve ankete katılanlar tarafından ayrıca belirtilmiş olduğu için ayrı bir problem olarak değerlendirilmesi uygun görülmüştür.

Havalandırma yetersizliği ve ekipman problemleri AAT'lerde önemli problemlere neden olmaktadır. Bu problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. KOİ gideriminin yetersiz olması,
2. Koku ve sülfür probleminin oluşması,
3. Şişkin çamur probleminin oluşması,
4. Havalandırma havuzunda askıda uçucu biyokütle/katı madde konsantrasyonu (MLVSS) konsantrasyonunun düşmesi,

5. Deşarj standartlarının sağlanamaması.

Havalandırma havuzlarında gözlenen yetersiz havalandırma probleminin muhtemel sebepleri ise aşağıda özetlenmiştir;

1. Hatalı tesis tasarımı,
2. İşletmede sonradan kapasite artışı ve bu artışın tasarımda göz önüne alınmamış olması,
3. Ekipmanların doğru ve kaliteli seçilmemiş olmaması,
4. Havalandırma ekipmanlarının bakımlarının zamanında yapılmamış olması, örneğin blover arızaları, difüzör tıkanmaları,
5. Atıksuyun sıcaklığının artması durumunda oksijen çözünürlüğünün düşmesi.

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

Havalandırma yetersizliği ve ekipman problemlerinin çözümü amacıyla ankete katılan firmalar tarafından yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

1. Yedek parça temini ve kalitesinin iyileştirilmesi,
2. Ekipmanların değiştirilmesi,
3. İlave havalandırıcıların eklenmesi,
4. Ekipmanların kontrollerini sıklaştırmak,
5. Yemekhane bölümünden gelen atıksulardan, bir yağ tutucudan geçirilerek arıtma tesisine girmeden önce yağın ayrılması ve havalandırma havuzuna giden yükün azaltılması,
6. İlave havalandırma ve çöktürme tankı yapılarak tesis kapasitesinin artırılması,
7. Isı eşanjörü ile sıcaklığın düşürülmesi,
8. Arıtma tesisine gelen kirliliği azaltmak için üretim proseslerinde iyileştirmeler yapılması ve bu amaçla alternatif kimyasalların üretimde kullanılmaya başlanması,
9. Tüketilen su miktarının azaltılması amacıyla üretim proseslerinin geliştirilmesi,
10. Güncel teknolojiye sahip, tasarruflu makinelerin alımına başlanarak, eski teknoloji ile üretimden uzaklaşılması (Böylece elde edilen su tasarrufları ile birlikte arıtma tesisindeki bekleme süreleri artırılmaya çalışılmıştır).
11. Havalandırma tankına ilave jet-aeratörler monte edilerek havalandırma kapasitesinin artırılması,
12. Dengeleme havuzunda atıksuyun daha fazla beklemesi ve ilave havalandırıcılarla havalandırma havuzuna gelmeden organik maddenin bir kısmının dengelemede giderimi (Her ne kadar firmalar tarafından bir önlem olarak alınmış olsa da çok fazla önerilemeyecek bir yaklaşımdır).

Problemin çözümüne dair öneriler:

Konu ile ilgili olarak firmalar oldukça önemli ve başarılı çalışmalar yapmışlardır. Bu noktada firmalar daha iyi arıtım yaparken işletme maliyetlerini de çok artırmayan çözümlerin üretilmesi gerektiğini vurgulamaktadırlar. Problemin giderilmesine dair öneriler ise;

1. Üretim prosesinde muhtemel değişiklikler ile su tüketimi ve atıksu oluşumunun azaltılması ve organik kirliliğe yol açan kimyasalların daha az kullanılması,
2. Üretim prosesinde daha az kirlilik üreten yeni teknolojik özelliklere sahip makine ve teçhizatların kullanımı,
3. Üretim sırasında oluşan atıksuları ayrı toplamak ve özellikle çok yoğun kirliliğe sahip atıksuların ayrı arıtımı veya diğer sularla karışmadan önce bir ön arıtım uygulanması,
4. İlave havalandırıcılar eklenmesi (Havalandırıcı seçerken oksijenlendirme verimi yüksek, yük kayıpları düşük olmasına dikkat edilmelidir).
5. Reaktörlerde ölü bölgelerin ortadan kaldırılması (Reaktör konfigürasyonlarında iyileştirmeler, difüzör tıkanmalarının en aza indirgenmesi için tıkayıcı etmenlerin tespit edilmesi ve kontrolü, daha sık difüzör temizliği, difüzör konumlarının irdelenmesi yönündeki çalışmalarda sorunun giderilmesine yardım edebilir).
6. Dengeleme tankının havalandırılması,
7. Aerobik prosesten önce anaerobik proses kullanımı (Bu yaklaşımla hem havalandırma havuzunda gereken oksijen ihtiyacı azaltılabilir hem de renk giderim performansı artabilir).
8. Atıksuyun sıcaklığını düşürmek ve atık ısının geri kazanılması yönünde çalışmalar yapılması.

İşletme Problemi 7: Teknik eleman yetersizliği

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Ankette bu problemin gözlenme sıklığı yaklaşık %6 olarak gözlenmiştir. İşletmelerde genellikle teknik eleman sıkıntısı çekilmekte olup, bunun muhtemel sebepleri aşağıda sunulmuştur;

1. Ülkemizde konu ile ilgili yetersiz ara eleman mevcudiyeti,
2. Firmaların AAT işletme maliyetlerini düşürmek amacıyla sadece tesis işletiminden sorumlu teknik bir personeli istihdam etmek istememesi,
3. AAT işletiminin zor, yorucu ve kirli olması nedeniyle teknik personel bulunmasındaki zorluklar,
4. AAT işletiminin zor olmasına karşın firmaların yetersiz ücret ödemesi nedeniyle teknik personelin bulunamaması.

AAT işletmelerinde teknik eleman yetersizliği veya hiç olmaması birçok probleme neden olmaktadır. Muhtemel problemler sıralanacak olursa;

1. AAT'nin doğru işletilememesi ve deşarj standartlarının sağlanamaması,
2. Ekipman bakımlarının uzmanlarca zamanında yapılmaması nedeniyle daha büyük arızalar çıkarması ve firmaya ilave maddi yük getirmesi,
3. Yanlış işletim nedeniyle AAT işletim maliyetinin artması ve firmaya maddi yük getirmesi.

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

Firmaların teknik eleman eksiğini kapatmak konusunda yeterli bir girişim içinde olmadığı ankete verilen cevaplardan anlaşılmaktadır. Ankette belirtilen bazı çalışmalar ise aşağıdaki gibidir;

1. Eğitim ve danışmanlık hizmetlerinin alınması,
2. Bakım ve onarım için dışarıdan hizmet alımı.

Problemin çözümüne dair öneriler:

Tekstil üretimi neticesinde genellikle yüksek debide atıksular oluşmakta ve arıtma tesisleri de genellikle yüksek kapasitede olmaktadır. Ayrıca, yoğun kirlilik içeriği sebebiyle fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma prosesleri birlikte kullanılmakta ve çok fazla ekipman bulunmaktadır. Bu nedenle tesis işletiminde görev alacak teknik elemanların istihdamı önemlidir. Bu elemanlar; ekipmanların küçük tamirlerinden, bakımlarından, işletilmelerinden sorumlu olacaklardır. Teknik elemanın tesisin doğru işletilmesi yönündeki faaliyetleri nedeniyle tesisin işletme ve bakım-onarım giderleri bir hayli azalacak olup, teknik eleman istihdamı firmaya maddi bir yük getirmeyecek aksine işletme ve bakım-onarım giderlerinin düşmesine neden olacaktır.

İşletme Problemi 8: Yüksek işletme maliyeti

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Ankette katılanların %6'sı işletmelerdeki yüksek maliyetlerden bahsetmiştir. Renkli atıksuların arıtılması amacıyla kullanılan atıksu arıtma tesisleri; yüksek debi ve farklı karakterdeki kirleticilerden dolayı fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma gerektirmesi, sürekli kimyasal dozlamasına ihtiyaçları ve teknik eleman ihtiyacı nedenleriyle yüksek işletme maliyetlerine sahiptirler.

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

Firmalar tarafından konu ile ilgili yapılan ve ankette belirtilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

1. Arıtma tesisine gelen kirliliği azaltmak için üretim proseslerinde iyileştirmeler yapılması ve bu amaçla alternatif kimyasalların üretimde kullanılmaya başlanması,
2. Tüketilen su miktarının azaltılması amacıyla üretim proseslerinin geliştirilmesi,
3. Güncel teknolojiye sahip, tasarruflu makinelerin alımına başlanarak, eski teknoloji ile üretimden uzaklaşılması,
4. Alternatif arıtma sistemlerinin araştırılması,
5. Tesis işletiminin optimumda tutularak maliyetin azaltılması,
6. Farklı renk gidericilerinin denenmesi ve en ekonomik olana karar verilmesi.

Problemin çözümüne dair öneriler:

Konu ile ilgili olarak firmalar oldukça önemli ve başarılı çalışmalar yapmışlardır. İşletme maliyetlerini azaltabilecek öneriler ayrıca aşağıda sunulmuştur;

1. Üretim prosesinin iyileştirilmesi. Böylece atıksu miktarının ve kirliliğinin azaltılarak daha basit bir arıtmaya gidilmesi,
2. Konsantre atıksuların ayrılarak ayrı bir şekilde arıtılması,
3. Özellikle yüksek enerji ve kimyasal kullanımına ihtiyaç duyan proseslerin (havalandırma havuzu, kimyasal çöktürme ve kimyasal oksidasyon gibi sistemlerin) optimum koşullarda işletilmesi,
4. Teknik eleman istihdam ederek bakım-onarım işlerinin zamanında yapılması ve yüksek maliyetli arızaların oluşmadan önlenmesi,
5. Aerobik arıtım prosesinden önce anaerobik proses kullanılarak sistem performansının artırılması ve havalandırma ihtiyacının azaltılması,
6. Tesis bünyesine küçük bir laboratuar kurularak tesisin sürekli izlenmesi ve proses performansını bozmayacak fakat işletme maliyetini azaltacak çalışmaların yapılması, farklı arıtma kimyasallarının denenmesi.

İşletme Problemi 9: Biyokütle büyütememe problemleri

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Ankette bu problemin gözlenme sıklığı yaklaşık %4'tür. Biyokütle büyütememe veya havalandırma havuzunda istenilen bakteri konsantrasyonlarına ulaşamama aslında diğer işletme problemlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Bu soruna sebep olacak muhtemel nedenler ise;

1. Çamurun kabarması neticesinde çöktürme havuzu çıkışında sürekli MLVSS kaybedilir. Ayrıca çöktürme havuzunda çamur yoğunlaştırılamadığından geri devir çamuruyla havalandırma

havuzuna istenilen konsantrasyonda mikroorganizma sağlanamaz. Böylece istenilen çamur bekletme zamanları elde edilemez ve sistemde mikroorganizma konsantrasyonu düşebilir.

2. Atık çamur hattı pompalarındaki, vanalarındaki arızalar/kalibrasyon sorunları nedeniyle hedeflenen miktarlardan daha fazla çamur atılma durumlarında da biyokütle miktarlarında azalmalar olabilir.
3. Hatalı tasarım. Özellikle hatalı çamur ve hidrolik bekleme zamanı seçimleri, yetersiz çöktürme zamanı, yetersiz geri devir pompası ve hattı gibi sorunlar havalandırma havuzlarında istenilen MLVSS konsantrasyonlarına ulaşımını engelleyebilmektedir.
4. Atıksuda bulunan ve inhibisyona sebep olan kimyasalların varlığı da MLVSS konsantrasyonlarının düşmesine ve istenilen performansta tesisin çalıştırılamamasına neden olmaktadır.
5. Çevresel koşulların (sıcaklık ve pH gibi) uyun olmayışı, N ve P gibi nütrientlerin yetersizliği bakterilerin büyüme hızlarını düşürebilir ve sistemde istenilen MLVSS konsantrasyonlarına ulaşılmasını engelleyebilir.

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

Diğer işletme problemlerini çözmek için yapılan çalışmaların bir kısmı bu kapsam altında değerlendirilebilir. Şişkin çamur, sülfür, yetersiz havalandırma gibi işletim problemlerinin çözümü için yapılan çalışmalar sonucunda bu problem giderilebilir. Ayrıca bazı tesisler sık sık dışarıdan çamur ilave ettiklerini vurgulamıştır.

Problemin çözümüne dair öneriler:

İlk olarak biyokütle konsantrasyonunun neden düşük olduğu araştırılmalı ve soruna göre çözüm yolu seçilmelidir. Çünkü bahsedildiği gibi bu probleme sebep olabilecek birçok işletme hatası mevcuttur.

İşletme Problemi 10: İklim şartları

Problemin tanıtımı ve probleme dair muhtemel sebepler:

Ankette bu problemin gözlenme sıklığı yaklaşık %3'dür. Ankette kış aylarında havalandırma havuzunda, çamur kurutma ve çamur arıtımında problemler yaşandığı belirtilmiştir.

Firmalar tarafından yapılan çalışmalar:

1. Havalandırma havuzuna yeni bakteri aşılanması,

2. Çamur biriktirme haznelerinin üzeri kapatılarak yağmur ve kardan etkilenmesinin önüne geçmek,
3. Çok soğuk havalarda donmaları engellemek için havalandırma havuzunun bazı yerlerinin branda ile kapatılması.

Problemin çözümüne dair öneriler:

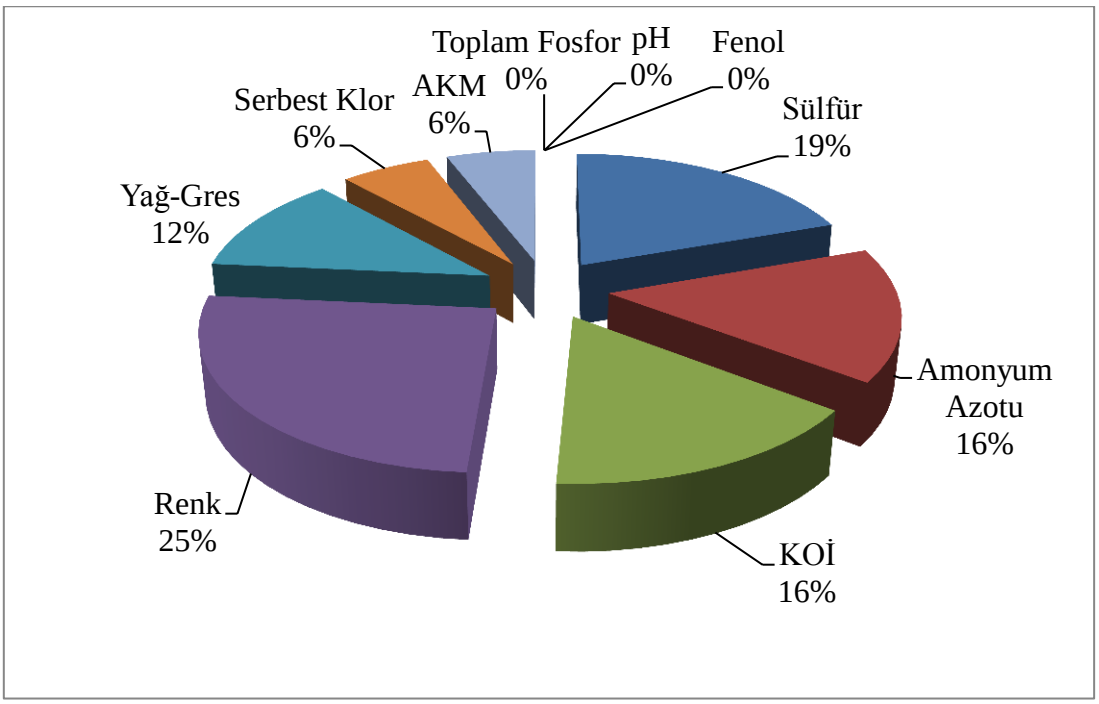
Tekstil atıksuları genellikle oldukça sıcak olmalarına karşın kışın aşırı soğuk havalarda havalandırma havuzunda sıcaklık düşebilmekte ve çamur arıtma birimlerinde problemlerle karşılaşılabilmektedir. Kış şartları için öneriler aşağıda verilmiştir;

1. Havalandırma havuzunda çamur bekleme süresi yüksek tutularak arıtım performansı artırılabilir.
2. Çamur susuzlaştırma amacıyla soğuk iklimlerde çamur kurutma yatakları yerine belt pres veya filtre pres kullanılması,
3. Çamur keki depolarının kapaklı inşa edilmesi önemli olup kış şartlarında kurumayı kolaylaştırırken, yaz aylarında da muhtemel koku oluşumunu önleyebilmektedir.

Soru 9: Uygulamak zorunda olduğunuz ilgili SKKY deşarj standartları tablosunda standart değerleri sağlamak açısından en çok zorlandığınız kirlilik parametrelerini yazınız.

Anketin 9. Sorusunda renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde karşılanmakta zorluk çekilen deşarj parametreleri ve limit değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca ilgili parametre ile ilgili işletme problemleri de belirtilmiştir.

Yapılan anket değerlendirilmesi kapsamında uyulmakta zorlanılan deşarj parametreleri Şekil 6.24'de sunulmuştur.



