İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN OZONLAMA İLE TOKSİSİTE GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Volkan ENÇ
(501001936)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Yard.Doç.Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri : Yard.Doç.Dr. İdil ARSLAN ALATON (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Oya OKAY (İ.T.Ü.)

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında gerçekleştirilen bu yüksek lisans çalışmasında, ozonlamanın toksisite giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Bu çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Yard. Doç Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO'ya, Araş. Gör. Hüseyin SELÇUK'a ve değerli arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince maddi ve manevi desteğini arkamda hissettiğim aileme de minnet ve şükranlarımı sunarım.

MAYIS 2003 **VOLKAN ENÇ**

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ **v**
ŞEKİL LİSTESİ **vi**
ÖZET **vii**
SUMMARY **viii**

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

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ **3**
2.1. Endüstrinin Tanımı **3**
2.2. Tekstil Endüstrisinde Üretim **3**
2.2.1. Hammaddeler 3
2.2.2. Üretim Proses ve İşlemleri 4
2.3. Altkategorilerin Belirlenmesi **6**
2.3.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Altkategorizasyon 6
2.4. Su Kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Karakterizasyonu **9**
2.4.1. Su Kullanımı 9
2.4.2. Atıksu Kaynakları 10
2.4.3. Kirletici Parametreler 11
2.4.4. Atıksu Karakterizasyou 13
2.5. Endüstride Kullanılan Boyalar **14**
2.5.1. Reaktif Boyarmaddeler 14
2.5.2. Dispers Boyarmaddeler 15
2.5.3. Azoik Boyarmaddeler 15
2.6. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtımı **16**
2.6.1. Ozonlama 17
2.6.2. Kimyasal Çöktürme ve Yumaklaştırma 21
2.6.2.1. Alüminyum Sülfat Çöktürmesi 21

3. TOKSİSİTE İZLEME VE GİDERME YAKLAŞIMI **23**
3.1. Toksisite İzleme Yaklaşımı **23**
3.2. Toksisite Giderme Yaklaşımı **27**

4. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI **29**
4.1. Giriş **29**
4.2. Materyal ve Metotlar **29**

4.2.1. Ozonlama 29
4.2.1.1 Ozonla Oksidasyon Deney Düzeneği 29
4.2.1.2. Ozon Ölçümü 32
4.2.2. Kimyasal Çöktürme 32
4.2.3. Toksisite Ölçümü 32
4.2.4. Renk Ölçümü 33
4.2.5. Analitik Ölçümler 33

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR 34
5.1. Endüstrinin Tanımı 34
5.1.1. Üretim Prosesi 34
5.1.2. Endüstrinin Konvansiyonel Atıksu Karakterizasyonu 37
5.2. Toksisite Giderme Yaklaşımları 38
5.2.1. Numune 1'e Uygulanan İşlemler 38
5.2.1.1. Numune 1'e Uygulanan Ozonlama Sonuçları 38
5.2.1.2. Numune 1'e Uygulanan Hidrojen Peroksit İlaveli Ozonlama Sonuçları 43
5.2.1.3. Numune 1'e Uygulanan Farklı pH Değerlerinde Ozonlama Sonuçları 43
5.2.2. Numune 2'ye Uygulanan İşlemler 44
5.2.2.1. Numune 2'ye Uygulanan Ozonlama Sonuçları 44
5.2.2.2. Numune 2'ye Uygulanan Alumla Koagülasyon Sonuçları 49
5.2.2.3. Numune 2'ye Uygulanan Ozonlama Sonrası Alumla Koagülasyon Sonuçları 51
5.2.3. Numune 3'e Uygulanan İşlemler 52
5.2.3.1. Numune 3'e Uygulanan Ozonlama Sonuçları 52
5.2.3.2. Numune 3'e Uygulanan Alumla Koagülasyon Sonuçları 55
5.2.4. Amonyak ve Hidrojen Peroksit Toksisite Sonuçları 58
5.3. Deneysel Verilerin Yorumlanması 60

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 63

KAYNAKLAR 66

ÖZGEÇMİŞ 72

TABLO LİSTESİ

No		Sayfa
Tablo 2.4.2.1	Tekstil endüstrisi altkategorilerinde atıksu kaynakları	10
Tablo 2.4.3.1	Su kirliliği yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atıksularının alıcı ortam deşarj standartları	12
Tablo 2.4.4.1	Türkiye'ye ilişkin tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu	13
Tablo 2.6.1.1	Literatürde bulunan ozon uygulamalarından örnekler	20
Tablo 4.2.1.1	Ozonatörün özellikleri	31
Tablo 5.1.2.1	Tekstil endüstrisinde konvansiyonel atıksu karakterizasyonu	37
Tablo 5.2.1.1	Numune 1 için ozonlama + (600mg/l) H_2O_2 uygulama sonuçları	43
Tablo 5.2.1.2	Numune 1 için pH'in ozonlama, toksisite, renk ve KOİ giderimine etkisi	44
Tablo 5.2.2.1	Numune 2'ye alumla koagülasyon sonrası KOİ, toksisite, absorbans ve renk değişimleri	51
Tablo 5.2.2.2	Numune 2 için 10 dak. ozonlama sonrası alum uygulama sonuçları	52
Tablo 5.2.3.1	Numune 3 için alumla koagülasyon sonrası KOİ, toksisite, absorbans ve renk değişimleri	58
Tablo 5.2.4.1	Amonyak toksisite sonuçları	59
Tablo 5.2.4.2	Hidrojen peroksit toksisite sonuçları	59
Tablo 5.3.1	Numune 1,2,3 için optimum ozonlama giderim koşulları	60
Tablo 5.3.2	Numune 2,3 için optimum alumla koagülasyon giderim koşulları	61