Şekil 6.24. Renkli atıksu üreten endüstrilerin atıksularının arıtılması sırasında uyulmakta zorlanılan deşarj parametreleri

Şekil 6.24'de görüldüğü gibi arıtma tesislerinin karşılamakta zorlandıkları parametreler içerisinde en sık belirtilen parametre renk olup, ankete katılanların %25'i tarafından vurgulanmıştır. Renkli atıksu üreten endüstrilerin AAT'lerinde renk gideriminden sorumlu prosesler koagülasyon-flokülasyon-çöktürme, anaerobik ve/veya aerobik arıtma, kimyasal oksidasyon, membran prosesleri ve adsorpsiyondur. İlgili proseslerdeki işletme problemlerinin çözülmesi; alternatif oksidanların kullanılması, tesisin yetersiz olması durumunda alternatif proseslerin kullanılmasıyla deşarj standartları sağlanabilir. Özellikle kimyasal çöktürme veya dekoloran kullanılan tesislerde laboratuar ölçekli arıtılabilirlik çalışmalarıyla sistem optimizasyonu yapılarak hem arıtma verimi artırılabilir hem de işletme maliyeti düşürülebilir. Son zamanlarda hem rengin istenilen standartlara düşürülmesi hem de suyun geri kazanılması için membran proseslerle ilgili çalışmalar yapılmakta olup, firmaların yeni teknolojileri denemesi ve bunun için Ar-Ge ye açık olması da önemlidir.

Anket kapsamında (Bknz EK-B, 4. Anket sorusu) en yaygın kullanılan arıtma prosesinin biyolojik arıtma olduğu gözlenmiştir ve biyolojik arıtma yapan tesislerin oranının %63 olduğu önceki bölümlerde belirtilmiştir. Ancak aerobik arıtma renk giderimi için uygun çevre koşullarını oluşturmamaktadır. Bu durumda sorunu çözmek için kullanılabilecek öneriler aşağıda sıralanmaktadır;

1. Rengi aerobik koşullarda gidermek çoğunlukla mümkün olmamaktadır. Bu nedenle aerobik arıtma öncesi bir anaerobik ünitenin ilave edilmesi önerilmektedir. Anaerobik-aerobik ardışık sistemler renk gideriminde tercih edilen biyolojik arıtma prosesidir (Aşağıda ayrıntılı literatür bilgisi sunulmuştur).
2. El kitabını hazırlayan araştırmacılar tarafından yürütülen bir çalışmada sülfat indirgeyen koşullarda renk giderimi çalışılmıştır. Yapılan çalışma henüz deneme aşamasında olup, kullanımının önerilmesi için daha ayrıntılı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan çalışmada Cr(VI) ve boya içeren sentetik olarak hazırlanmış tekstil atıksuyun arıtımı, aktif karbonun taşıyıcı malzeme olarak kullanıldığı sülfat indirgeyen akışkan yataklı reaktörlerde çalışılmıştır. Organik madde kaynağı olarak reaktörlerden birine etanol diğerine de glikoz eklenmiştir. Sentetik atıksu; Cr(VI) (5-45 mg/L), remazol brilliant violet 5R boya (100-200 mg/L), sülfat (2000 mg/L) ve organik madde (2000 mg/L KOİ eşdeğerinde etanol ya da glikoz) içermektedir. Reaktörler sülfat indirgeyen koşullarda yaklaşık 150 gün boyunca işletilmiştir. Reaktörlerin işletimi sırasında yüksek sülfür konsantrasyonlarına (400-600 mg/L) ulaşılmıştır. Cr(VI) ve boya gerek oluşan sülfür ile indirgenme neticesinde ve gerekse mikroorganizmalar tarafından elektron alıcı olarak kullanılmak suretiyle indirgenerek giderilmişlerdir. Etanol ile beslenen reaktörde daha iyi performans gözlenmiş olup, genel olarak KOİ, sülfat, Cr(VI) ve boya giderim verimleri, sırasıyla, %75, %95, %93 ve %99 seviyelerine ulaşmıştır. Reaktör çıkışında çok düşük konsantrasyonlarda boya gözlenmiş olmakla birlikte oluşan aromatik amin konsantrasyonlarının da teorik değerin altında kaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni ise; aromatik aminlerin aktif karbon tarafından tutulması ve sistemde kimyasal bekleme süresinin uzaması nedeniyle aromatik aminlerin de parçalanması olabileceği düşünülmektedir.
3. Anaerobik renk giderme verimlerini iyileştirmek için:
   i. Anaerobik reaktörlerin üzeri kapatılarak mümkün olduğu kadar oksijen teması engellenmelidir. Oksijen anaerobik renk giderme verimlerini olumsuz etkilemektedir.
   ii. Proje kapsamında yapılan çalışmalarda, özellikle tekstil atıksularının organik yükünün anaerobik renk giderimi için yetersiz kaldığı gözlenmiştir. Anaerobik reaktörlere organik karbon ihtiva eden bileşenlerin ilave edilmesi (organik içeriği yüksek atıksu veya ticari olarak satılan karbon kaynakları) renk giderme verimlerini artırabilmektedir.
   iii. Anaerobik renk giderimi oldukça yavaş bir prosestir. Bu nedenle anaerobik reaktörde uygun hidrolik bekletme süreleri (HRT) kullanılmalıdır. Proje kapsamında yapılan çalışmalarda 1 günlük hidrolik bekletme süresinin yetersiz kaldığı bulunmuştur. Proses için optimum HRT değeri atıksuyun karakteristiğine, pH değerine, sıcaklığa, çamur yaşına,

kullanılan reaktör konfigürasyonuna, karıştırma hızına ve diğer birçok parametreye bağlı olarak değişebilmektedir. Bu nedenle; her atıksu için spesifik bir ön çalışmanın yapılmasında fayda vardır.

iv. SRT kontrolü yapılmalıdır. Düşük SRT anaerobik renk giderme verimini olumsuz etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda 15 gün ve üzerinde bir SRT seçilmesinin önemli olduğu vurgulanmıştır.

Uyulmakta zorlanılan ikinci parametre ise sülfür olup, ankete katılanların %19'u tarafından belirtilmiştir. Soru 7 kapsamında sülfür ve koku işletme problemi başlığı altında bu parametre detaylı olarak incelenmiştir.

Amonyum azotu ve KOİ deşarj standartlarını karşılamakta zorlanan katılımcı oranı ise %16'dır. Tesislerde daha iyi KOİ ve amonyum giderimi yapabilmek için öncelikle ilgili işletme problemlerinin belirlenmesi ve çözülmesi gerekmektedir. 7. ve 8. sorularda belirlenen işletme problemlerinin hemen hepsi yetersiz KOİ ve amonyum giderimine sebep olabilir. Özellikle şişkin çamur nedeniyle çamur bekleme zamanın yeterince uzun tutulamaması, yetersiz havalandırma, sülfür varlığı, yetersiz tesis kapasitesi, atıksu karakteristiğinin çok değişmesi ve dengeleme tankının yeterli büyüklükte olamaması gibi işletme problemleri yetersiz amonyum ve KOİ giderimine sebep olabilir.

Ankete katılanların %12'si yağ ve gres deşarj parametresini karşılamakta zorladığını belirtmiştir. Bu problemin çözümü için bir flotasyon prosesi kullanılması ve yağ-gres arıtımını artırmak için kısmen yüksek çamur bekleme zamanlarında (~15-20 gün) tesisin işletilmesi ve havalandırmanın yeterli yapılması önerilebilir. Ayrıca işletme sırasında ekipmanlarda kullanılan yağların atıksulara karışması önlenebilir. Üretim proseslerinde yağ-gres içeren kimyasalların değiştirilip alternatiflerin kullanımı ve çöktürme havuzlarında yüzey sıyırıcılarının daha verimli çalışmasının sağlanması da problemlerin çözümüne katkı sağlayabilir.

Genel olarak, deşarj kriterlerinin karşılanamamasının iki temel sebebi vardır. İlki arıtma tesisinin yanlış tasarımı ikincisi ise işletme problemleridir. 7. ve 8. Soruların irdelenmesi sırasında muhtemel işletme problemleri ve çözüm önerileri sunulmuş olup tesisin daha iyi işletilmesine yardımcı olabilir.

Renk gideriminde kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler bu El Kitabında ayrıntılı olarak başka bölümlerde anlatılmakla birlikte öneminden dolayı bu bölümde ardışık anaerobik ve aerobik biyolojik arıtma yöntemi ayrıca kısaca verilmiştir.

Ardışık Anaerobik ve Aerobik Biyolojik Arıtma Prosesiyle Renk Giderimi

Biyolojik arıtma yöntemleri anaerobik ve aerobik arıtma yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Azo boyar madde içeren tekstil atık sularının biyolojik olarak arıtılması çalışmalarında aerobik ve anaerobik şartların tek başına yeterli olmadığı ve arıtımın tam olarak sağlanamadığı gözlenmiştir. Yapılan araştırmalar, boyar madde içeren tekstil atıksularının biyolojik arıtımının ardışık anaerobik ve aerobik koşulların sağlandığı işletme koşullarında gerçekleşebileceğini ve etkili bir arıtım yapılabileceğini savunmaktadır (O'neill vd., 2000). Anaerobik koşullarda, azo boyar maddenin elektron alıcısı, organik maddenin elektron vericisi olarak görev yaptığı yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları gerçekleştiğinde azo boyar maddeye rengini veren azo bağı kırılmakta, atıksudaki renk giderilmekte fakat renksiz ve kanserojen aromatik amin bileşikleri oluşmaktadır. Anaerobik koşullarda azo boyar maddelerinin indirgenmesi ve renk giderimi ile ilgili teoriler Chung ve Stevens (1993) tarafından incelenmiş, azo halkasının oksijene duyarlı olduğu bilinen ve bakterilerin hücre dışında sentezlediği bir enzim olan azo redüktaz (AzoR) enzimi ile kırıldığı belirtilmiştir. Anaerobik koşullarda oluşan renksiz ve kanserojen etkiye sahip boyar madde ürünlerinin anaerobik koşullara dirençli olduğu ve bu koşullarda daha fazla mineralize olmadığı bilinmektedir (Brown ve Hamburger 1987; Knackmuss, 1996). Anaerobik koşulları takip eden aerobik koşullar ise oluşan toksik ve renksiz aromatik amin bileşiklerinin giderilmesini sağlamaktadır (Haug vd., 1991). Aerobik koşullarda aromatik aminlerin giderimi, bakterilerin moleküler oksijeni kullanarak sentezledikleri monooksijenaz ve dioksijenaz enzimleri ile aromatik halkanın kırılması prensibine dayanmaktadır (Altenschmidt vd., 1993). Bu enzimler aromatik bileşikleri, kateşik, protokateşik ve gentisik asit adı verilen birkaç merkez ara ürüne dönüştürürler. Bu ara ürünler sonrasında Kateşol 1,2-dioksijenaz (C12O), Kateşol 2,3-dioksijenaz (C23O), Gentisik 1,2- dioksijenaz (G12O), Protokateşik 3,4-dioksijenaz (P34O) ve Protokateşik 4,5-dioksijenaz (P45O) enzimleri tarafından tekrar parçalanmaktadır (Çınar, 2002). Böylece ardışık anaerobik-aerobik sistemlerin birlikte kullanılmasıyla ilk aşamada etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve ikinci aşamada ise anaerobik koşullarda biyolojik olarak ayrışamayan aromatik aminler CO_2, H_2O ve NH_3'e kadar mineralize edilerek aerobik basamakta giderilebilmektedir (Işık ve Sponza, 2004). Bu iki sistemin birlikte kullanılmasıyla renk gideriminin yanı sıra KOİ, toksik madde ve diğer kirleticilerin giderimi de sağlanabilmektedir (Kapdan vd., 2003).

İşletim ve ilk yatırım maliyetlerinin daha düşük olması nedeniyle bu işletmeler biyolojik arıtma tesislerini tercih etmişlerdir. Kurulan biyolojik arıtma tesislerinin çoğunluğu anaerobik ve aerobik

ardışık biyolojik sistemleri içermektedir. Anaerobik ve aerobik ardışık biyolojik sistemlerinin işletiminin kompleks yapısından dolayı arıtma tesisleri istenilen verimde çalıştırılamamaktadır. Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının biyolojik arıtımında oldukça sık karşılaşılan problemler genelde renk gideriminin sağlandığı anaerobik süreçte yaşanmaktadır. Anaerobik renk giderimi biyolojik arıtmada hassas ve işletme titizliği gerektiren bir süreç olup, proses kontrolü önemlidir. Birçok parametrenin kontrolü yapılarak renk giderme verimleri iyileştirilebilir. Boyar madde konsantrasyonu ve türü, reaksiyon süresi, substrat miktarı, çamur yaşı ve farklı elektron alıcılarının varlığı gibi parametrelerin anaerobik renk gideriminde önemli olduğu bilinmektedir.

Biyolojik arıtım prosesinde, en önemli ve ilk basamağı oluşturan anaerobik süreçte azo boyaların indirgenmesi, mikrobiyal elektron taşınım zincirinde bir son elektron alıcısı olarak görev yapan azo boyar maddenin indirgenmesiyle gerçekleştiği için, sistemdeki rekabetçi başka elektron alıcılarının bulunmasının azo boyar madde indirgenme hızını olumsuz yönde etkileyebileceği düşünülmektedir. Ancak boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının anaerobik renk giderme proseslerinde farklı elektron alıcılarının rolünü açıklayan literatür bilgisi oldukça sınırlıdır. Yapılan sınırlı sayıdaki çalışmada, ortamda sülfat, demir, nitrat ve oksijen gibi farklı rekabetçi elektron alıcı bileşiklerin bulunmasının boyanın renk giderimi üzerinde çeşitli etkilere sahip olduğundan bahsedilmektedir. Biyolojik renk giderimini etkileyen faktörler daha önceki bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır (Bknz 5.1.3.2).

Referanslar

Altenschmidt, U., Oswald, B., Steiner, E., 1993. New aerobic benzoate oxidation pathway via benzoyl-coenzyme A and a 3-hydroxybenzoyl-coenzyme-A in a denitrifying Pseudomonas sp. *Journal of Bacteriology,* 175, 4851-4858.

Bitton G., 2005. Wastewater Microbiology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Brown, D., Hamburger, B., 1987. The Degradation Of Dyestuffs: Part III – Investigations Of Their Ultimate Degradability. *Chemosphere,* 16, 1539-1553.

Chung, K.T., Stevens, S.E.J., 1993. Degradation Of Azo Dyes By Environmental Microorganisms And Helminths. *Environmental Toxicology and Chemistry,* 12, 2121-2132.

Çınar, Ö., 2002. Factors influencing biodegradation of benzoate by denitrifying bacterial enrichment cultures. Clemson University, Doktora tezi, Clemson SC.

Grady C.P.L., Daigger G.T., Lim H.C., 1999. Biological Wastewater Treatment: Principles and Practice, 2. Bask.

Haug, W., Schmidt, A., Nortemann, B., Hempel, D.C., Stolz, A., Knackmuss, H.J., 1991. Mineralization of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by a 6-aminophtalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium. *Applied and Environmental Microbiology,* 57, 3144-3149.

Işık, M., Sponza, D.T., 2004. Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazard. Substances and Environmental Engineering,* 39, 1107-1127.

Kapdan, I.K., Tekol, M., Sengul, F., 2003. Decolorization of simulated textile wastewater in an anaerobic–aerobic sequential treatment system. *Process Biochemistry,* 38 (7), 1031-1037.

Knackmuss, H.J., 1996. Basic Knowledge and Perspectives Of Bioelimination Of Xenobiotic Compounds. *Journal of Biotechnology,* 51, 287-295.

Kocaer O.F., Alkan U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniv. Mühendislik-Mimarlık Fak. Dergisi,* 7, 47-55.

Martins A.M.P., Pag,lla K., Heijnen J.J., van Loosdrecht M.C.M., 2004. Filamentous bulking sludge-a critical review, *Water Research,* 38, 793-817.

Metcalf, Eddy, 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, fourth ed.McGraw-Hill, New York.

O'neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Wilcox, S., 2000. Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied Microbiology Biotechnology,* 53, 249-254.

Şahinkaya, 2006. *Modelling Aerobic 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol biodegradation-effect of biogenic substrate concentration.* Doktora Tezi.

7. EKLER

7.1. EK-A: RENKLİ ATIKSU ÜRETEN ENDÜSTRİLERİN ATIKSU ARITMA TESİSLERİNE YÖNELİK ANKET

Bu anket T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın müşteri kurum olduğu, TÜBİTAK-KAMAG destekli 109G083 numaralı "Boyar Madde İçeren Atıksular için Deşarj Renk Standardının Belirlenmesi ve Arıtım Teknolojilerinin Araştırılması" başlıklı proje kapsamında yapılmaktadır. Anket çalışmasında renkli atıksu üreten endüstrilerin atıksu arıtma tesisleri ve arıtma tesislerinde karşılaşılan problemler hakkında bilgi toplanması amaçlanmaktadır. Aynı zamanda anket aracılığı ile sizlerden gelecek bilgiler ve ihtiyaçlar doğrultusunda "*Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı*" hazırlanacaktır. Elde edilecek veriler proje kapsamında değerlendirilecek, bilimsel amaç dışında kesinlikle kullanılmayacaktır ve gizli tutulacaktır. Yapılan anket çalışması yukarıda belirtilen TÜBİTAK projesi kapsamında salt Ar-Ge amaçlı olup, herhangi bir yaptırımı ya da bağlayıcılığı yoktur.Katkılarınız için şimdiden teşekkür eder, çalışmalarınızda kolaylıklar dileriz.

PROJE EKİBİ

(Yrd. Doç. Dr. Kevser CIRIK (Proje Yöneticisi)- KSÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş)

(Yrd. Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT (Proje Yürütücüsü)-SDÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta)

(Yrd. Doç. Dr. Sami GÖREN (Proje Yürütücüsü)- FÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul)

İLETİŞİM BİLGİLERİ

Adınız Soyadınız:	Göreviniz:
Firma adı: Adres: Şehir/bölge:	Tel: Fax: E-mail:

TESİS BİLGİLERİ

	Tesisin türü	SKKY'ne (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği) Tabii Olunan Tablo No
☐	Tekstil endüstrisi	
☐	Deri endüstrisi	
☐	Kâğıt endüstrisi	
☐	Gıda endüstrisi	
☐	Diğer (belirtiniz)	

ATIKSU ARITMA TESİSİ TEMEL BİLGİLERİ

1. Arıtma tesisi hangi yıl devreye alınmıştır?

2. Yıl bazında deşarj edilen arıtılmış atıksu debisi (m^3/gün) Ortalama:_____; Maksimum:_____; Minimum:_____

3. Arıtma tesisinden çıkan arıtılmış atıksu nereye deşarj edilmektedir?

☐Nehir/Dere ☐Kanalizasyon ☐Göl ☐Deniz☐Diğer (belirtiniz)

4. Tesiste kullanılan arıtma prosesleri nelerdir? Mevcut olan tüm prosesleri işaretleyiniz.

	Arıtma yöntemi	Proses ismi
☐	Fiziksel	☐Izgara ☐Dengeleme ☐Yağ giderme ☐Ön çökeltme☐Diğer (adı)
☐	Kimyasal	☐Koagülasyon-flokülasyon☐Kimyasal oksidasyon☐Diğer (adı)
☐	Biyolojik	☐Anaerobik ……☐Aerobik …… ☐Anaerobik-aerobik ☐Diğer (adı)
☐	İleri arıtım	☐Ozonlama ☐Membran Filtrasyonu ☐İleri oksidasyon ☐Diğer (adı)

5. Eğer ham atıksularınız bazik ise pH ayarlamasında kullandığınız kimyasal nedir?

☐HCl ☐H_2SO_4☐Diğerleri (pH ayarlamasında kullandığınız diğer asit/bazları belirtiniz)

6. Atıksu arıtma tesisinden sorumlu kişinin mesleği nedir?

☐Çevre Mühendisi ☐Diğer (Meslek Adı)

7. Atıksu arıtma tesisinizde "**İşletme bağlamında"** karşılaştığınız en önemli sorunları **<u>önem sırasına göre</u>** yazınız (örneğin yetersiz tasarım, proje eksiklikleri, inşaat-montajdaki hatalar, varsa anaerobik süreçteki sorunlar, deşarj standartlarını sağlayamama, şişkin çamur, çamur işleme veya bertarafı, çamur yaşı (SRT) kontrolü, mekanik sorunlar, koku problemi, yetkili eleman-iş gücü eksikliği vb. gibi **<u>tüm hususlar</u>** irdelenmelidir. Ayrıca, üretimde kullanılan proses suyunun hazırlama işlemlerindeki yumuşatma vs. gibi karşılaşılan sorunlar da yazılabilir). Sorunların önem sırasına göre yazılması anket değerlendirmesi için önem arz etmektedir.

1)_____

_____

2)_____

_____

3)_____

_____

4)_____

_____

5)_____

_____

6)_____

_____

7)_____

_____

Not: Listeyi artırıp eklemeler yapabilirsiniz.

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

8. Yukarıda bahsettiğiniz işletme sorunlarının giderimi için ne tür çalışmalar yaptınız. Kısa ve öz olarak listeleyiniz.

1)_____

_____2)_____

_____3)___

_____

_____

4)_____

_____

5)_____

_____

6)_____

_____

7)_____

_____

Not: Listeyi artırıp eklemeler yapabilirsiniz.

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

_____

9. Uygulamak zorunda olduğunuz ilgili SKKY deşarj standartları tablosunda standart değerleri sağlamak açısından en çok zorlandığınız kirlilik parametrelerini yazınız.

Parametre Adı (belirtiniz) ---------- ----------

---------- ----------

---------- ----------

---------- ----------

---------- ----------

---------- ----------

---------- ----------

10. Tesiste üretim aşamasında renkli atıksular üreten prosesleriniz nelerdir?/Renk veren hammaddeleri (boyar maddeler vs.) yazınız.

_____

_____

_____

_____

11. Renkli atıksu üretimi süreklilik arz ediyor mu? Dönemsel/mevsimsel mi gerçekleşmektedir?

☐ Sürekli ☐ Mevsimsel ☐ Dönemsel

12. Boyama yapılıyorsa hangi boyar madde türü/türleri kullanılmaktadır?

Türü			
☐Asit	☐Azo	☐Direkt	☐Antrakinon
☐Bazik	☐İndigo	☐Dispersiyon	☐İnorganik
☐Mordan	☐Azin	☐Küpe	☐Doğal Organik
☐Reaktif	☐Okzasin	☐İnkişaf	☐Suni Organik
☐Metal Kompleks	☐Diğer (belirtiniz)		

13. Arıtma tesisinizdeki mevcut arıtma süreçlerinde tipik renk giderim performansınız (Pt-Co birimine göre günlük ortalama baz alınabilir) (% olarak) hangi aralıktadır?

_____

_____

14. Arıtma tesisinizdeki mevcut arıtma süreçlerine göre tipik deşarj renk değerleri (Pt-Co birimine göre günlük ortalama) hangi aralıktadır?

_____

_____

15. Arıtma tesisinizdeki renk giderim performansını artırmak için yatırım planlamakta mısınız?

☐Evet ☐Hayır

16. Arıtma tesisinizdeki renk giderim performansını artırmak için şu ana kadar ne tür çalışmalar yaptınız? (Birden fazla işaretleyebilirsiniz.)

☐Arıtma teknolojileri için literatür araştırmaları

☐Arıtma teknolojileri için teknik görüşmeler, maliyet hesapları, fizibilite çalışmaları

☐Laboratuar ölçekte arıtılabilirlik çalışmaları (gerçek arıtma tesisinde mevcut arıtma süreçlerinin ve/veya yatırımı planlanan yeni teknolojilerin denenmesi)

☐Pilot ölçekte arıtılabilirlik çalışmaları (gerçek arıtma tesisinde mevcut arıtma süreçlerinin ve/veya yatırımı planlanan yeni teknolojilerin denenmesi)

☐Mevcut gerçek arıtma süreçlerinde iyileştirme/işletim optimizasyonu/yeni kimyasal seçimi/doz optimizasyonu gibi uygulamalar

☐Yukarıda bahsedilen çalışma(lar) neticesinde renk giderim performansını artırmak için gerçek arıtma tesisine ek üniteler/yeni arıtma süreçleri/yatırım yapılmıştır

☐Diğer (açıklayınız).

_____

_____

_____

_____

17. Renk giderim performansını artırmak için laboratuar veya pilot ölçekte denediğiniz, arıtılabilirlik çalışması yaptığınız arıtma süreçlerinin isimlerini yazınız.

_____

_____

_____

_____

18. Renk giderim performansını artırmak için gerçek arıtma tesisinde yatırım yaptığınız arıtma süreçlerinin isimlerini yazınız.

_____

_____

_____

_____

19. Arıtılmış atıksularınızı üretim proseslerinizde ve/veya diğer tesis uygulamaları için geri kullanıyormusunuz?

☐Evet ☐Hayır

Evet ise, arıtılmış atıksu debisinin yüzde kaçını geri kullanıyorsunuz?

Evet ise, geri kullanım noktalarını belirtiniz.

_____

_____

_____

_____

20. Ham su temini, kuyu suyu pompajı, su bedeli, üretim için proses suyu hazırlama, atıksu toplama ve arıtma, çamur maliyetleri, atıksu bedeli gibi tüm su maliyet unsurlarını dikkate alarak, tüm işletmeniz için, toplam birim su maliyetinizi yazınız (TL/m^3).

_____

_____

21. Toplam birim su maliyetlerinizi dikkate alarak geri kullanım yatırımları için maliyet analizi/fizibilite çalışması yaptınız mı?

☐Evet ☐Hayır

Eklemek istediğiniz görüş ve yorumlarınız

_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____

Ankete katılımınız için teşekkür ederiz.

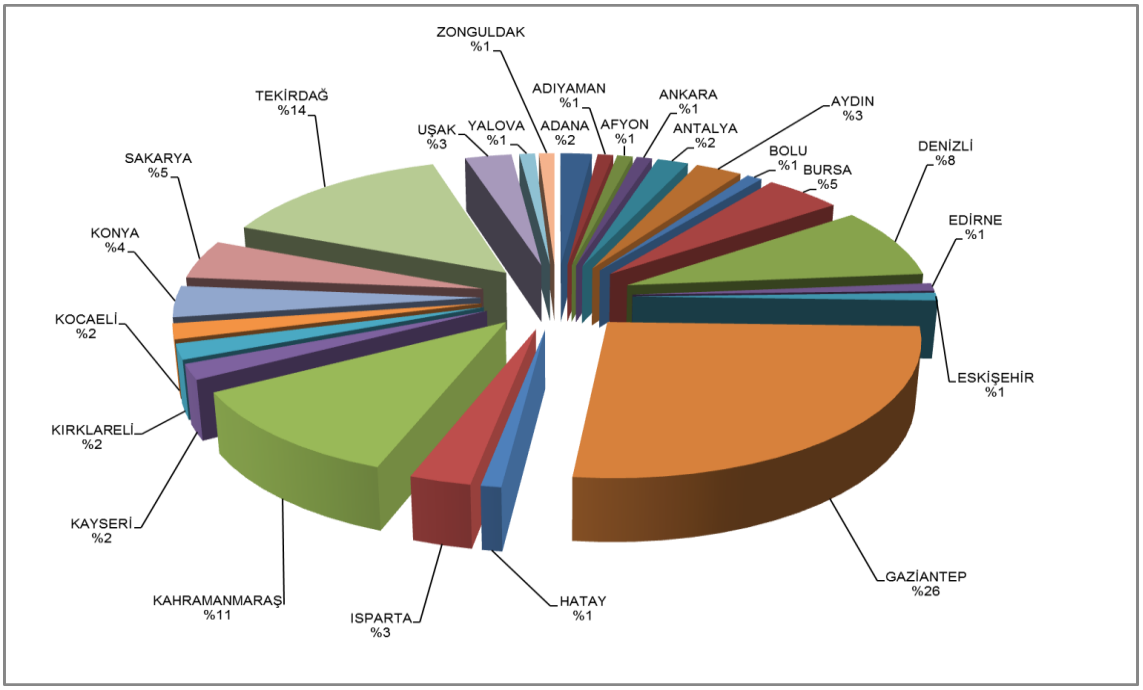
PROJE EKİBİ

7.2. EK-B: ÜLKEMİZDE BOYAR MADDE İÇEREN ATIKSULARI ARITAN TESİSLERDEKİ MEVCUT DURUM

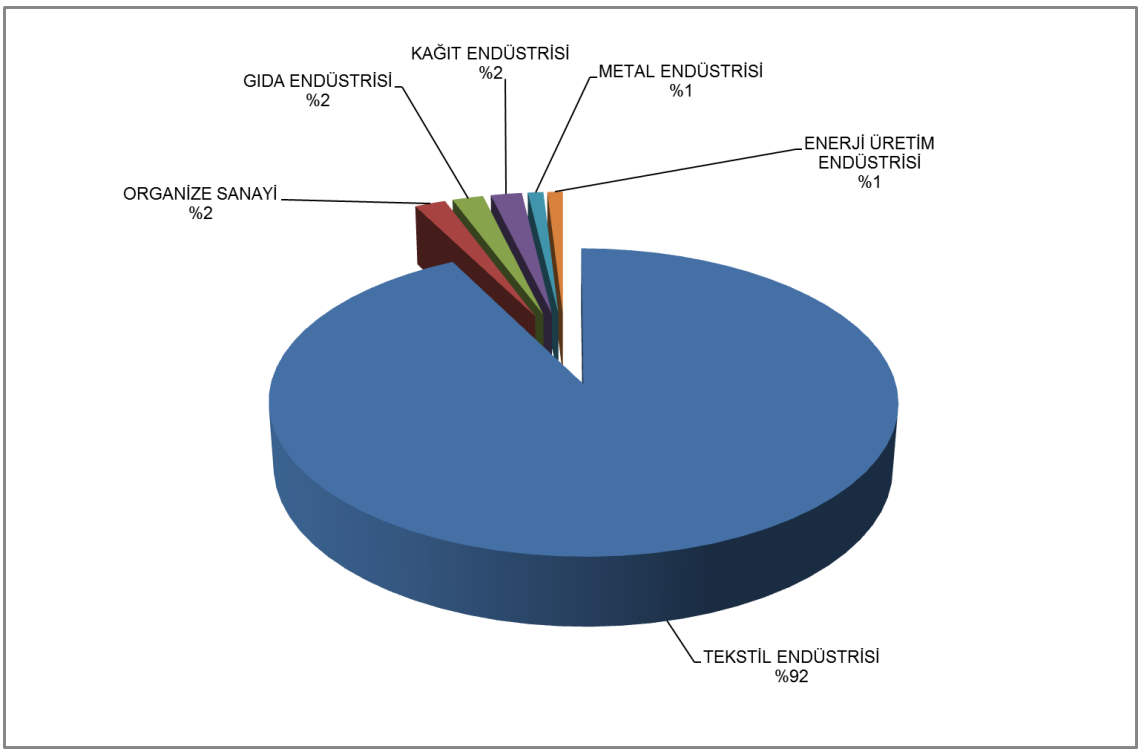
7.2.1. Giriş

Ankete cevap veren firmalar Türkiye'nin 24 farklı ilinde faaliyet göstermektedir. Anket dönüşünün en yoğun olduğu iller sırasıyla Gaziantep, Tekirdağ ve Kahramanmaraş'tır. Tüm firmaların illere göre dağılımı Şekil 7.1'de sunulmuştur. Tarafımıza ulaşan anketlerin %60'ı firmalar bünyesinde çalışan Çevre Mühendisleri/Çevre Görevlileri tarafından doldurulmuştur. İlgili firmaların %92'si Tekstil Endüstrisi alanında hizmet vermektedir. Anket çalışması kapsamında renkli atıksu üreten tüm firmaların endüstriyel bazda dağılımı Şekil 7.2'de verilmiştir.