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 3.2.1	**:** Faz I toksisite karakterizasyon aşaması	27
Şekil 3.2.2	**:** Faz II toksisite azaltma aşaması	28
Şekil 4.2.1.2	**:** Ozon ile deneysel çalışma düzeneği	31
Şekil 5.1.1.1	**:** Pamuklu kumaş üretimi akım şeması	35
Şekil 5.1.1.2	**:** Sentetik kumaş üretimi akım şeması	36
Şekil 5.2.1.1	**:** Numune 1 için tüketilen ozon miktarının zamana göre değişimi	38
Şekil 5.2.1.2	**:** Numune 1 için ozon tüketim hızının zamana göre değişimi	39
Şekil 5.2.1.3	**:** Numune 1 için absorbansın tüketilen ozon miktarı ile değişimi	39
Şekil 5.2.1.4	**:** Numune 1 için renk gideriminin zamana göre değişimi	40
Şekil 5.2.1.5	**:** Numune 1 için KOİ gideriminin zamana göre değişimi	41
Şekil 5.2.1.6	**:** Numune 1 için toksisite giderimi tüketilen ozon miktarı ilişkisi	42
Şekil 5.2.1.7	**:** Numune 1 için toksisite-KOİ-renk giderimi karşılaştırması	42
Şekil 5.2.2.1	**:** Numune 2 için tüketilen ozon miktarının zamana göre değişimi	45
Şekil 5.2.2.2	**:** Numune 2 için absorbansın tüketilen ozon miktarı ile değişimi	45
Şekil 5.2.2.3	**:** Numune 2 için renk gideriminin zamana göre değişimi	46
Şekil 5.2.2.4	**:** Numune 2 için KOİ'nin zamana göre değişimi	46
Şekil 5.2.2.5	**:** Numune 2 için %50 seyreltide yapılan toksisitenin zamana göre değişimi	47
Şekil 5.2.2.6	**:** Numune 2 için %75 seyreltide yapılan toksisitenin zamana göre değişimi	48
Şekil 5.2.2.7	**:** Numune 2 için toksisite-KOİ-renk giderimi karşılaştırması	48
Şekil 5.2.2.8	**:** Numune 2 için absorbansın alum konsantrasyonuyla değişimi	49
Şekil 5.2.2.9	**:** Numune 2 için KOİ'nin alum konsantrasyonuyla değişimi	50
Şekil 5.2.2.10	**:** Numune 2 için toksisitenin alum konsantrasyonuyla değişimi	50
Şekil 5.2.3.1	**:** Numune 3 için tüketilen ozon miktarının zamana göre değişimi	53
Şekil 5.2.3.2	**:** Numune 3 için absorbansın tüketilen ozon miktarı ile değişimi	53
Şekil 5.2.3.3	**:** Numune 3 için rengin zamana göre değişimi	54
Şekil 5.2.3.4	**:** Numune 3 için toksisite-KOİ giderimi ilişkisi	55
Şekil 5.2.3.5	**:** Numune 3 için KOİ'nin alum konsantrasyonuyla değişimi	56
Şekil 5.2.3.6	**:** Numune 3 için absorbansın alum konsantrasyonuyla değişimi	56
Şekil 5.2.3.7	**:** Numune 3 için toksisitenin alum konsantrasyonuyla değişimi	57

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN OZONLAMA İLE TOKSİSİTE GİDERİLMESİ

ÖZET

Tekstil endüstrisi ülkemiz ekonomisinde önemli bir yer tutmakla birlikte büyük su kullanımları, atıksularının proseste kullanılan çok değişik yapıdaki boyalar, yüzey aktif ve tekstil yardımcı maddelere bağlı yüksek organik madde içeriği ile renk problemlerine bağlı olarak atıksularının arıtılmalarında önemli kirletici grubunu oluşturmaktadır. Özellikle konvansiyonel biyolojik sistemlerde arıtılmaları pek mümkün olmayan azo boyaların alıcı ortamda oluşturdukları toksisite riski ile kirleticiler yönünden öncelikli endüstri grubunu oluşturur.

Bu çalışmada reaktif ve dispers boya kullanılan bir endüstrinin boyama çıkışı dengeleme havuzundan 3 farklı zamanda alınan giriş ham atıksuyu üzerinde *Daphnia magna* ile toksisite izlenmiş ve ham atıksuda belirlenen toksisitenin giderilmesinde ozonlama ve kimyasal çöktürmenin etkisi incelenmiştir.

Yapılan çalışmanın sonunda tekstil endüstrisi atıksularının kendi pH'sında ozon ile arıtımında optimum koşullarda toksisite % 60-90, renk % 86-99, süz. KOİ %32-39 oranlarında giderilirken optimum ozon dozaj ve süresi sırasıyla 3,5-10 mg/dak. ve 20-30 dak. olarak belirlenmiştir. Farklı pH (5,9,11) ve H_2O_2 ilaveli ozonlamanın toksisite giderimini etkilemediği sonucuna varılmıştır. Alumla yapılan kimyasal çöktürme çalışmalarında ise 1500 mg/l alum konsantrasyonunda % 50-70 toksisite, % 70 KOİ, % 36 renk giderimi elde edilmiştir. Alumun toksisite gideriminde oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Sonuç olarak ozonlama uygulamasının toksisite gideriminde sadece bir ön arıtma olarak uygulanabileceği önerilmiştir.

TOXICITY REDUCTION IN TEXTILE INDUSTRY WASTEWATERS USING OZONATION

SUMMARY

Textile industry is one of the biggest industry in Turkey, plays an important role in Turkish economy. Wastewaters originating from textile industry contains various pollutant including dyestuff, surface active materials and textile additivies. It is reported that many azo dyes and their breakdown products are not only mutogenic also toxic to aquatic life.

In this study ozonation as an oxidation process and coagulation process were applied to reduce remove toxicity from textile wastewaters. Toxicity was monitored by using *Daphnia magna.* It is concluded that 60-90 % toxicity, 86-99 % color and 32-39 % COD were removed by ozonation at the optimum transferred ozon dose of 3,5-10 mg/l-min. Applying ozone at 5,0 - 9,0 - 11,0 pH values and with H_2O_2 (600 mg/l) addition did not effect the efficiency of toxicity reduction. 1500 mg/l dose of alum was determined as optimum for toxicity reduction resulting in 50-70 % toxicity, 70 % COD and 36 % color removals.

In conclusion, ozonation application was suggested to applicate in toxicity reduction as a pre-treatment.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Tekstil endüstrisi atıksuları, proseste kullanılan çok değişik yapıdaki boyarla, yüzey aktif ve tekstil yardımcı maddelerine bağlı olarak yüksek organik madde ile renk problemine neden olurlar. Kullanılan boyalar asidik, bazik, dispers, reaktif, sülfür, azo kökenli olabilmekte, bu boyaların özellikle azo kökenli olanlarının klasik arıtma sisteminde giderilemediği, kalıcı renk problemi ile birlikte alıcı ortamda toksisiteye yol açtığı bilinmektedir.

Tekstil endüstrisi atıksuları ve diğer renkli atıksuların arıtılmasında kimyasal ve biyolojik yöntemler yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Konvansiyonel parametreler açısından başarılı olan bu sistemler, renk giderimi açısından yetersiz kalmaktadırlar. Bazı boyar maddeler için uygun sonuçlar veren fiziko-kimyasal prosesler bütün boyar maddelere uygulanamamakta ve boyar maddelerin yüksek moleküllü bileşikleri biyolojik arıtma proseslerinde indirgenememektedir.

Bazı gelişmiş ülkelerde atıksuların kanalizasyona ve alıcı ortama deşarjında renk parametresine getirdiği sınırlamalar ile konvansiyonel parametrelerin limit değerlerinin de azaltılması, klasik arıtma sistemlerinin dışında yeni ve renk giderimi açısından etkili proseslerin araştırılması yolunu açmıştır.