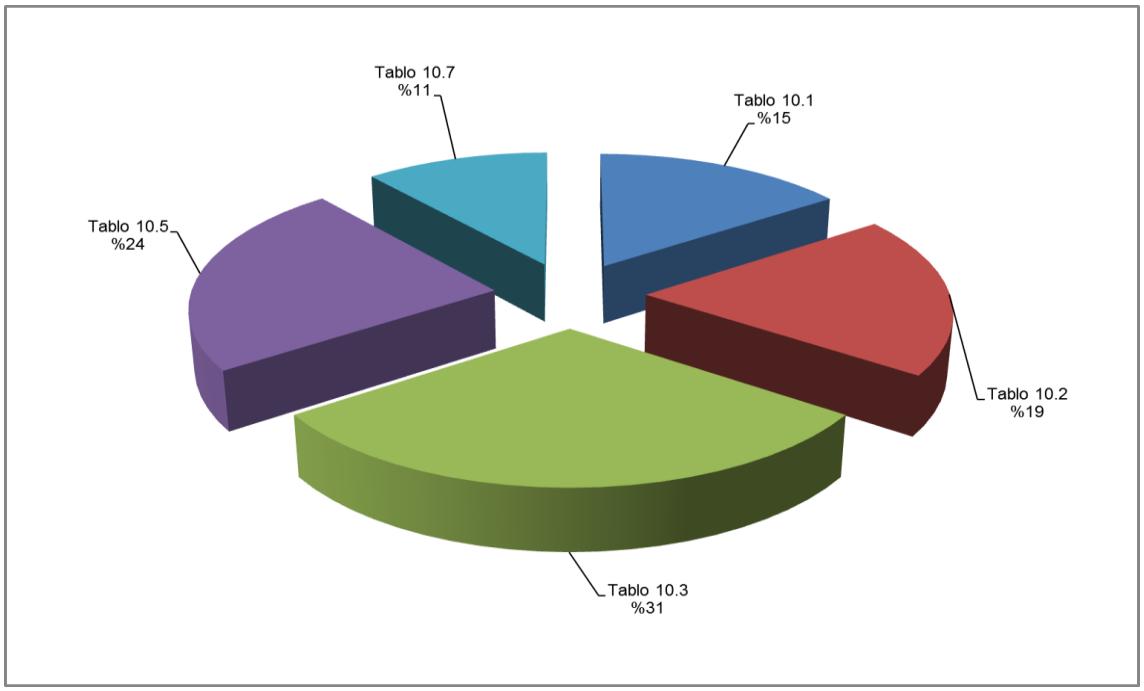
Atıksu üreten farklı endüstriler, mevcut SKKY kapsamında tanımlanan farklı deşarj standartlarını sağlamak durumundadır. Bu durum adı geçen yönetmeliğin eklerinde tablolar şeklinde belirtilmiştir. Tekstil endüstrisi için alıcı ortama deşarj standartları Tablo 10 altında bulunmaktadır. Bu ana tablo altında ise endüstriye ait alt sektörler için alıcı ortama deşarj standartlarını barındıran tablolar yer almaktadır. Anket sonucuna göre bu alt sektörler için tabi olunan tabloların firmalara göre dağılımı Şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.1. Ankete cevap veren firmaların il bazında dağılımı



Şekil 7.2. Renkli atıksu üreten firmaların endüstriyel bazda dağılımı



Şekil 7.3. Tabi olunan SKKY tablolarının firmalara göre dağılımı

SKKY tablolarına göre, tekstil firmalarının %31'i Tablo 10.3'te (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri) tanımlanan deşarj kriterlerine tabidir. Firmaların %24'nün ise Tablo 10.5'ten (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) sorumlu olduğu tespit edilmiştir. Diğer Tekstil firmalarının %19'unun Tablo 10.2 (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri), %15'inin Tablo 10.1 (Açık Elyaf, İplik

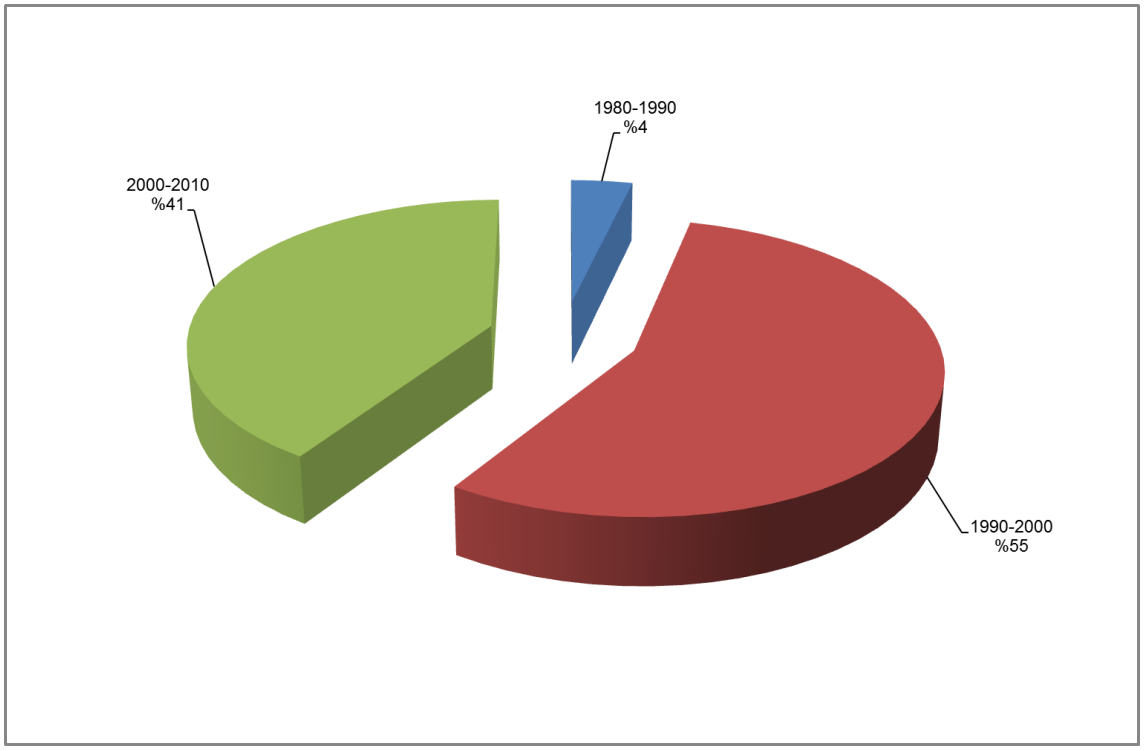
Üretimi ve Terbiye) ve %11'inin Tablo 10.7'ye (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri) tabi oldukları belirlenmiştir.

Ankete cevap veren ve Tekstil dışında kalan sektörlerin (anket kapsamında %8'lik kısım), SKKY'deki tabi oldukları tablolar şu şekilde özetlenebilir: Gıda endüstrisinde hizmet veren firmalar Tablo 6.3 (İçki Sanayi-Malt Üretimi, Bira İmali ve Benzerleri), kağıt endüstrisinde hizmet veren firmalar Tablo 13.2 (Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi-Hurda Kağıt, Saman ve Kağıttan Ağartılmamış Selüloz Üretimi) ve Tablo 13.6 (Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi-Nişasta Katkılı Kağıt), metal endüstrisi firmaları ise Tablo 15.17'de (Metal Sanayi-Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme) tanımlanan standart değerlere ulaşmak zorundadırlar.

7.2.2. Anket Cevaplarının Soru Bazlı Değerlendirilmesi

Soru 1: Arıtma tesisi hangi yıl devreye alınmıştır?

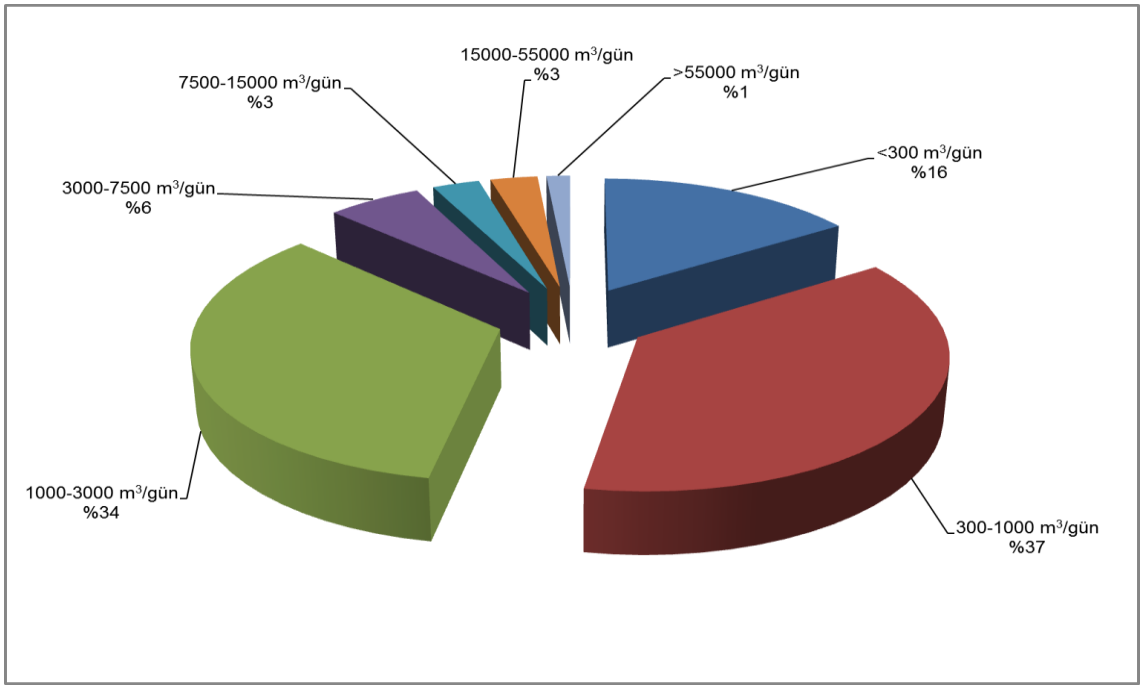
Firmaların %57'sinde münferit olarak atıksu arıtma tesisi (AAT) bulunmaktadır. Diğer firmalar, üretim süreçlerinde oluşan atıksularını Organize Sanayi Bölgesi (OSB) bünyesinde bulunan AAT'lere verdiklerini beyan etmişlerdir. Münferit AAT'lerin işletime geçme yılları ile ilgili bilgiler Şekil 7. 4'de verilmiştir. Buna göre firmaların %95'inin atıksu arıtma ile ilgili yatırımlarını 1990-2010 yılları arasında gerçekleştirdiği görülmektedir. Bu duruma son 20 yıl içerisinde, firmalarda çevre bilincinin gelişmesi, yatırım destek ve imkanlarının artması, ulusal bazda daha sıkı deşarj kriterlerinin getirilmesi ve AB uyum sürecindeki baskıların neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.4. AAT'lerinin işletime geçme yılları

Soru 2: Yıl bazında deşarj edilen arıtılmış atıksu debisi (m^3/gün) nedir?

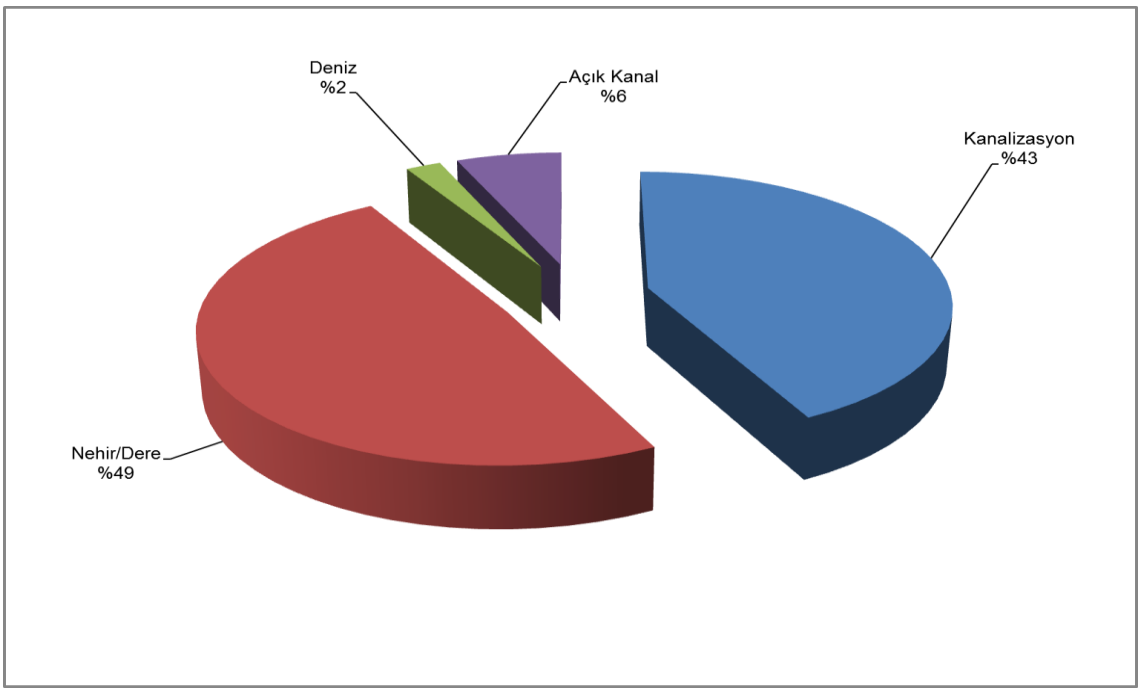
Beyan edilen yıl bazında ortalama arıtılmış atıksu debilerinin firmalara göre dağılımı Şekil 7.5'de sunulmuştur. Tekstil sektöründe faaliyet gösteren firmalara ait AAT'lerin deşarj ettikleri atıksu miktarı 300-15000 m^3/gün arasında yoğunlaşmaktadır. Çok daha yüksek deşarj debileri (15000-55000 m^3/gün ve >55000 m^3/gün) beyan eden az sayıda (%4) firmaların tümü yine tekstil sektöründe hizmet vermektedir. Tekstil sektörü dışında olan ve Şekil 7.2'de belirtilen sektörlerin (gıda, kağıt, metal ve enerji) deşarj debi aralığı ise 7-2000 m^3/gün'dür. Ankete cevap veren tesislerin %2'sini oluşturan OSB AAT'lerinde, arıtılmış atıksu debileri 2500-45000 m^3/gün aralığındadır.



Şekil 7.5. Arıtılmış atıksu debilerinin firmalara göre dağılımı

Soru 3: Arıtma tesisinden çıkan arıtılmış atıksu nereye deşarj edilmektedir?

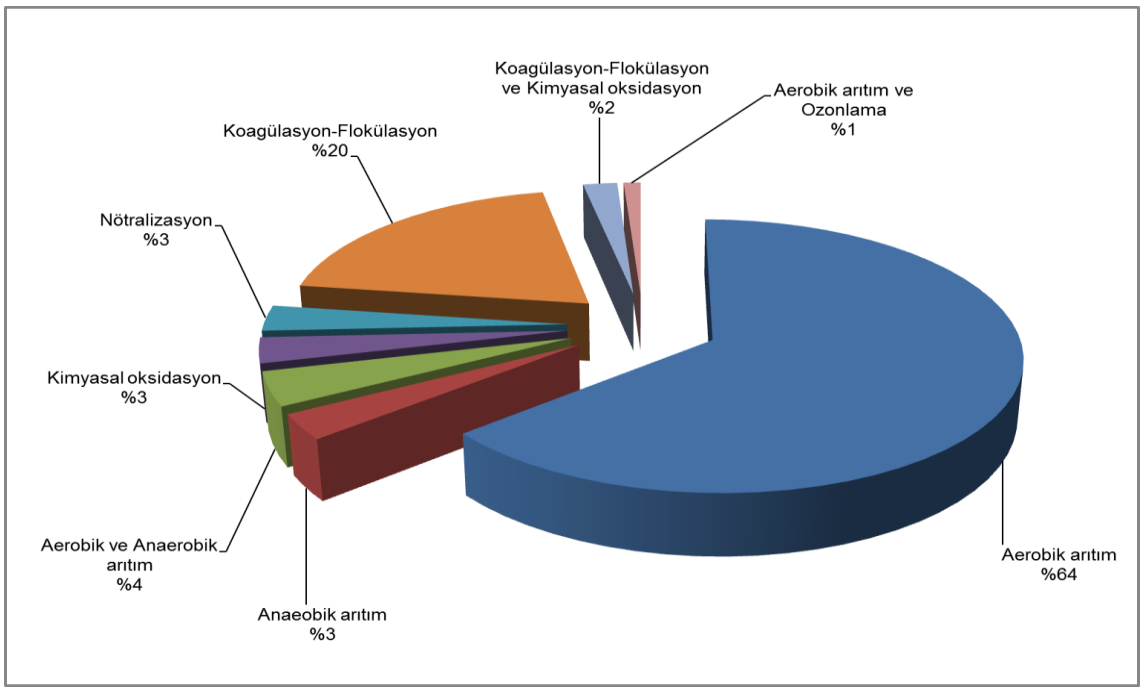
Üretim süreçlerinde oluşan atıksuları ön arıtmadan geçirerek ya da direkt olarak kanalizasyon marifetiyle OSB AAT'lerine gönderen firmaların oranı %43'tür (Şekil 7.6). Geriye kalan %57'lik kısmı oluşturan münferit AAT'lerde veya OSB AAT'lerinde arıtılan atıksuların çoğu (%96'sı), nehir/dere (%86) ya da Devlet Su İşleri (DSİ) açık kanalına (%10) deşarj edilmektedir. Deniz deşarjı gerçekleştiren %2 oranındaki firmalar ise tekstil ve enerji sektörlerinde faaliyet göstermektedir.



Şekil 7.6. Arıtılmış atıksuların deşarj edildiği lokasyonlar

<u>Soru 4: Tesiste kullanılan arıtma prosesleri nelerdir?</u>

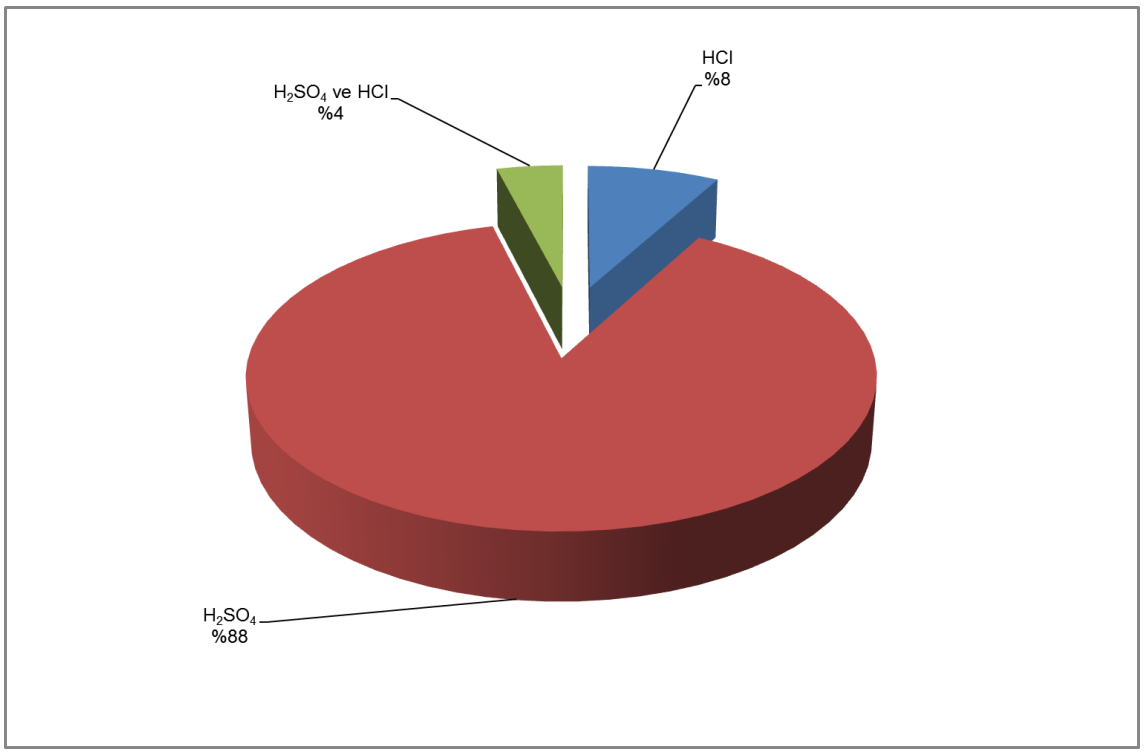
Anket kapsamında ilgili soruya verilen cevaplar değerlendirildiğinde, sadece biyolojik arıtma yapan tesislerin oranının %63 olduğu belirlenmiştir. Tesislerin %33'ü ise biyolojik ve kimyasal arıtmayı birlikte uygulamaktadır. Kalan %4'lük dilim içerisinde yer alan tesisler ise sadece kimyasal arıtma yapmaktadır. Tesislerinde biyolojik arıtma süreci barındıran tesislerin %64'ü aerobik, %3'ü anaerobik, %4'ü ise anaerobik ve aerobik arıtmanın birlikte yapıldığını beyan etmiştir. Kimyasal arıtım yapan tesislerin ise %20'si koagülasyon-flokülasyon, %2'si bu sürece ilaveten kimyasal oksidasyon, %3'ü yalnız kimyasal oksidasyon ve %3'ü ise sadece nötralizasyon süreçlerinin uygulandığını belirtmiştir. Kalan %1 tesiste ise aerobik arıtmayı müteakip ozonlama teknolojisi kullanılmaktadır (Şekil 7.7).



Şekil 7.7. AAT'lerde kullanılan arıtma süreçleri

<u>Soru 5: Eğer ham atıksularınız bazik ise pH ayarlamasında kullandığınız kimyasal nedir?</u>

Üretim sürecinde oluşan ham atıksularının bazik karakterde olduğunu rapor eden firmaların %88'i pH ayarlamasında H_2SO_4 kullanmaktadır (Şekil 7.8). Bu kimyasalın uygun maliyeti nedeniyle tesislerde yaygın olarak kullanıldığı düşünülmektedir. Kalan %8'lik kısım sadece HCl, %4'lük kısım ise her iki asidin birlikte kullanıldığını belirtmiştir. Tesislerinde anaerobik biyolojik arıtma süreci bulunan firmalardan soruya cevap verenlerin tümü, pH ayarlaması sırasında H_2SO_4 kullanmaktadır.



Şekil 7.8. pH ayarlamasında kullanılan kimyasallar

Soru 6: Atıksu arıtma tesisinden sorumlu kişinin mesleği nedir?

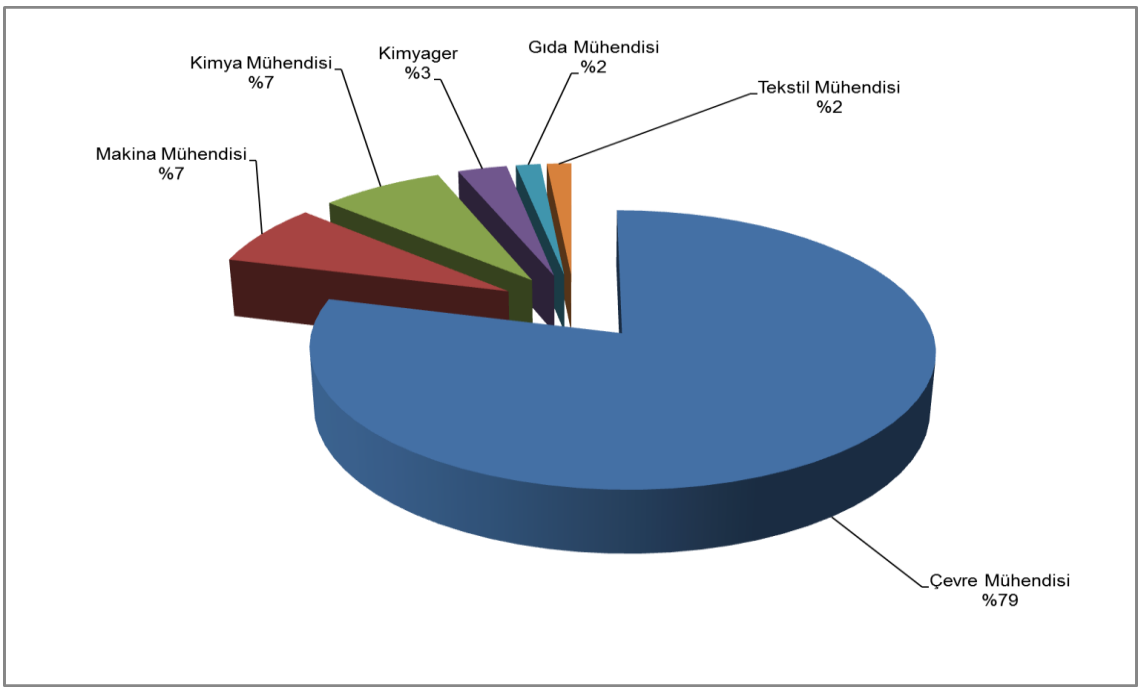
AAT'lerin işletimi ve kontrolünde çalışanların meslek dağılımları Şekil 7.9'da verilmiştir. Buna göre tesislerin %79'unu Çevre Mühendisleri işletmektedir. Bu meslek grubunu Kimya Mühendisleri (%7) ve Makina Mühendisleri (%7) takip etmektedir.

Soru 7, 8 ve 9.

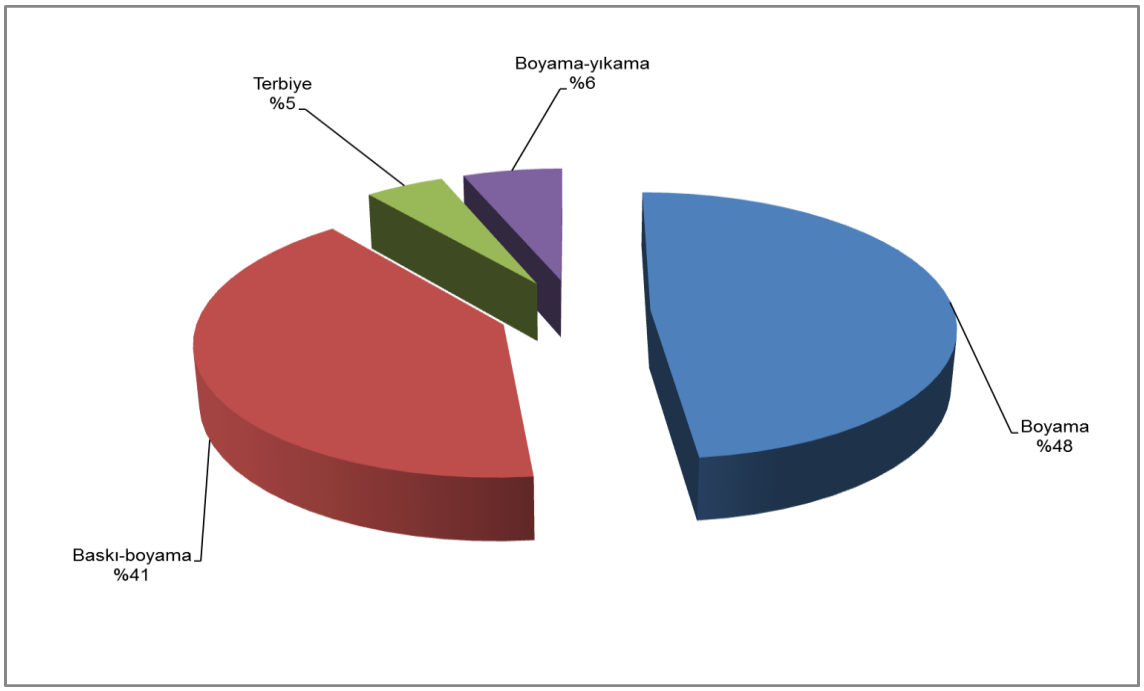
Anket dahilinde sorulan 7. 8. ve 9. nolu soruların cevapları El Kitabının EK C bölümünde (Ülkemizdeki Boyar Madde İçeren Atıksuları Arıtan Tesislerdeki İşletme Problemleri ve Çözüm Önerileri) uzman görüşleri ve tesis tecrübeleri de dahil edilerek değerlendirilmiştir.

Soru 10: Tesiste üretim aşamasında renkli atıksular üreten proseslerinizi nelerdir?/Renk veren hammaddeleri (boyar maddeler vs.) yazınız.

İlgili soruya cevap veren firmaların tümü tekstil sektöründe hizmet vermekte olup, renkli su üretim süreçlerine ait dağılım Şekil 7.10'da sunulmuştur. Firmaların %48'i boyama, %41'i baskı-boyama, %6'sı boyama-yıkama ve %5'i terbiye süreçlerinde kullanılan boyar maddelerden dolayı renkli atıksularının oluştuğunu beyan etmiştir.



Şekil 7.9. AAT işletiminden sorumlu kişilerin meslek dağılımı

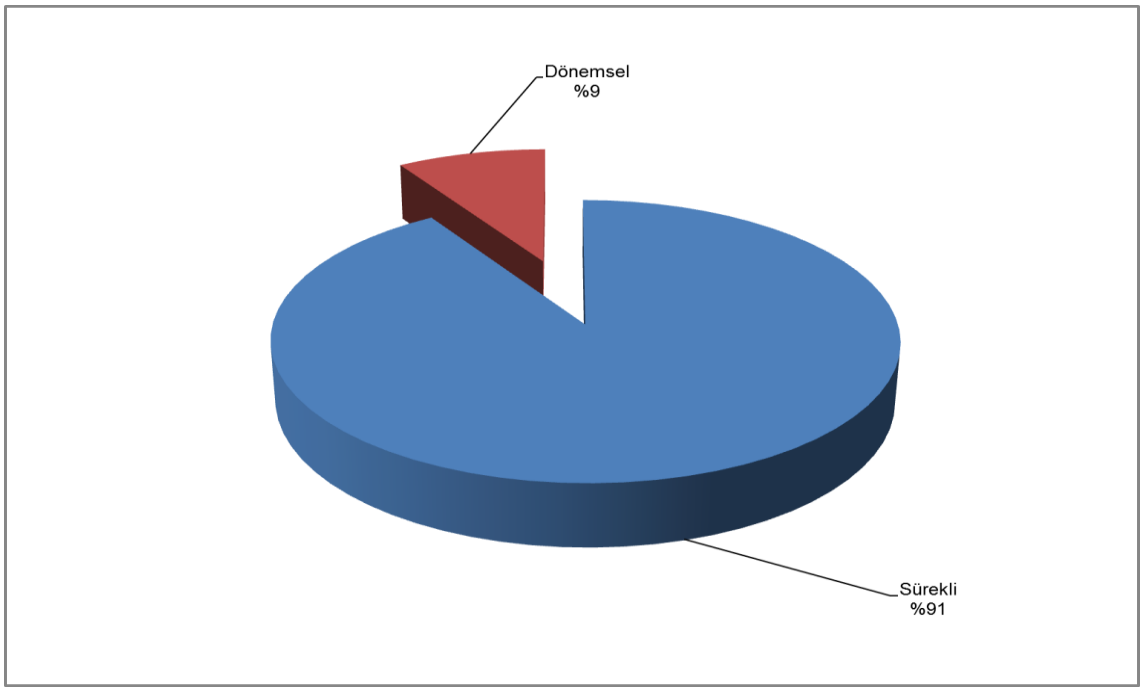


Şekil 7.10. Tekstil sektöründe renkli atıksu üreten süreçler

Sorunun devamında yer alan renk veren hammaddeler (boyar maddeler) konusunda sınırlı firma bilgi vermiştir. Dolayısıyla bu kısım 12. soruya verilen cevaplar çerçevesinde tartışılmıştır.

<u>Soru 11: Renkli atıksu üretimi süreklilik arz ediyor mu? Dönemsel/mevsimsel mi gerçekleşmektedir?</u>

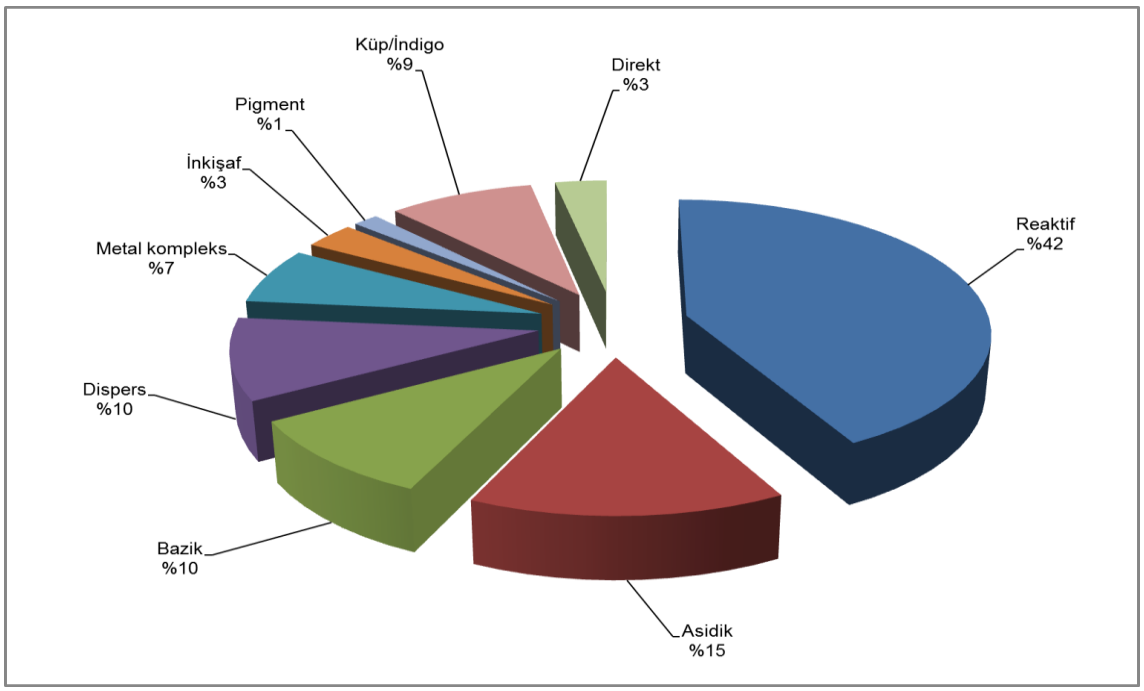
Firmaların %91'i renkli atıksu üretiminin süreklilik arz ettiğini belirtmiştir. Kalan %9'luk kısım ise dönemsel/mevsimsel bazlı üretim gerçekleştirdiklerinden dolayı üretim süreçleri sonucu oluşan renkli atıksuyun kesikli özellikte olduğunu rapor etmiştir (Şekil 7.11).



Şekil 7.11. Tekstil firmalarının renkli atıksu oluşum sıklığı

Soru 12: Boyama yapılıyorsa hangi boyar madde türü/türleri kullanılmaktadır?