Yukarıda bahsedilen bilgiler göz önünde bulundurularak bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasına toksisite bazlı olarak yaklaşılarak renk parametresinin sadece estetik açıdan değil atıksu deşarj standartları içerisinde ekotoksikolojik bakımdan da değerlendirilmesi gerektiği vurgulanmıştır. İleri arıtma tekniklerinden en yaygın çalışılmış olan ozonlama tekniğinin toksisite gidermedeki verimliliği araştırılmıştır.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisi atıksularının toksik etkisini standart bir test olan *Daphnia magna(su pireleri)* ile belirleyerek, bu etkinin giderilmesinde ozonlama ve ozonlama ile birlikte kimyasal koagülasyonun katkısı incelenmiştir.

Bu amaç doğrultusunda Bölüm 2'de genel olarak tekstil endüstrisinin özellikleri ve tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın uygulanan arıtma teknikleri açıklanmıştır.

Bölüm 3'te atıksularda toksisite izleme ve giderme yaklaşımı açıklanmış, D. magna ile toksisite ölçümü hakkında bilgi verilmiştir. Tekstil endüstrisi atıksularında toksisite ölçümü çalışmalarından örnekler sunulmuştur.

Bölüm 4'te deneysel çalışma metodolojisi ile yapılan ölçümler açıklanmıştır.

Bölüm 5'te çalışılan endüstrinin genel atıksu karakterizasyonu verildikten sonra atıksu üzerinde yapılan ozonlama ve kimyasal çöktürme uygulamaları ile toksisite ölçümü sonuçları verilerek deney sonuçları yorumlanmıştır.

Bölüm 6'da elde edilen deney sonuçları özetlenerek, öneriler sunulmuştur.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Endüstrinin Tanımı

Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünlerini imal eden bir endüstri dalıdır. Tekstil endüstrisi doğal ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içermekte ancak çırçırlama, kimyasal elyafların üretimi ve konfeksiyon tekstil endüstrisi kategorisinin dışında yer almaktadır. Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler doğal, sentetik ve yapay ipliklerinin hazırlanması; dokuma, örme veya başka yöntemler yardımıyla dokunmuş kumaş, örgü kumaş, halı gibi tekstil ürünleri elde edilmesi; elyaf, iplik, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa boya, apre, baskı gibi terbiye işlemleridir (Göknil ve diğ., 1984; Tünay, 1996).

2.2 Tekstil Endüstrisinde Üretim

2.2.1 Hammaddeler

Tekstil endüstrisinde hammadde olarak elyaf kullanılır. Elyaflar kesik halde veya sonsuz uzunlukta filamanlar şeklinde bulunurlar ve doğal elyaflar, sentetik elyaflar, yapay elyaflar olmak üzere üç grupta ele alınırlar. Hayvansal kökenli elyaflar, protein elyaflar şeklinde nitelendirilmektedir; yün ve ipek, protein elyaflara örnek olarak verilebilir. Bitkisel kökenli elyaflar ise pamuk, jüt ve keten elyaflar içinde yer alırlar ve selülozik elyaflar olarak da adlandırılabilirler. Sentetik elyaflar, selülozik olmayan organik maddelerden sentetik olarak üretilmektedir; başlıca sentetik elyaf türleri arasında polyester, naylon ve poliakrilik bulunmaktadır. Yapay elyaflar ise doğal selülozdan kimyasal proseslerin uygulanması sonucunda elde edilen elyaflardır. Asetat rayon ve viskoz rayon yapay elyaflara örnek olarak verilebilir (Tünay 1996; Germirli ve diğ., 1984; Sözen, 1991).

2.2.2. Üretim Proses ve İşlemleri

Tekstil endüstrisinde yer alan prosesler, işlenen hammaddenin özelliğine bağlı olarak bazı farklılıklara sahip olmakla birlikte genelde birbirleriyle benzerlik göstermektedir.Tekstil endüstrisinde doğal ve üretilmiş elyaflar kullanılarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal edilir. Tekstil endüstrisi doğal ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içerir. Tekstil endüstrisinin bütün kollarında yıkama, boyama, baskı gibi temel proseslere rastlanabilir. Farklı elyaflar kullanıldığı taktirde kullanılan kimyasal maddeler değiştiğinden endüstride yer alan proses ve işlemlerin en çok kullanılan elyaf türlerine göre ele alınıp incelenmesi gerekmektedir(Göknil ve diğ., 1984).

Tekstil ürünleri esas olarak kuru ve yaş prosesler aracılığıyla elde edilmektedir. Yaş prosesler kuru prosesleri takiben uygulanır ve büyük ölçüde boyama ve/veya apre işlemlerini içermektedir. Kuru prosesler su kullanımı gerektirmediğinden dolayı kirlenme açısında önem taşımamaktadır(Sözen, 1991). Kuru prosesler ile su kullanımı gerektiren ve yaş prosesler olarak adlandırılan işlemler aşağıda açıklanmıştır.

a) Kuru Prosesler

1) İplik Üretimi : Elyaftan iplik çekme, eğirme, çekerek büzme, daha sonraki işlemler için hazırlık adımı olarak bobinlere aktarma ve bükme bu kademenin işlemleri arasında yer alır.

2) İnce ve Uzun Ürünler : Üretim örgü ve büküm kademelerinden gelmektedir.

3) Açık Enli Ürünler : Üretim dokuma, tafting, keçeleştirme ve sağlamlaştırma, örgü ve floklaştırma adımları aracılığıyla gerçekleştirilmektedir (Sözen, 1991).

b) Yaş Prosesler

1) Pişirme : Doğal ve sentetik malzemelerde bulunması istenmeyen maddelerin çıkarılması işlemidir. Malzemenin görünümünü güzelleştirmek ve çırçırlama sırasında pamuk liflerinin içerisine giren yaprak, yağ, parafin gibi yabancı maddeleri uzaklaştırmak için uygulanır. İşlemin uygulanıldığı sırada içinde deterjan veya sabun bulunan sıcak alkali çözeltiler (genellikle kostik soda veya soda külü) kullanılır.

Pamuğun yetişmesi sırasında kullanılan kimyasal maddeler bu işlem uygulanırken atıksuya geçer.

2) Hasıllama : Pamuk elyafların dokuma sırasında sağlamlık kazanması için üstlerinin nişasta, modifiye nişasta, polivinil alkol, polivinil asetat, karboksimetil selüloz ve sakız gibi maddelerle kaplanması işlemidir. Bu işlem sırasında hasıllama kazanlarından, tamburlardan, hasıl karıştırıcıdan, hasıllama alanından ve kalan hasıllama çözeltilerinin deşarj edilmesi ile atıksu oluşmaktadır. Atıksuyun miktarı az olmasına rağmen kirletici yükü yüksektir.

3) Hasıl Sökme : Hasıllama işleminden sonra kumaşa boyama, ağartma işlemlerinin yapılabilmesi için uygulanır. Hasıllamada kullanılan maddelerin büyük kısmı suda çözünmediklerinden enzimler, yüzey aktif maddeler, asitler, alkiller yardımıyla hasıl sökme işlemleri yapılır. İşlem sonrası oluşan atıksuyun karakteri, hasıllama için kullanılan maddelere bağlıdır.

4) Kasarlama : Kasar işlemi pamuk ve diğer elyafların parlaklıklarının arttırılması ve yeşilvari olan doğal renklerinin giderilmesi için uygulanır. Yünlü kumaşlar için sadece açık tonlarda boyanacak kumaş ve trikotajlara uygulanır. Kasar işleminde hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit veya sodyum klorür kullanılır. Bunun yanında kullanılan yardımcı kimyasal maddeler ise sülfürik asit, hipoklorikasit, kostik soda, sodyum bisülfit ve yüzey aktif maddelerdir.

5) Merserizasyon : İşlemde kumaş veya elyaf kuvvetli bir bazik çözelti ıslatılmaktadır. Uygulama işlem sırasında veya sonrasında olabilmektedir. Bu işlem selüloz bazlı elyaf, pamuk, viskon gibi malzemelere parlaklık kazandırmak için yapılmaktadır.

6) Apre-İkmal : Kumaşa su geçirmezlik, buruşmazlık, ateşe dayanıklılık, metal kaplama, saydamlık, çekmezlik vb. özelliklerin kazandırılması için yapılmaktadır.

7) Karbonizasyon : Kirli yün liflerinde bulunan bitkisel artıkların, yıkama ve diğer işlemler sırasında giderilemeyen kısmının uzaklaştırılması için yapılan kömürleştirme de denilen işlemdir. İşlem sırasında malzeme inorganik asitlerle veya ısıtılınca asidik özellik gösteren tuzlarla yüksek sıcaklıklarda işlem görmektedir.

8) Dinkleme : Kumaşa istenilen görünümün ve formunun verilebilmesi için yün liflerinin keçeleşme özelliğinden yararlanılır. Dinkleme yağlı kumaş ve yıkanmış kumaş dinkleme olarak ikiye ayrılmaktadır.

9) Boyama : Elyafa, ipliğe ve kumaşa renk kazandırmak amacıyla yapılmaktadır. Boyama sürekli boyama, yarı sürekli boyama veya kesikli boyama olarak değişik sürelerde uygulanmaktadır.

2.3 Altkategorilerin Belirlenmesi

2.3.1 Tekstil Endüstrisi Atıksularında Altkategorizasyon

Altkategorizasyon yaklaşımı, aynı kategori içinde olduğu halde üretim farklılıkları olan veya aynı ürünün imalinde farklı proses ve işlemlerin uygulandığı tesislerin atıksularında meydana gelecek farklılıkların ortaya konulmasını amaçlamaktadır. Atıksuların özelliklerinin belirlenmesi ile her altkategori için uygun arıtma teknolojisi tanımlanabilir ve böylece atıksu deşarj kalite kriterleri geliştirilebilmektedir.

Altkategorizasyon yapılırken sadece atıksu kalitesi benzerliği, gruplama için yeterli olmamaktadır. Tekstil endüstrisindeki altkategorizasyonlar üretim işlemlerine, ürünlere, hammaddelere, su kullanımına ve atıksu karakteristiklerindeki benzerliklere dayanılarak yapılmaktadır.

Tekstil endüstrisinde atıksu miktarı ve karakterini etkileyen en önemli faktör hammadde kullanımıdır. Hammaddeler pamuk, yün gibi doğal elyaflar ile yapay olarak elde edilen elyaflar ve bunların karışımından oluşmaktadır. Atıksu miktar ve karakterini etkileyen diğer önemli faktör, kimyasal maddeler ve su kullanımındaki değişikliklerdir (Germirli ve diğ., 1990).

Endüstriye ait bilgilerle altkategorizasyonun oluşturulmasında kullanılan metotların başında elyafın cinsine (yün, pamuk, sentetik elyaf) göre sınıflandırma gelmektedir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atıksuları yedi altkategoriye ayrılmaktadır (SKKY, 1998).

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

6) Halı Terbiyesi ve Benzerleri

7) Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

Tekstil Endüstrisinde kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atıksu özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınarak, EPA'ya (Environmental Protection Agency) ait tekstil endüstrisi altkategorileri aşağıda verilmiştir (Göknil ve diğ.,1984).

1) Yapağı Yıkama Altkategorisi

2) Yünlü Kumaş Son İşlemleri

3) Az Su Kullanılan İşlemler

4) Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri

5) Örgü Kumaş Son İşlemleri

6) Halı Üretimi Son İşlemleri

7) Stok ve Elyaf, Boyama ve Son İşlemleri

8) Dokusuz Yüzeyli Kumaş Son İşlemleri

9) Keçeleştirilmiş Son İşlemler

10) Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi

Pamuk ve sentetik üretimi 3, 4, 5 ve 7. kategorilerin, halı üretimi dışındaki bütün yünlü kumaş işlemleri 1. ve 2. kategorilerin, halı üretimi de 3. ve 6. kategorilerin kapsamındadır. Her bir altkategoride uygulanılan işlemler aşağıda açıklanmıştır.

Yapağı yıkama altkategorisi : Bu altkategoride ham yün elyaf ve diğer hayvan kıllarının temizlendiği tesisler bulunmaktadır. Yün elyaf ve hayvan kılları bir ön temizlemeyi gerektirmektedir. Dolayısıyla oluşan atıksu ve yapısı bakımından yapağı yıkama altkategorisi, tekstil endüstrisinin diğer altkategorilerinden ayrı bir özellik taşımaktadır.

Yünlü kumaş son işlemler altkategorisi : Bu altkategori yün elyafı, diğer hayvansal kıl veya yün elyafı-hayvansal kıl karışımı kumaşlara ağartma, yıkama, boyama, ateşe dayanıklı hale getirme, güve yemezlik vb. işlemlerinden birinin uygulanmasını kapsar. Yünlü kumaş son işlemleri kategorisinde değişken kimyasal kullanımı olmakta ve altkategori yüksek kirlilik yükü oluşturmaktadır. Bu nedenle

ayrı bir altkategori olarak ele alınmıştır. Bu altkategoride kendine has boyalar kullanılmaktadır.

Az su kullanılan işlemler altkategorisi : Bu altkategori altında iplik yapımı, dokuma, kumaş emprenyeleme, lastik kordu ve kord bezi emprenyenleme, halı tafting, halı tabanı yapımı gibi çok çeşitli kuru işlemler yapılmaktadır. Altkategorideki esas atık kaynağı kullanılan donanımdan sızma sonucu oluşan atıksu ve yıkama sularıdır.