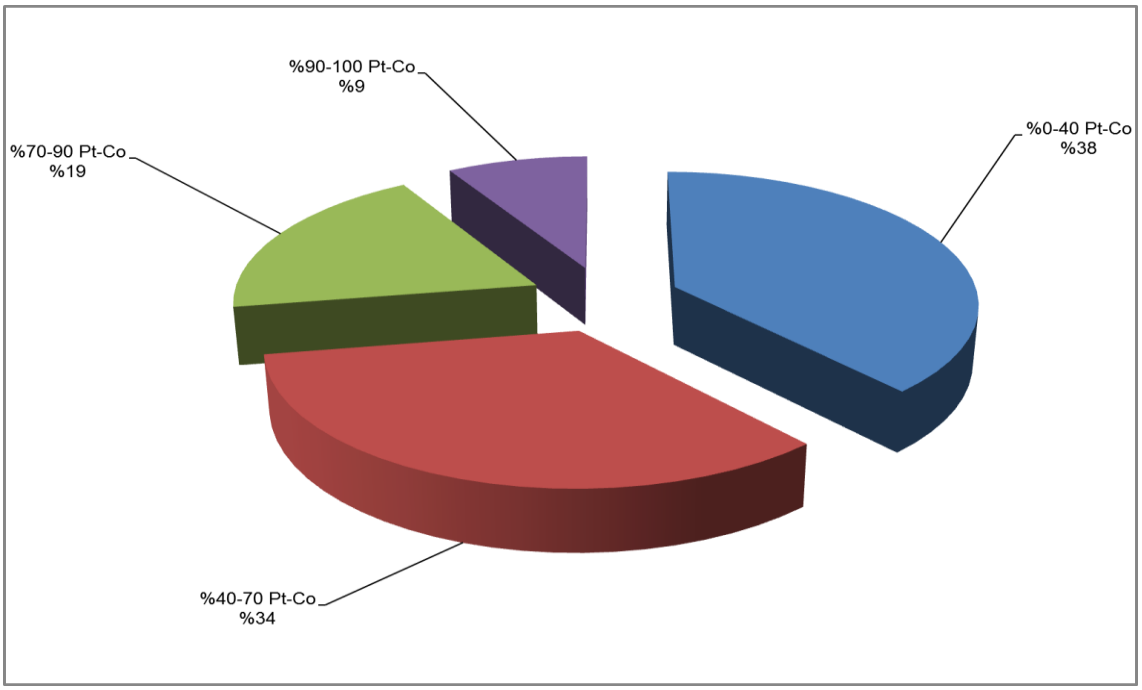
Tekstil firmaları 9 farklı boyar madde türü kullandıklarını belirtmiştir. Firmalar tek tür boyar madde kullandıkları gibi, üretim süreçlerine bağlı olarak 2-9 farklı tür de kullanabilmektedir. Dolayısıyla verilen cevaplar, soruda işaretlenen boyar maddeler üzerinden rapor edilmiştir. Buna göre soruda en çok işaretlenen boyar madde %42 oranıyla reaktif türlerdir. Bunu asidik (%15), bazik (%10) ve dispers (%10) boyar madde türleri takip etmektedir (Şekil 7.12). Ankete verilen cevaplar çerçevesinde, üretim süreçlerinde en az kullanılan boyar maddeler ise direkt (%3), inkişaf (%3) ve pigment (%1) boya türleri şeklinde beyan edilmiştir.



Şekil 7.12. Tekstil sektöründe üretim süreçlerinde kullanılan boyar madde türleri

<u>Soru 13: Arıtma tesisinizdeki mevcut arıtma süreçlerinde tipik renk giderim performansınız (Pt-Co birimine göre günlük ortalama baz alınabilir) (% olarak) hangi aralıktadır?</u>

Tesislerin Pt-Co renk birimine göre renk giderim performansları Şekil 7.13'de verilmiştir. Buna göre AAT'lerin %38'i maksimum %40 Pt-Co renk giderim verimi elde ettiklerini belirtmiştir.



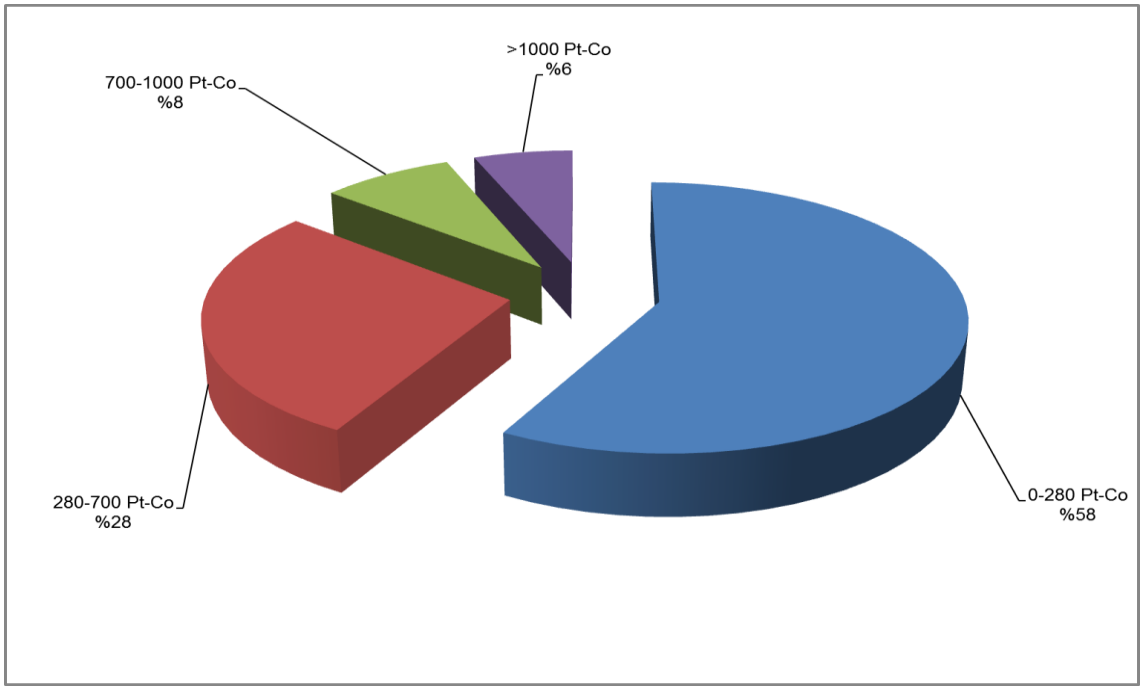
Şekil 7.13. AAT'lerdeki tipik Pt-Co renk giderim performansları

Renk giderim verimi %40-70 arasında olan tesislerin oranı %34'tür. Bu tesislerin %95'inde sadece aerobik biyolojik arıtım bulunmaktadır. Geri kalan %5'inde ise kimyasal (koagülasyon-flokülasyon) arıtım ve aerobik biyolojik arıtım birlikte uygulanmakta olup, bu tesislerin renk giderim verimleri sadece biyolojik arıtma içeren tesislere göre kısmen daha yüksektir (%65-70 Pt-Co giderimi). Renk giderim performansı %70-100 arasında olan tesislerin oranı ise sadece %28'dir. Bu tesislerin tümünde kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon ve/veya kimyasal oksidasyon) ve biyolojik arıtma (aerobik arıtım) birlikte uygulanmaktadır. %40 ve daha altında renk giderim performansında çalışan AAT'lerde ise sadece aerobik biyolojik arıtma bulunmaktadır. AAT'lerinde renk giderim performansını artırmak için laboratuar ve pilot ölçekte dekoloran kullanan firmaların %77'si, %50-80 oranında; %23'ü ise %80-90 arasında Pt-Co renk giderim verimine ulaştıklarını belirtmiştir. Dekoloran deneyen firmalar, ankete cevap verdikleri tarih itibariyle gerçek AAT'de konuyla ilgili yatırım yapmadıklarını beyan etmiştir. Dolayısıyla dekoloran kullanımı ile renk giderim performansını artırmaya yönelik çalışmaların tümünün, belirtilen tarih itibariyle deneme aşamasında olduğu anlaşılmaktadır. Ankette yer alan firma görüşlerine göre, arıtma tesisleri sorumlularının diğer alternatif yöntemler konusunda da ilave Ar-Ge çalışmaları yapma eğilimlerinin bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, dekoloran uygulamasının ankete cevap veren tesislerde yatırıma dönüşememesinin bir gerekçesi olarak gözükmektedir.

Soru 14: Arıtma tesisinizdeki mevcut arıtma süreçlerine göre tipik deşarj renk değerleri (Pt-Co birimine göre günlük ortalama) hangi aralıktadır?

Firmaların verdiği cevaplara göre, AAT'lerin %58'i, mevcut SKKY'de belirtilen 280 Pt-Co deşarj standardını sağlamaktadır (Şekil 7.14). SKKY renk deşarj standardını sağlayan tesislerin %92'si kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon ve/veya kimyasal oksidasyon) ve biyolojik arıtmayı (aerobik arıtım) birlikte uygulamaktadır. Kalan %8 AAT'de ise sadece aerobik biyolojik arıtmanın Pt-Co deşarj standardını sağlamada yeterli olduğu görülmüştür. Deşarj standardını sağlayamayan tesislerin tümünde sadece aerobik biyolojik arıtma süreci bulunmaktadır. Arıtılmış atıksuda 1000 Pt-Co üzerinde renk deşarj eden tesisler, mevcut SKKY Tablo 10.2 ve Tablo 10.5'e tabi Tekstil firmalarına ait AAT'ler olup, tüm tesislerin %6'sını oluşturmaktadır. Bu tesislerdeki renk giderim performansları %10-40 arasında değişmektedir. Ankete cevap veren firmalardaki AAT'lerde deşarj edilen en düşük renk değerleri 20-30 Pt-Co arasında olup, bu tesislerde kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon) ve biyolojik arıtma (aerobik arıtım) birlikte uygulanmaktadır. Dolayısıyla, AAT'lerde aerobik biyolojik arıtımın efektif renk giderimi için genel olarak tek başına

yeterli olmadığı, bu sürecin öncesinde ya da sonrasında kimyasal arıtma uygulayan tesislerin SKKY renk deşarj kriterini daha rahat sağladığı söylenebilir.



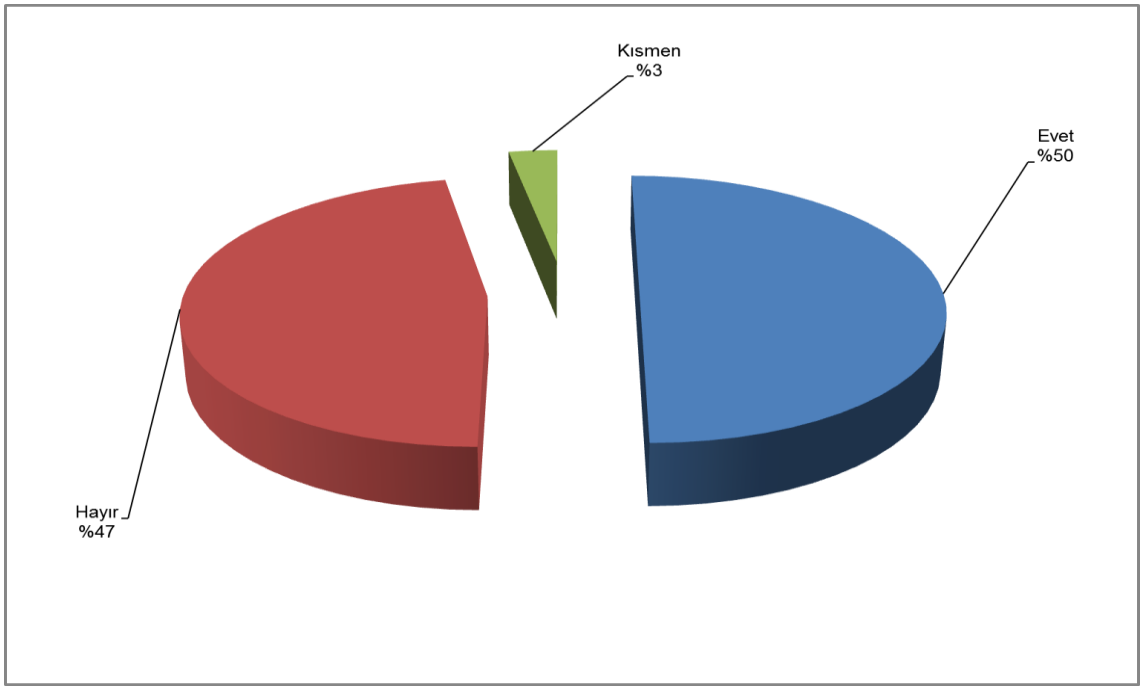
Şekil 7.14. AAT çıkışlarındaki Pt-Co renk deşarj değerleri

Bir önceki soruya (Soru 13) verilen cevaplar da birlikte değerlendirildiğinde, %70-100 renk giderim performansına sahip tesisler %28 gibi düşük bir oranda iken (Şekil 7.13), %58'i mevcut SKKY standardının altında renk değerleri elde ettiklerini belirtmiştir (Şekil 7.14). Bu duruma sebep olarak, bazı firmaların AAT'ye giriş atıksuyunda göreceli olarak düşük renk değerlerinin bulunması ve/veya AAT süreçleri ile düşük bir arıtma veriminde SKKY renk standardını sağlayabilmeleri gösterilebilir.

Soru 15: Arıtma tesisinizdeki renk giderim performansını artırmak için yatırım planlamakta mısınız?

AAT'si olan firmaların %50'si renk giderim performansını artırmak için ilave yatırım planlamaktadır (Şekil 7.15). Bu tesislerin %50'si (soruya cevap veren toplam firma içerisindeki %25'lik kısım) renk deşarj standardını sağlamasına rağmen, işletmede daha iyi arıtma performansı elde etmek adına yatırım planlamaktadır. Kalan AAT'ler ise SKKY renk standardını sağlayacak süreç/süreçler için yatırım planlamaktadır. Soruya "kısmen" cevabını veren firmaların oranı %3 olup, "hayır" cevabı veren %47 oranındaki firmanın %60'ı (soruya cevap veren toplam firma içerisindeki %28'lik kısım) mevcut SKKY renk deşarj standardını sağlamaktadır. Kalan %40

oranındaki firmalar ise yatırım planlama konusunda olumsuz cevap vermekle birlikte arıtılmış atıksularındaki renk deşarj değerlerini beyan etmemişlerdir.

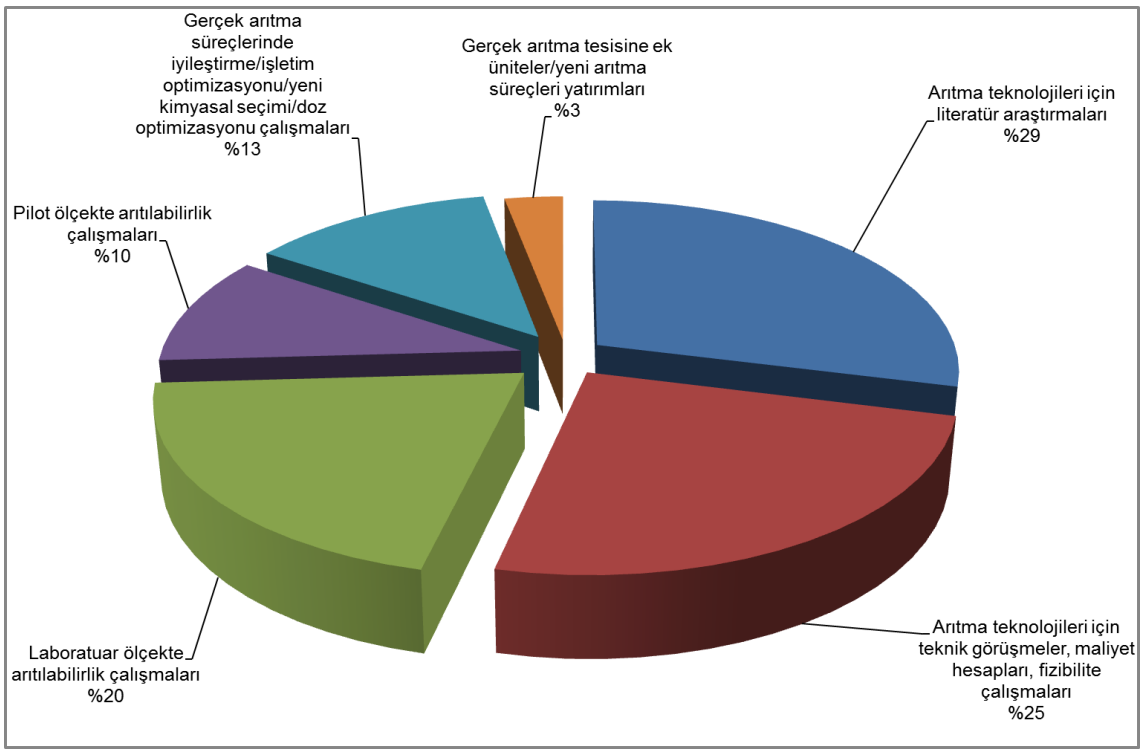


Şekil 7.15. Renk giderim performansı için firmaların yatırım öngörüleri

<u>Soru 16: Arıtma tesisinizdeki renk giderim performansını artırmak için şu ana kadar ne tür çalışmalar yaptınız? (Birden fazla işaretleyebilirsiniz)</u>

Bu soruya cevap veren firmaların %29'u arıtma teknolojileri ile ilgili literatür araştırması yaptıklarını, %25'lik kısım bu teknolojiler ile ilgili teknik görüşmeler, fizibilite ve maliyet çalışmalarında bulunduklarını, %20'lik kısım ise bu teknolojilerle ilgili laboratuar ölçekte, %10'luk kısım ise pilot ölçekte arıtılabilirlik testleri uygulandığını beyan etmiştir. Gerçek arıtma süreçlerinde iyileştirme yaptıklarını beyan eden firmaların oranı %13'tür. İlgili faaliyetlere yönelik gerçek AAT'de yatırım yaptığını beyan eden firmalar ise %3'lük kısımı oluşturmaktadır (Şekil 7.16).