Dokunmuş kumaş son işlemleri altkategorisi : Bu altkategori atıksu yükü bakımından tekstil endüstrisinin önemli bir altkategorisini oluşturmaktadır. Uygulanan işlemler hasıl sökme, yıkama, ağartma, merserizasyon, boyama, baskı ve apredir. Dokuma işlemi sırasında çözgü ipliklerinin yüzeyindeki elyaf uçlarını yatırarak tüylenmeyi önlemek, iplik yüzeyini kaplayarak sürtünmeden dolayı olan zedelenmeyi azaltmak ve iplik bünyesine girerek mukavemet ve elastikiyeti arttırmak için yapılan hasıllama işleminde ipliklere tatbik edilen hasıl maddesi ile birlikte küf gidericiler, mantar öldürücü ilaçlar gibi önceden koruyucu amaçla kullanılmış kimyasal maddeler ve diğer yabancı maddelerin uzaklaştırılması için hasıl sökme diye tanımlanan işlemler uygulanır.

Örgü kumaş son işlemleri altkategorisi : Bu altkategoride çoğunluğu örgü veya pamuklu sentetik kumaşlara yıkama, ağartma, boyama, baskı, apre işlemleri uygulanır. Dokunmuş kumaş son işlemlerinden farklı olarak hasıllama, hasıl sökme ve merserizasyon işlemleri bu altkategoride yer almaz. Bu nedenle daha az kirlilik yüküne sahiptir.

Halı üretimi son işlemleri altkategorisi : Halı üretiminde, genellikle sentetik iplik ve bunun yanında bazı yün ve pamuklular da kullanılmaktadır. Bu altkategori altında uygulanan işlemler yıkama, boyama, baskı ve apre işlemleridir. Halı terbiyesi işlemin büyük bir kısmını oluşturur. Halı tafting, halı tabanı yapımı veya iplik boyama işlemleri de bulunan tesisler bu altkategori kapsamındadır.

Stok elyaf son işlemler altkategorisi : Bu altkategoride hasıllama ve hasıl sökme işlemleri yoktur. Örgü kumaş son işlemlerinden farkı ise merserizasyon ve su kullanımıdır. Kategoride elyafın yıkama, boyama ve son işlemleri yapılmaktadır. Dikiş ipliği, tekstil ve halı elyafı esas üretimi oluşturur. Elyaf doğal, sentetik ve

bunların karışımından elde edilmektedir. Yıkama, temizleme, ağartma, merserizasyon, boyama ve son işlemleri bu altkategori kapsamındadır.

Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi altkategorisi : Bu altkategori kapsamında yün, pamuk veya sentetik malzemenin tek başına veya karışım halinde mekanik termal ve/veya yapıştırıcılarla birleştirilerek dokusuz yüzeyli ürünlerin üretimi yapılmaktadır.

Keçeleştirilmiş yüzeyli kumaş üretimi altkategorisi : Dinkleme ve keçeleştirme işlemleri ile dokusuz yüzeyli ürünlerin üretimi bu altkategori kapsamındadır. Keçeleştirme işleminde kullanılan tipik elyaflar, yün, rayon ve yün-rayon-polyester karışımıdır.

Koza işleme ve doğal ipek üretimi altkategorisi : Bu altkategoride pişirme, ipek çekimi işlemleri ile ipek ipliği üretimi yapılmaktadır. Kozalardan lif uçlarının bulunarak çekilebilmesi için kozaların sıcak su ve buharla işlem görmesine pişirme (koza kaynatma) denir. Pişirmede amaç, liflerdeki serisin kısmını yumuşatmak ve bu sırada kozaların içerisinin suyla dolmasının sağlanmasıdır.

2.4 Su Kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Karakterizasyonu

2.4.1 Su Kullanımı

Tekstil endüstrisindeki her bir prosesteki su kullanımı, flote oranına bağlı olarak değişmektedir. Kullanılan birim su hacmi başına işlenen tekstil kütlesi flote oranı olarak tanımlanabilir ve ton kumaş/m^3 su birimiyle ifade edilmektedir. Yıkama işlemlerindeki flote oranı 1:5-1:50 arasında değişmekte, fakat genelde flote oranı büyük ölçüde 1:10 seviyesinde olmaktadır. İşleme ile apre ve ikmal işlemlerindeki flote oranı yıkama ve durulama işlemlerindeki değerde olabileceği gibi, 1:1 flote oranının kullanıldığı sürekli sistemlerdeki gibi de olabilir (Sözen, 1991). Tekstil endüstrisindeki su kullanımı yıkama ve durulama işlemlerinde çok miktarda suya gereksinim olduğundan diğer işlemlere göre fazladır. İşlenen elyaflara veya altkategorilere göre kullanılan su miktarı incelenebilmektedir. İncelemeler sonucunda aynı elyafın işlendiği veya aynı altkategorinin yer aldığı farklı işletmelerde kullanılan su miktarının aynı olmadığı görülebilir. Kullanılan su miktarı proseslerde uygulanan yöntemlerin, kullanılan ekipmanların ve kimyasal maddelerin

farklılığına bağlı olarak bazen geniş aralıklarda değişmektedir (Göknil ve diğ., 1984; Tünay, 1996a).

2.4.2 Atıksu Kaynakları

Tekstil endüstrisinde atıksu oluşturan işlemler Tablo 2.4.2.1'de gösterildiği gibi altkategorilere göre düzenlenebilmektedir (EPA, 1978).

Tablo 2.4.2.1 Tekstil Endüstrisi Altkategorilerinde Atıksu Kaynakları

ALTKATEGORİLER	**ATIKSU OLUŞTURAN İŞLEMLER**
Yapağı Yıkama	Yıkama Durulama
Yünlü Kumaş Son İşlemler	Boyama Ağartma Yıkama Durulama Karboniz ve Yıkama Dinkleme ve Yıkama
Az Su Kullanılan İşlemler	Hasıllama
Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	Hasıl Sökme Pişirme-Yıkama Merserize-Yıkama Ağartma-Yıkama Boyama-Yıkama Basma Apre-İkmal
Örgü Kumaş Son İşlemler	Yıkama Pişirme-Ağartma Boyama Basma

	Apre-İkmal
Halı Üretimi Son İşlemleri	Boyama veya Baskı Kurutma Lateks Kaplama
Stok ve Elyaf Son İşlemleri	Boyama Ağartma Merserizleme Yıkama
Dokusuz Yüzeyli Kumaş Üretimi	Yapıştırma
Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi	Durulamalar
Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi	Pişirme İpek Çekimi Serisin Giderme Ağartma Boyama Yıkama Avivaj Şarj

2.4.3 Kirletici Parametreler

Tekstil endüstrisine ait atıksuların kontrol altına alınması ve deşarj kalite limitlerine temel oluşturacak kirletici parametrelerin belirlenebilmesi için tekstil endüstrisi atıksularında bulunabilecek bütün kirletici parametreler teker teker incelenmelidir. Parametrelerin seçiminde şu faktörler göz önünde tutulmalıdır (Göknil ve diğ.,1984)

1) Seçilen kirletici parametre atıksu için karakteristik olmalıdır.

2) Kirletici parametrelerin kaynağı kontrol açısından belli olmalıdır.

3) Kirletici parametrelerin çevreye etkileri belirlenmelidir.

4) Kirletici parametreler belirli yöntemlerle arıtılabilir olmalıdır.

Tekstil endüstrisi atıksularının kontrolü amacıyla en uygun arıtma teknolojisine bağlı olarak deşarj kalite limitlerini oluşturacak parametrelerin belirlenmesinde, bu endüstri dalının birbirinden oldukça farklı üretim yaptığını, bu sebeple de atıksu karakteristikleri çok farklı ve geniş aralıkta değiştiğini dikkate almak gerekmektedir. (Göknil ve diğ., 1984). Buna göre tekstil endüstrisindeki atıksuları karakterize eden başlıca kirletici parametreler KOİ, AKM, yağ-gres, renk, toplam krom, toplam sülfür, yüzey aktif maddeler, pH ve sıcaklıktır. Tablo 2.4.3.1'de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları verilmektedir.

Tablo 2.4.3.1 Su Kirliliği Yönetmeliği'ne Göre Tekstil Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (2 saatlik Kompozit)

Parametre	Birim	Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye	Dokunmuş Kumaş Terbiyesi Ve Benzerleri	Pamuklu Tekstil ve Benzerleri	Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri	Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri	Halı Terbiyesi ve Benzerleri	Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri
BOI_5	mg/l	80	90	90	200	50	120	100
KOI	mg/l	350	400	250	400	300	300	400
AKM	mg/l	-	140	160	400	-	160	-
AmonyumAzotu	mg/l	5	5	5	5	5	5	-
Serb. Klor	mg/l	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-
Top. Krom	mg/l	2	2	2	2	2	2	-
Sülfür	mg/l	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Sülfit	mg/l	1	1	1	1	1	1	-
Çinko	mg/l	-	-	-	-	-	-	12
Fenol	mg/l	-	1	-	-	1	1	1
Yağ-Gres	mg/l	10	-	10	200	10	10	-
BalıkBiyodeneyi		4	4	4	-	4	-	3
pH		6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9

2.4.4 Atıksu Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisinde çok farklı türden ve sayıları çok fazla olan ürünlerin üretimi gerçekleşmektedir. Kullanılan hammaddeler ile üretim farklılıkları başlar ve dokuma, örme, keçeleştirme ve benzeri işlemler ile yan ürünlerde meydana gelmektedir. Son işlemler olarak adlandırılan merserizasyon, ağartma, boyama ve apre işlemleri sonucunda ise en fazla çeşitliliğe ulaşılmaktadır.

Tekstil Endüstrisinde bazı yaklaşımlar ve karşılaştırmalar yardımıyla atıksu karakteri belirli bir çerçevede gösterilebilir. Bazı durumlarda tekstil endüstrisi atıksuları kirletici potansiyeli evsel atıksuya oranla daha düşük olabilmektedir. Türkiye'de tekstil endüstrisi için yapılan çalışmalardan elde edilen atıksu karakterizasyonu Tablo 2.4.4.1'de verilmektedir.(Orhon ve diğ., 1996).

Tablo 2.4.4.1 Türkiye'ye İlişkin Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Karakterizasyonu (Orhon ve diğ., 1996).

Parametre → / Altkategori ↓	Ortalama Konsantrasyon(mg/l)						
	KOI	BOI_5	AKM	Yağ-Gres	T.Krom	Fenol	Sülfür
Yün Yıkama	9000	3000	4000	3000	-	-	-
Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi	1200	300	200	-	-	-	1
Örgü Kumaş Son İşlemleri	1000	350	300	53	0.5	0.24	0.2
Stok ve İplik Son İşlemleri	1200	500	40	100	5	-	2
Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	1200	650	300	14	0.04	0.04	3
Halı Son İşlemleri	2000	700	100	30	0.005	0.001	0.002
Dokusuz Yüzeyli Kumaş İşlemleri	3850	1230	80	-	-	-	-
Jean Yıkama İşlemi	1000	300	300	-	-	-	-

2.5 Endüstride Kullanılan Boyalar

Boyalar üzerlerinde bulundukları nitrozo, nitro, azo, azoik, antrakinon, indigoit vb. kromofor gruplarına göre ve asit, bazik, dispers, vat, reaktif, direkt vb. gibi uygulama metotlarına göre sınıflara ayrılırlar (Correia ve diğ., 1994).

Boyama teknolojisinde boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil boyar maddenin hangi metotla elyafı boyadığına bakılır ve boyar maddenin sınıflandırılması boyama özelliklerine göre yapılır.

1) Bazik (Katyonik) boyarmaddeler
2) Asit boyarmaddeleri
3) Direkt boyarmaddeleri
4) Mordan boyarmaddeleri
5) Reaktif boyarmaddeleri
6) Vat boyarmaddeleri
7) Kükürt boyarmaddeleri
8) Dispers boyarmaddeler
9) Azoik boyarmaddeler
10) Metal kompleks boyarmaddeler

Bu çalışmada atıksuları arıtılan tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelere ait açıklamalar aşağıda yapılmıştır.

2.5.1 Reaktif Boyarmaddeleri

Reaktif boyar maddeler lif makromolekülleriyle reaksiyona girebilme ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilme özellikleriyle diğer boyar maddelerden farklılık göstermektedir. Aktif gruplar yündeki amino ve hidroksil, selülozdaki hidroksil ve poliamidlerdeki amino gruplarıdır. Reaktif boyar maddeler bu gruplarla bağ yapabilen fonksiyonel gruplar bulundururlar. Kovalent bağ alkali ortamda oluşmaktadır ve mordonlardaki metal kompleks bağlarından daha sağlamdır. Kimyasal yapıları elyafa bağlanan ve renk veren bir kromofor grubu, elyafın aktif grubuyla reaksiyona giren bir reaktif grubu, reaktif ve kromofor gruplarını bağlayan

bir köprü grubu ve kromofor gruba tutunmuş suda çözünürlüğü arttıran bir veya daha fazla sülfonik asit grubu içerirler.