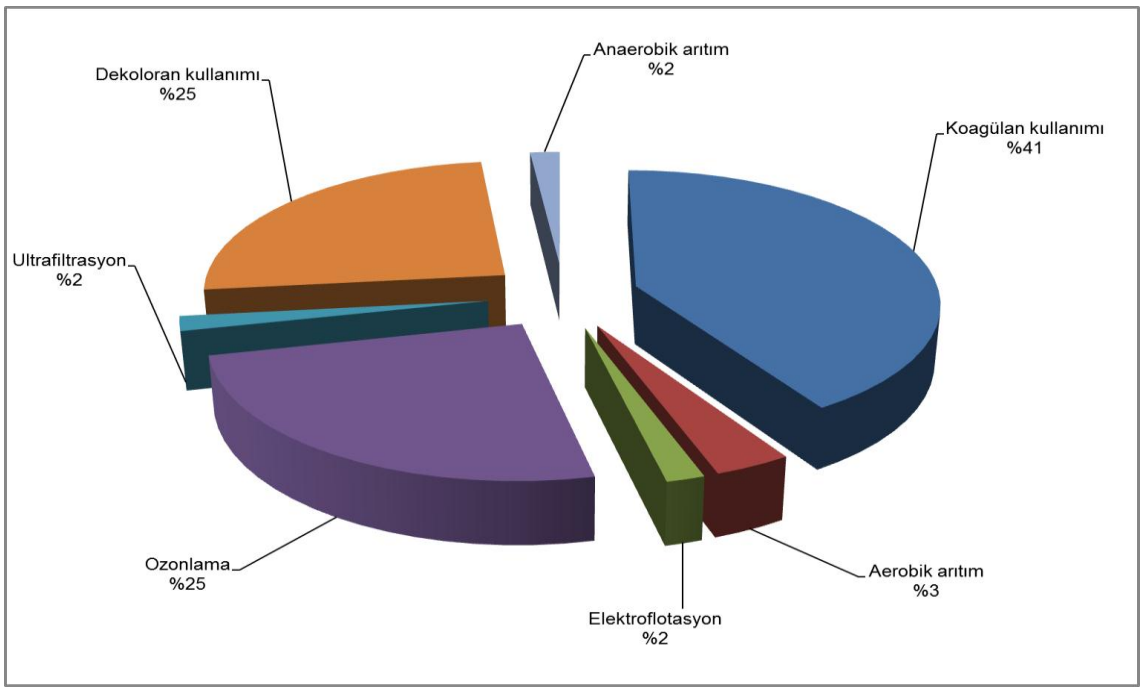
Firmaların tümü, soruda geçen çalışmaların en az ikisini yaptığını belirtmiştir. Tüm çalışmaları gerçekleştirdiğini rapor eden firmaların oranı %7'dir ve bu oran içerisindeki %28'lik kısım (tüm firmalar içerisindeki %3'lük kısım), anketin 15. sorusuna "hayır" diyerek, arıtma yatırımına ait bir planın bulunmadığını belirtmiştir. Bu firmaların 15. ve 16. sorular ile anketin diğer sorularına verdikleri cevaplar birlikte değerlendirildiğinde, daha önceden gerçekleştirdikleri çalışmalara istinaden, ufak modifikasyonlarla mevcut SKKY renk deşarj standardını sağladıkları ve ilave yatırıma bu nedenle gerek duymadıkları çıkarımı yapılabilir.



Şekil 7.16. Renk giderim performansını artırmak için yapılan çalışmalar

<u>Soru 17: Renk giderim performansını artırmak için laboratuar veya pilot ölçekte denediğiniz, arıtılabilirlik çalışması yaptığınız arıtma süreçlerinin isimlerini yazınız.</u>

Renk giderim performansını artırmaya yönelik olarak yapılan laboratuar veya pilot ölçek çalışmaların büyük çoğunluğunda (%66) kimyasal süreçler (koagülan ve dekoloran kullanımı) test edilmiştir (Şekil 7.17).

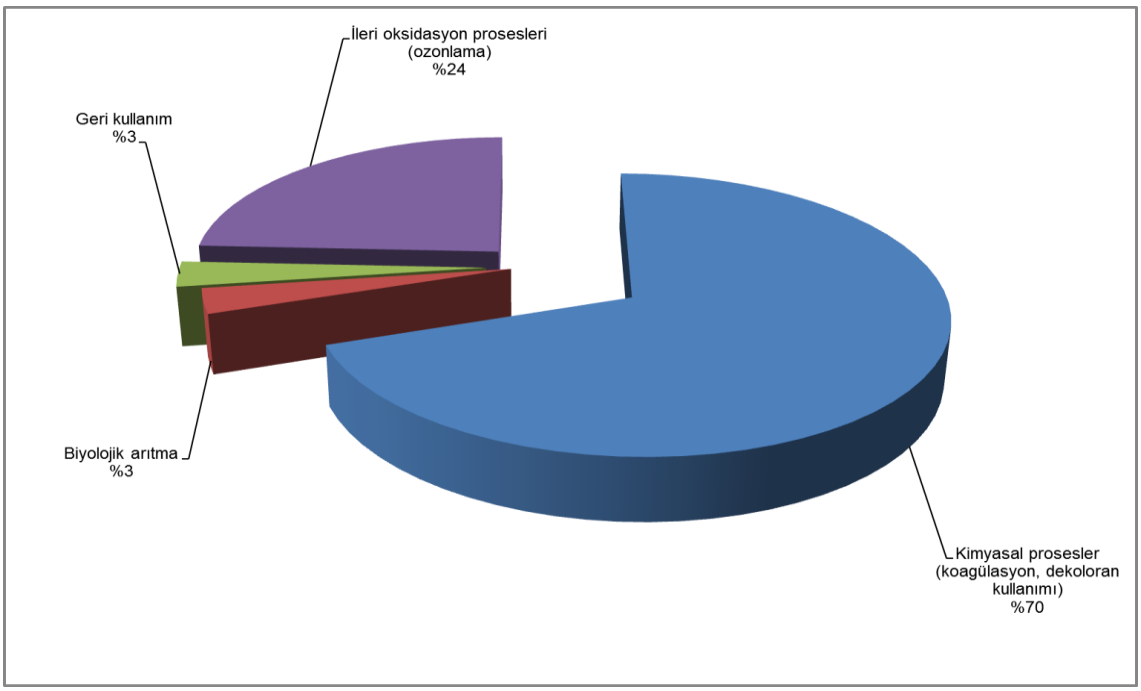


Şekil 7.17. Renk giderim performansı için yapılan laboratuar/pilot ölçek arıtma süreçleri

Firmaların %29'u konuyla ilgili ileri arıtım süreçlerinin (elektroflotasyon, ozonlama, ultrafiltrasyon membran sistemleri) test edildiğini belirtmiştir. Yalnızca %5'lik kısım biyolojik süreçlerle (aerobik ve/veya anaerobik arıtım) ilgili çalışma yapıldığını beyan etmiştir (Şekil 7.17).

Soru 18: Renk giderim performansını artırmak için gerçek arıtma tesisinde yatırım yaptığınız arıtma süreçlerinin isimlerini yazınız.

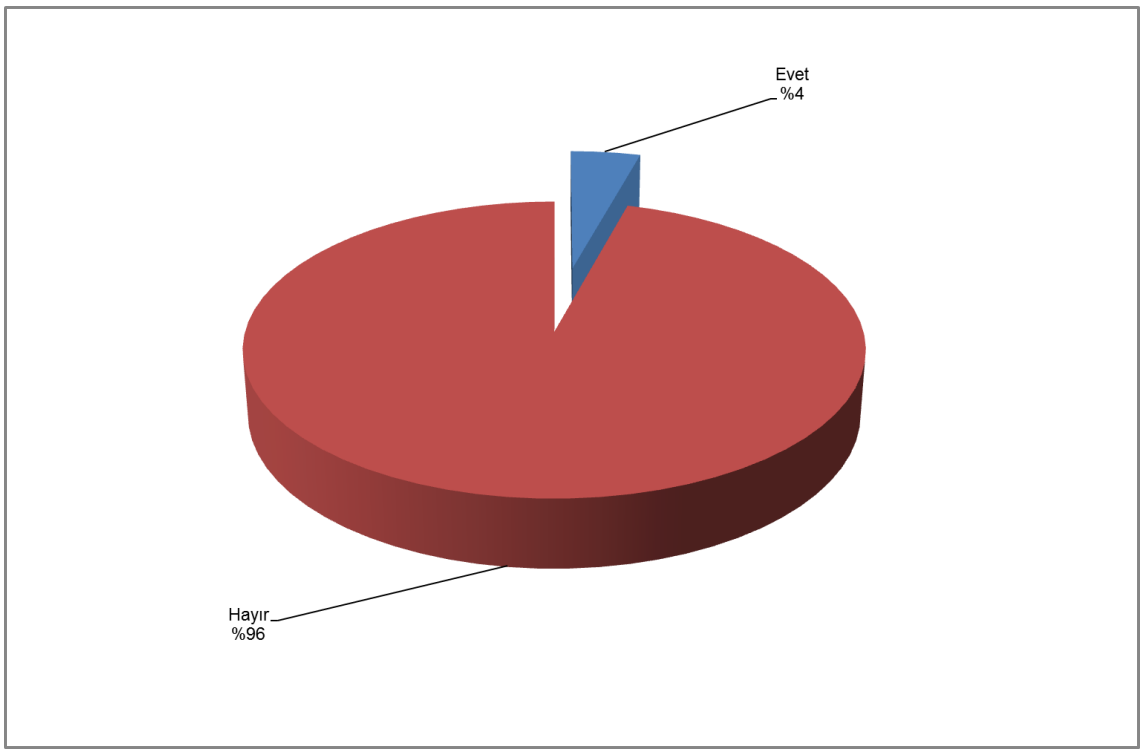
Ankette yer alan bu soruya cevap veren firmaların %70'i gerçek tesis boyutunda kimyasal süreçlerle ilgili yatırım yapıldığını belirtmiştir ve yatırımlar ağırlıklı olarak koagülasyon-flokülasyon süreçleri için gerçekleştirilmiştir. Biyolojik arıtma süreçleriyle ilgili yatırımı yapan tesis oranı %3'tür. Ayrıca tesislerin %3'ü arıtılmış atıksuyun geri kullanımı konusunda yatırım yapıldığını beyan etmiştir. Ancak ankette hangi biyolojik süreçler ve geri kullanım teknolojileri için yatırım gerçekleştiği hususu belirtilmemiştir. İleri arıtma süreçlerinden ozonlama sistemiyle ilgili yatırım yapan firmalar ise %24'lük bir paya sahiptir (Şekil 7.18). Bir önceki soruda (Soru 17) laboratuar ve/veya pilot ölçekte ozonlama çalışması yapan firmaların oranı %25'tir (Şekil 7.17). Buna göre ozonlama süreci ile arıtılabilirlik çalışması yapan firmaların tümüne yakınının, AAT'lerinde konuyla ilgili yatırım yaptığı anlaşılmaktadır.



Şekil 7.18. Renk giderim performansı için gerçek tesiste yatırımı yapılan arıtma süreçleri

<u>Soru 19: Arıtılmış atıksularınızı üretim proseslerinizde ve/veya diğer tesis uygulamaları için geri kullanıyor musunuz?</u>

Soruya cevap veren firmaların sadece %4'ü AAT'lerde arıtılan atıksuların geri kullanıldığını belirterek (Şekil 7.19), genel itibariyle arıtılmış atıksulardan sulama suyu ve soğutma suyu amaçlı yararlanıldığını belirtmiştir. Bu firmalar su geri kazanımı için kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon) ve biyolojik arıtma (aerobik arıtım) süreçleri sonrasında kum filtrasyonu, iyon değiştirme ve membran teknolojilerinden (nanofiltrasyon ve/veya ters ozmos) en az birinin kullanıldığını beyan etmiştir. Atıksuyunu geri kullanan firmaların birim toplam su maliyetleri ise 1-10 TL/m^3 arasında değişmektedir.

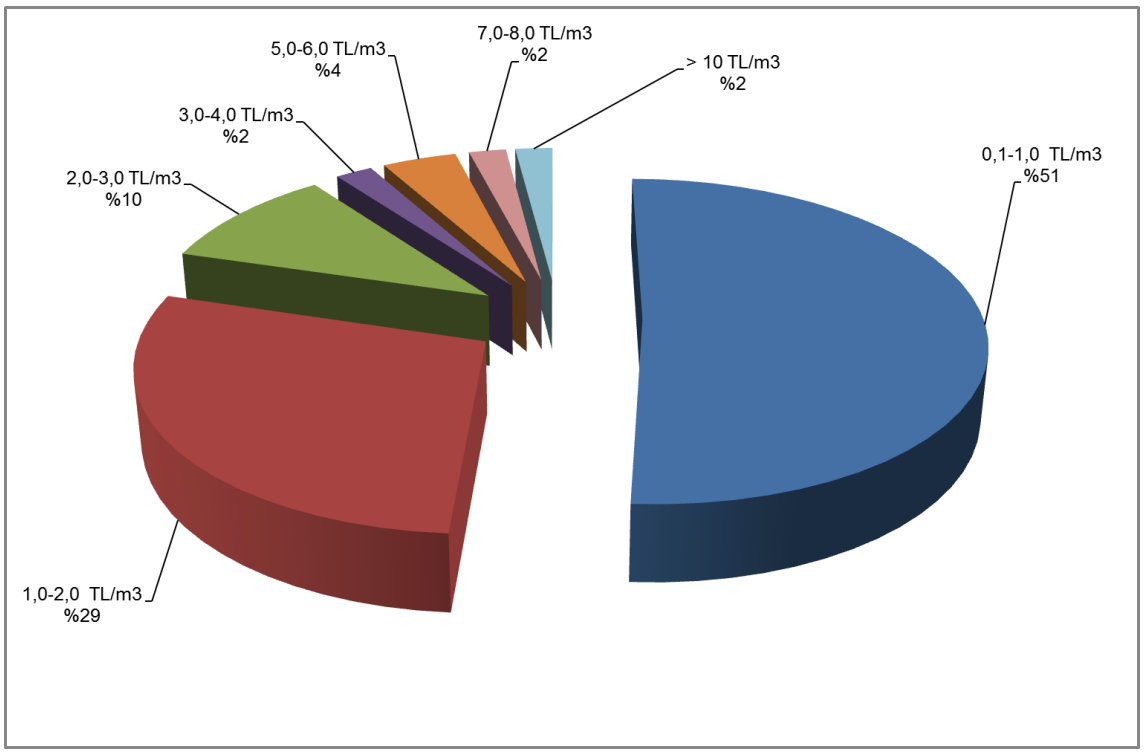


Şekil 7.19. Arıtılmış atıksuları geri kullanımı ile ilgili firmaların verdiği cevapların dağılımı

Soru 20: Ham su temini, kuyu suyu pompajı, su bedeli, üretim için proses suyu hazırlama, atıksu toplama ve arıtma, çamur maliyetleri, atıksu bedeli gibi tüm su maliyet unsurlarını dikkate alarak, tüm işletmeniz için, toplam birim su maliyetinizi yazınız (TL/m^3).

Firmaların %51'inin toplam birim su maliyeti 0,1-1 TL/m^3 arasındadır. Firmaların bazıları (%29 oranında) maliyetlerin 1-2 TL/m^3 arasında değiştiğini belirtmiştir. 2-3 TL/m^3 birim maliyete sahip firma oranı %10 olmakla birlikte 3-8 TL/m^3 arasında maliyet rapor eden firmalar %8, >10 TL/m^3 harcama belirtenler ise %2'lik kısmı oluşturmaktadır (Şekil 7.20).

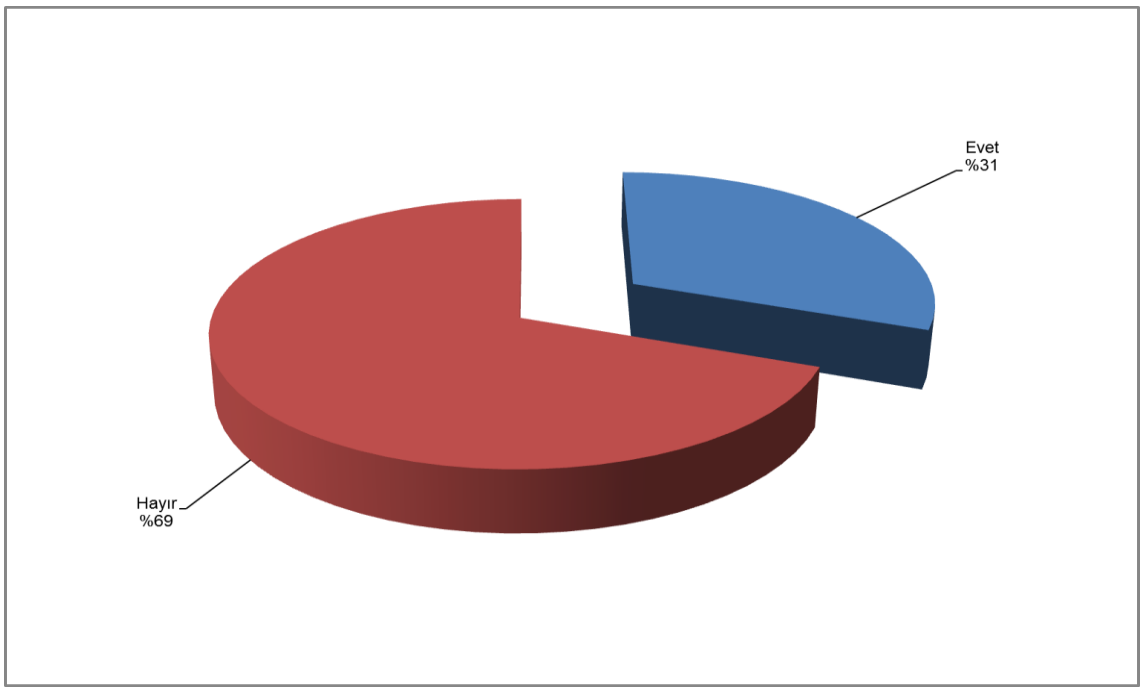
3-8 TL/m^3 arasında (toplamda %8'lik kısım) maliyete sahip firmaların çoğunun arıtma tesislerinde ozonlama yaptıkları tespit edilmiştir. Çok yüksek birim su maliyeti beyan eden ve %2'lik kısmı oluşturan firmalarda ise, maliyeti oluşturan temel unsurların atıksu arıtma ve çamur arıtımı işlemleri olduğu görülmüştür.