Reaktif boyar maddeler genellikle pamuk ve rayon gibi selülozik elyafların boyanmasında kullanılır. Ayrıca bazen yün, ipek, naylon ve deri boyamasında da kullanılabilirler. Fiksasyonun sağlanması amacıyla çok miktarda tuz kullanılır. Buna rağmen boya banyolarından önemli miktarda fikse olmamış reaktif boya, tuz ve banyonun reaktif boyadan temizlenmesi için kullanılan anyonik deterjan gelmektedir.

2.5.2 Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil grubu içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Sentetik elyaf polimerlerine dispersiyon yoluyla transfer edilirler. Elyafa olan difüzyonunun yavaş olması nedeniyle boyama uzun sürede gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektiren uygulamaları söz konusudur. Bu durum düşük sıcaklıktaki dereceleri daha iyi olan bu tip boyaların kimyasal reaksiyonlardaki ivmesini azaltmaktadır. Elyafa olan fiksasyonları %80-92 arasındadır. Dispers boyar maddeler suda çözünen boyaları kabul etmeyen polyester ve diğer sentetiklerde kullanılabilirler. Yaygın olarak ise sentetik elyaflarda, esas olarak polyesterde ve selüloz asetat rayon, naylon, akrilik elyaf gibi malzemelerin boyanmasında kullanılabilirler.

2.5.3 Azoik Boyarmaddeler

Azoik boyar maddeler , suda çözünmeyen pigmentlerdir. Selülozik elyaf, kendir, selüloz, asetat, jüt, keten, rayon ve polyesterlerin boyanmasında kullanılırlar. Bu tip boyarmaddeler iki kimyasal reaktif bileşikten meydana gelirler ve kumaşa iki ayrı kademede uygulanırlar. Bu iki bileşiğin reaksiyonu elyafta renkli azo kromoforunu oluştururlar.

2.6 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtımı

Tekstil endüstrisi büyük su kullanımları, atıksularının yüksek organik madde içeriği, kullanılan boyalara bağlı olarak renk problemi ile konvansiyonel biyolojik sistemlerde arıtılmalarındaki zorluklar ve bu boyaların alıcı ortamda oluşturdukları toksisite riski nedenleri ile kirleticilik yönünden öncelikli endüstri grubunu oluşturmaktadır. Yaygın kullanılan arıtma teknolojileri olan:

- Ozonlama (Arslan ve Balcıoğlu, 2001; Beszedits, 1980; Rice, 1997; Benitez ve diğ., 1993; Chen, 2000; Churchley, 1994; Dulkadiroğlu ve diğ., 2001; Garh ve diğ., 1994; Lin ve Lin, 1993; Lin ve Lai, 2000; Kabdaşlı ve diğ., 2001; Morais ve diğ., 1999; Namboodri ve diğ., 1994a,b; Orhon ve diğ., 2001; Sevimli ve diğ.,2001; Shu ve Huang, 1995).

- Kimyasal koagülasyon (Mehrotra ve diğ., 1995; Nicolau ve Hadjivassilis, 1992; Tünay ve diğ., 1996).

- Biyolojik arıtma prosesleri (Grau,1991; Kabdaşlı ve diğ.,1995; Tünay ve diğ.,1996; İnsel ve diğ., 2000; Bennet ve diğ., 1993).

- Renk giderimine yönelik adsorbsiyon (Al-Degs ve diğ., 2000; Chang ve diğ., 1999; Choi ve diğ., 1996; El-Geundi, 1991; Meyer ve diğ., 1992; Morais ve diğ., 1999).

- Fenton prosesi(Arslan.ve diğ., 1999a; Gulyas ve diğ., 1997; Kang ve diğ., 1997; Kang ve diğ., 2000; Kuo ,1992; Lin ve diğ., 1997; Park ve diğ., 1999; Wangeng ve diğ., 1996).

- Fotokatalitik metot (Arslan ve diğ., 1999b; Davis ve diğ., 1994; Li ve Zhang,1996; Mcginnis ve diğ., 2000).

- Anaerobik proseslerde renk giderimi(O'Neil ve diğ., 2000; Panswad ve Luangdilok, 2000),

üzerinde literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur.

Yüksek boya konsantrasyonu, yüzey aktif maddelerin ve kompleks yapıdaki organik bileşikler tekstil yardımcı maddelerin kullanımına bağlı olarak atıksuların zor ayrışabilen veya biyolojik olarak ayrışamayan özellikte olabileceği ileri sürülmüştür (Chen, 2000). Bu nedenle, tekstil endüstrisi atıksularının toksik olduğu, fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik metotlarla bunun giderilemediği belirtilmiştir.

2.6.1 Ozonlama

Ozon oldukça kuvvetli bir oksidan olup,

$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + O_2 \qquad E^0 = 2.07\ V$

denklemi çerçevesinde oksidasyon etkisini gösterir.

Bir M organik maddesinin ozonla oksidasyonu, ilk adımı yavaş olan çeşitli aşamalardan oluşan bir dizi olarak ifade edilmiş ve son ürün M_{oks} ile gösterildiğinde η stokiometrik faktör olmak üzere

$M + \eta O_3 \rightarrow M_{oks}$ reaksiyonu için kinetik ifade

$$d[O_3] / dt = -kO_3 [O_3][M]^n \qquad (2.1)$$

olarak verilmiştir (Hoigné ve Bader, 1983a).

Ozon hidroksil radikalinden daha zayıf ve seçici bir oksitleyici olması sebebiyle bir çok reaksiyonun gerçekleştirilmesinde tercih edilen bir oksitleyicidir. Gaz formunda kullanımından ileri gelen atıksuyun hacmini arttırmama ve çamur meydana getirmeme, ozonun en büyük avantajları arasında yer almaktadır. Biyolojik olarak ayrışamayan, diğer bir deyimle refrakter maddelerle tepkimelere girmesi ozonun bir diğer önemli özelliğidir.

Tekstil endüstrisinin üretim proseslerinde kullanılan boyaların ozonla girdiği tepkimelerin süresi, birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişebilmektedir. Tepkime süresinde dikkati çeken geniş zaman aralığı, ozonun girdiği reaksiyonlar konusunda seçici bir özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Schönberger, 1994).

Hem azo grupları, hem de oksokrom grupları ozonla tepkimeye girmek için elverişli yapıya sahiptir ; fakat ozon, girdiği tepkimelerde C=C çift bağlarını azo gruplarına tercih etmektedir (Schönberger, 1994). Ozonla oksidasyon işlemi sonucunda boyalara renk kazandıran çift bağların kırılması sağlanmaktadır. Bu kimyasal değişime bağlı olarak boya molekülü, renk kazandırma özelliğini kaybetmektedir (Jedele, 1982).

Ozon su arıtımında, tat ve koku kontrolü, dezenfeksiyon ve inorganik madde oksidasyonu amacıyla kullanılır.