Şekil 7.20. Firmaların toplam birim su maliyeti dağılımı

<u>Soru 21: Toplam birim su maliyetlerinizi dikkate alarak geri kullanım yatırımları için maliyet analizi/fizibilite çalışması yaptınız mı?</u>

Firmaların %69'u bu soruya "hayır" cevabını vermiştir (Şekil 7.21). Soruya "evet" cevabı veren firmaların hangi geri kulanım teknolojileri konusunda ilgili çalışmaları yaptıklarına dair bir bilgi bulunmamaktadır. Günlük ortalama atıksu debisi en az 500 m^3/gün olan (500-15000 m^3/gün) ve 0,1-2 TL/m^3 su maliyeti beyan eden firmaların %50'sinin (soruya cevap verenlerin içerisinde toplam %40'ının) geri kullanım ile ilgili herhangi bir çalışma yapmadığı gözlenmiştir. Buna paralel olarak, yüksek su maliyeti beyan eden (3-8 TL/m^3 ve >10 TL/m^3) firmaların tümü de geri kullanım ile ilgili yatırımlar için çalışma yapmamıştır. Ülkemizde farklı bölgelere göre değişiklik göstermekle birlikte, genel olarak yer altı suyundan üretim suyu temini için firmaların katlandığı maliyetler düşüktür ve sayaçlı kontrol sistemleri henüz yaygınlaşmamıştır. Bu nedenle firmaların atıksularını arıtıp, üretim süreçlerinde geri kullanımı için motivasyonlarının olmadığı söylenebilir.



Şekil 7.21. Firmaların atıksu geri kullanımı yatırımları konusundaki yaklaşımları

Firma Görüşleri

Anket sonunda yer alan görüş kısmına toplam 12 adet firma (%11) yorumda bulunmuştur. Firmaların tümü yürürlükte olan SKKY'deki renk deşarj standardına ulaşabilmek için gerekli yatırımların (ilave arıtma üniteleri, yeni teknolojilerin uygulanması) yüksek maliyetlere neden olduğunu ve konuyla ilgili Ar-Ge çalışmalarına ihtiyaç duyulduğunu belirtmiştir. Ayrıca bazı firmalar, bünyelerinde bulunan AAT'lerin yanlış tasarım nedeniyle ilave yatırıma imkan tanımaması ve yönetmelikte tanımlanan deşarj kriterlerine uyum sağlayamaması konularında görüş bildirmiştir. Firmalar bu nedenlerle OSB ve/veya ortak AAT'lerin yaygınlaşması gerektiğini vurgulamaktadır.

3. GENEL DEĞERLENDİRME

Firmaların anket sonuçlarına verdiği cevaplar çerçevesinde yapılan özet çıkarımlar aşağıda sunulmuştur:

- Firmaların %57'sinin münferit AAT'si bulunmaktadır. Geriye kalan %43'lük kısım ise atıksularını OSB bünyesinde bulunan merkezi AAT'lerine iletmektedir. Firma görüşleri doğrultusunda merkezi arıtma sistemlerine geçilmesinin, atıksu arıtma maliyetlerini minimize edeceği öngörülmektedir.
- AAT'si olan firmaların %95'i, atıksu arıtma ile ilgili yatırımlarını 1990-2010 yılları arasında gerçekleştirmiştir. Bu duruma son 20 yıl içerisinde, firmalarda gelişen çevre bilinci, yatırım

destek ve imkanlarının artması, ulusal bazda daha sıkı deşarj kriterlerinin getirilmesi ve AB uyum sürecindeki baskıların neden olduğu düşünülmektedir.

- Tekstil sektöründe faaliyet gösteren firmalara ait AAT'lerin deşarj ettikleri atıksu miktarı 300-15000 m^3/gün arasında yoğunlaşmaktadır. Ankete cevap veren gıda, kağıt, metal ve enerji sektörlerine ait firmaların atıksu debileri ise 7-2000 m^3/gün arasında değişim göstermektedir. OSB AAT'lerinde, arıtılmış atıksu debileri 2500-45000 m^3/gün aralığındadır.
- AAT'lerinde sadece biyolojik arıtma yapan firmaların oranı %63'tür. Tesislerin %33'ü ise biyolojik ve kimyasal arıtmayı birlikte uygulamakta olup, kalan %4'lük dilim içerisinde yer alan tesisler ise sadece kimyasal arıtma yapmaktadır.
- Üretim sürecinde oluşan ham atıksularının bazik karakterde olduğunu rapor eden firmaların %88'i pH ayarlamasında H_2SO_4 kullanmaktadır. Kalan %8'lik kısım sadece HCl, %4'lük kısım ise her iki asidin birlikte kullanıldığını belirtmiştir. Tesislerinde anaerobik biyolojik arıtma süreci bulunan firmalardan soruya cevap verenlerin tümü, pH ayarlaması sırasında H_2SO_4 kullanmaktadır.
- AAT'lerin %79'unu Çevre Mühendisleri işletmektedir. Bu meslek grubunu Kimya Mühendisleri (%7) ve Makina Mühendisleri (%7) takip etmektedir. Diğer meslek grupları da aslında, başka işlerden sorumlu kişilerdir, Çevre Mühendisi bulunmadığı için AAT'lerden sorumlu olarak gösterilmektedir.
- Ülkemizde Renkli atıksuların çoğu tekstil endüstrisi üretimlerinden kaynaklanmaktadır. Anket bazında verilen cevaplar doğrultusunda, bu üretimlerde boyar maddelerin en çok yer aldığı süreçler boyama (%48), baskı-boyama (%41), boyama-yıkama (%6) ve terbiyedir (%5). İlgili süreçlere ait teknolojilerde ve tesis içi su kullanımında yapılacak düşük maliyetli düzenlemeler bile AAT yükünü ve deşarj renk değerini oldukça azaltabilir. Firmaların AAT'lerinde gerçekleştirecekleri ufak modifikasyonlar da mevcut SKKY renk deşarj standardına ulaşmalarını kolaylaştıracaktır.
- Firmaların %91'i renkli atıksu üretiminin süreklilik arz ettiğini, kalan %9'luk kısım ise dönemsel/mevsimsel bazlı üretime bağlı olarak oluşan renkli atıksuyun kesikli özellikte olduğunu rapor etmiştir.
- Tekstil firmalarının üretim süreçlerinde %42 oranında reaktif, %15 oranında asidik, %10 oranında bazik ve %10 oranında dispers tür boyar maddeler kullanılmaktadır. Üretim süreçlerinde direkt (%3), inkişaf (%3) ve pigment (%1) boyar maddeler ise en az miktarda kullanılmaktadır. Bu veriler, anket kapsamında firmaların kullandıklarını beyan ettikleri boyar madde türlerine ait olup, boyar maddelerin tüketim (miktar/tonaj) bilgilerini içermemektedir.

- Renk giderim performansı %70-100 arasında olan tesislerin oranı %28'dir. Bu tesislerin tümünde kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon ve/veya kimyasal oksidasyon) ve biyolojik arıtma (aerobik arıtım) birlikte uygulanmaktadır. Renk giderim verimi %40-70 arasında olan tesislerin oranı %34'tür. Bu tesislerin %95'inde sadece aerobik biyolojik arıtım bulunmaktadır. Geri kalan %5'inde ise kimyasal (koagülasyon-flokülasyon) arıtım ve aerobik biyolojik arıtım birlikte uygulanmakta olup, bu tesislerin renk giderim verimleri sadece biyolojik arıtma içeren tesislere göre kısmen daha yüksektir (%65-70 Pt-Co giderimi). AAT'lerin %38'i maksimum %40 Pt-Co renk giderim verimi elde edildiğini belirtmiştir. %40 ve daha altında renk giderim performansında çalışan AAT'lerde sadece aerobik biyolojik arıtma bulunmaktadır.
- AAT'lerin %58'i, mevcut SKKY'de belirtilen 280 Pt-Co deşarj standardını sağlamaktadır. SKKY renk deşarj standardını sağlayan tesislerin %92'si kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon ve/veya kimyasal oksidasyon) ve biyolojik arıtmayı (aerobik arıtım) birlikte uygulamaktadır. Kalan %8 AAT'de ise sadece aerobik biyolojik arıtmanın Pt-Co deşarj standardını sağlamada yeterli olduğu görülmüştür. Buna göre AAT'lerde aerobik biyolojik arıtımın efektif renk giderimi için genel olarak tek başına yeterli olmadığı, bu sürecin öncesinde ya da sonrasında kimyasal arıtma uygulayan tesislerin SKKY renk deşarj kriterini daha rahat sağladığı söylenebilir. Anaerobik biyolojik arıtma süreci içeren ve anket içerisinde toplamda %7'lik kısmı oluşturan arıtma tesisleri, deşarj Pt-Co renk değeri belirtmemiştir. Bu nedenle anket kapsamında işletimde olduğu beyan edilen anaerobik süreçlerin renk giderim performansı konusunda değerlendirme yapılamamıştır.
- Üretim süreçlerinde oluşan atıksuları ön arıtmadan geçirerek ya da direkt olarak kanalizasyon marifetiyle OSB AAT'lerine gönderen firmaların oranı %43'tür. Geriye kalan %57'lik kısmı oluşturan AAT'ye sahip firmalar ve OSB'lerin %86'sı ise arıtılmış atıksularını nehir/dere ortamına vermektedir. Bu tesislerin yarısına yakınının (%45) mevcut deşarj renk standardını (280 Pt-Co) sağlayamadığı dikkate alınacak olursa, alıcı ortam bazlı renk standart değerleriyle ilgili çalışmaların hızlandırılması gerektiği düşünülmektedir.
- AAT'lerinde renk giderim performansını artırmak için laboratuar ve pilot ölçekte dekoloran test eden firmaların %77'si, %50-80 oranında; %23'ü ise %80-90 arasında Pt-Co renk giderim verimine ulaşıldığını belirtmiştir. Ancak bu çalışmaların ankete cevap verilen tarih itibariyle deneme aşamasında olduğu anlaşılmaktadır. "Boyar Madde İçeren Atıksular için Deşarj Renk Standardının Belirlenmesi ve Arıtım Teknolojilerinin Araştırılması" projesinde 3 farklı pilot bölgede seçilen arıtma tesislerinin deşarjlarında renk değerlerini izleme çalışmaları boyunca (15 farklı tesiste 28 haftalık izleme) elde edilen tecrübeler kapsamında, tekstil ve kağıt

endüstrilerine ait bazı AAT'lerin biyolojik arıtma (havalandırma havuzu) çıkışında (son çökeltim havuzu girişinde) dekoloran kullandıkları görülmüştür. Dekoloran kimyasallarının direkt olarak arıtılmamış (ham) atıksuya dozlanması işlemine, çalışmalar boyunca rastlanmamıştır. Biyolojik arıtma çıkışında dekoloran kullanan bu tesislerin renk giderim performanslarının %85-95 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu olumlu etkisi yanında koagülan ve dekoloran bazlı kimyasal arıtma süreçlerinin, AAT'de ilave çamur oluşturması sonucu maliyeti artırması ve bazı işletme sorunlarına neden olması ihtimali göz ardı edilmemelidir. Ülkemizde AAT'lerde oluşan çamurların yönetimi konusunda halihazırda bir çok problem bulunmaktadır. Bu nedenle rastgele koagülan ve dekoloran kullanımı yerine, ön çalışmalar yapılarak (uygun kimyasal seçimi, laboratuar/pilot ölçek arıtılabilirlik testleri, maliyet ve fizibilite analizleri) bu kimyasalların AAT'lerde kullanılması büyük önem arz etmektedir.

- AAT'si olan firmaların %50'si renk giderim performansını artırmak için ilave yatırım planlamaktadır. Planlama öngörmeyen firmaların yarısından çoğu (%60'ı) mevcut SKKY Tablo 10.3'e göre renk deşarj standardını sağlamaktadır. Kalan %40 oranındaki firmalar ise yatırım planlama konusunda olumsuz cevap vermekle birlikte arıtılmış atıksularındaki renk deşarj değerlerini beyan etmemişlerdir.
- AAT'ler renk giderim performansını artırmak için bazı faaliyetlerde bulunmuştur. Tesislerin %29'u arıtma teknolojileri ile ilgili literatür araştırması yaptıklarını, %25'lik kısım bu teknolojiler ile ilgili teknik görüşmeler, fizibilite ve maliyet çalışmalarında bulunduklarını, %20'lik kısım ise bu teknolojilerle ilgili laboratuar ölçekte, %10'luk kısım ise pilot ölçekte arıtılabilirlik testleri uygulandığını beyan etmiştir. Gerçek arıtma süreçlerinde iyileştirme yaptıklarını beyan eden firmaların oranı %13'tür. İlgili faaliyetlere yönelik gerçek AAT'de yatırım yaptığını beyan eden firmalar ise %3'lük kısmı oluşturmaktadır. AAT işleten firmaların tümü renk giderim performansını artırmak için bu çalışmalardan en az ikisini yaptığını belirtmiştir. Tüm çalışmaları gerçekleştirdiğini rapor eden firmaların oranı %7'dir.
- Renk giderim performansını artırmaya yönelik olarak yapılan laboratuar veya pilot ölçek çalışmaların büyük çoğunluğunda (%66) kimyasal süreçler (koagülan ve dekoloran kullanımı) test edilmiştir. Firmaların %29'u konuyla ilgili ileri arıtım süreçlerinin (elektroflotasyon, ozonlama, ultrafiltrasyon membran sistemleri) test edildiğini belirtmiştir. Yalnızca %5'lik kısım biyolojik süreçlerle (aerobik ve/veya anaerobik arıtım) ilgili çalışma yapıldığını beyan etmiştir.

- Firmaların %70'i gerçek tesis boyutunda kimyasal süreçlerle ilgili yatırım yapıldığını belirtmiştir ve yatırımlar ağırlıklı olarak kogülasyon-flokülasyon süreçleri için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ozonlama süreci ile arıtılabilirlik çalışması yapan firmaların tümüne yakınının, AAT'lerinde konuyla ilgili yatırım yaptığı anlaşılmaktadır.
- Firmaların %96'sı AAT'lerinde arıttıkları atıksuları deşarj etmekte ve geri kullanmamaktadır. Atıksu geri kullanımı konusunda maliyet analizi/fizibilite çalışması yapmadığını belirten firmaların oranı da %69'dur. Sadece %4 oranındaki firma, arıtılan atıksuların geri kullanıldığını belirterek, genel itibariyle arıtılmış atıksulardan sulama suyu ve soğutma suyu amaçlı yararlanıldığını vurgulamıştır. Bu firmalar su geri kazanımı için kimyasal ve biyolojik arıtma süreçleri sonrasında kum filtrasyonu, iyon değiştirme ve membran teknolojilerinden (nanofiltrasyon ve/veya ters ozmos) en az birinin kullanıldığını beyan etmiştir. Atıksuyunu geri kullanan firmaların birim toplam su maliyetleri ise geniş aralıkta olup 1-10 TL/m^3 arasında değişmektedir. Yüksek debilerde atıksu beyan eden ve su geri kullanımı yapmayan düşük toplam birim su maliyetine sahip firmaların çoğunun, yeraltı suyundan oldukça düşük maliyetlerle yararlandıkları düşünülmektedir. İlgili kurumların yeraltı suyu çekimini kontrol altına alması, firmalara büyük yük getirmeyen fiyatlamalar yaparak, su kaynaklarının korunması ve etkili kullanımını destekleyen adımlar atması gerektiği düşünülmektedir.
- Firmaların %80'inin toplam birim su maliyeti 0,1-2 TL/m^3 arasındadır. 3-8 TL/m^3 arasında (toplamda %8'lik kısım) maliyete sahip firmaların çoğunun arıtma tesislerinde ozonlama yaptıkları tespit edilmiştir. Çok yüksek birim su maliyeti beyan eden ve %2'lik kısmı oluşturan firmalarda ise, maliyeti oluşturan temel unsurların atıksu arıtma ve çamur arıtımı işlemleri olduğu görülmüştür.
- Firmaların genel talebi, arıtılabilirlik ve yeni arıtma teknolojileri tesis etme konusunda Ar-Ge çalışmalarına hız verilmesidir. Ancak bu talebin pratikte daha etkin olarak hayata geçebilmesi için üniversite-sanayi işbirliğini somut kılan adımların atılması gereklidir.