Atıksu arıtımında direk ozon reaksiyonlarının kullanımı:

- İnorganik madde oksidasyonu,

- Organik madde oksidasyonu,

- Biyolojik arıtılabilirliğin arttırılması,

- Fiziksel ve kimyasal arıtılabilirliğin arttırılması,

- Toksisite azaltma ve giderme,

- Dezenfeksiyon,

amaçları doğrultusunda gerçekleştirilmektedir (Tünay, 2002).

Ozonun organik madde oksidasyonunda kullanımı çok yaygın olarak kullanılmakla birlikte doğrudan organik madde oksidasyonu amacıyla kullanımı sınırlı olarak gerçekleşmektedir. Fenolik madde içeren atıksuların arıtımı, sızıntı suyu arıtımı (Rice, 1997) bunlar arasında gösterilebilir. Ozonun biyolojik arıtma öncesi bir ön arıtma olarak kullanımı daha yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmalardan bazıları, Kraft kağıdı üretiminde fenolik madde gideriminde, kalıcı KOİ'nin giderilmesi (Rice, 1997), %80 civarında KOI gideriminin elde edildiği entegre atık kağıttan kağıt üretimi atıksuları (Oeller ve diğ., 1997), değişen oranlarda ve %80'lere kadar KOİ giderimi elde edilen tekstil endüstrisi atıksuları sayılabilir.

Ozonun biyolojik arıtma verimini arttırmak için kullanıldığı çalışmalar ise; Schröder (1996) polar yapıda ve biyolojik olarak arıtılamayan çeşitli maddeler ile ozonlama çalışmalarıdır.

Ozonla zehirli maddelerin parçalanması yoluyla toksisite giderimi amacıyla yapılmış çalışmalar da vardır. Kağıt endüstrisi ve Lastik endüstrisi atıksularında toksisite giderimi çalışmaları yürüten Rice (1997) sınırlı verimler almıştır. Paraskeva ve diğ.(1998) evsel atıksuların biyolojik arıtımı sonrasında ozonlama uygulamış KOİ ve renk giderimi sağlamış, halojenlenmiş organik bileşiklerde ise artış olduğunu ancak toksisitede bir değişim görülmediğini, yüksek ozon dozlarında halojenli bileşiklerde azalmaya karşın toksisitenin arttığını belirtmiştir (Tünay, 2002).

Ozonla renk gideriminde ise bir çok çalışma yapılmıştır. Fosfat üretimi atıksuları, kağıt endüstrisi atıksuları gibi bir çok endüstri atıksularına uygulanmıştır (Rice, 1997). Ancak en yaygın olarak tekstil endüstrisi atıksularına uygulanmıştır. Ozonla kimyasal oksidasyon yöntemi tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin etkin bir şekilde giderimini sağlamaktadır (Snider ve Porter, 1974; Water Environment Federation, 1981; Green ve Sokol, 1985; Gould ve Groff, 1987; Lin ve Lin, 1992;

Gaehr ve diğ., 1994). Sentetik boyar maddelerde yürütülen çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Namboodri ve diğ. (1994a,b), Perkins ve diğ. (1980), Garh ve diğ. (1994) çoğunlukla reaktif boyaların ozonla renk giderimini incelemiş ve çok iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Ozonlama ile boyar madde oksidasyonu genelde bir dakika içinde sonuçlanan hızlı bir proses olarak tanımlanmıştır. Ancak boya banyolarında çok daha uzun sürede ve daha fazla ozon sarfiyatı ile sonuçlanmaktadır (Kabdaşlı ve diğ., 2002).

Yüksek pH'da Ozonlama,

Ozonun yüksek pH'da hidroksil iyonları ile hidroksil radikali üretimi, Staehelin ve Hoigné (1985) tarafından şu denklemle ifade edilmiştir.

$$O_3 + OH^- \longrightarrow HO_2^\bullet + O_2^\bullet \qquad k = 70\ M^{-1}s^{-1}$$

Glaze ve Kang (1989) ise toplam reaksiyonu,

$$3O_3 + OH^- \longrightarrow OH^\bullet + 4O_2$$

olarak vermiştir. Bu reaksiyonlar yüksek pH (11.0-12.0) korunduğu sürece verimlidir. Bu sebeple atıksularda uygulamaları sınırlıdır. Yelmez (2001), deri endüstrisi atıksularında kalıcı KOİ giderimi için yaptığı çalışmalarda pH 13.0' de 60 dakika sonunda % 80 KOİ giderimi sağlamıştır (Tünay, 2002).

H_2O_2 ilaveli ozonlama,

Zayıf bir asit olan hidrojen peroksitin, iyonlaşma reaksiyonu

$$H_2O_2 \longleftrightarrow H^+ + HO_2^- \qquad K_a = 2.24*10^{-12}$$

olarak verilir (Pallirda ve diğ., 1988). Ozon hem hidrojen peroksit hem de hidroperoksit iyonu ile reaksiyon vermesine rağmen hidroperoksit ile olan reaksiyonu çok hızlıdır. Bu nedenle hidrojen peroksitle olan reaksiyonlar ihmal edilebilir. Hidroperoksit ile olan reaksiyon,

$$HO_2^- + O_3 \longrightarrow O_3^{\bullet -} + HO_2^\bullet \qquad k_1 = (2.8 \pm 0.5)10^6\ M^{-1}s^{-1}\ (25ºC)$$

şeklinde verilir. Reaksiyon hızı hidroperoksit veya hidrojen peroksit, pH ve ozon konsantrasyonuna bağlıdır. Oluşan radikaller,

$O_3^{\bullet -} + H^+ \longrightarrow OH^\bullet + O_2$

$HO_2^\bullet + O_3 \longrightarrow OH^\bullet + 2O_2$

reaksiyonları ile hidroksil radikalleri verirler. Meydana gelen hidroksil radikali ve ozon organik madde (M) ile reaksiyon verir. M oksidasyonu için hız,

$$-d[M] / dt = k_{M,OH} [OH^\bullet] + k_{M,O_3} [O_3] \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir (Glaze ve Kang, 1989). Ancak hidroksil radikali ile reaksiyon hızı ozonla reaksiyon hızından çok büyük olduğundan ozonla reaksiyon terimi ihmal edilebilir (Tünay, 2002).

Paillard ve diğ. (1988) oksalit asit kullanarak H_2O_2/O_3 sisteminde optimum koşulları araştırmış, Yelmez (2001) farklı H_2O_2/O_3 oranlarında yürüttüğü çalışmalarında artan oranlarda KOİ giderim veriminin arttığını belirtmiştir.

Özet olarak ozonlama, akım ayrımı yapılmış reaktif boyalar içeren atıksularda yüksek verimde renk giderimi elde etmek amacıyla uygulanmaktadır. Ozonlama işlemi sonucunda toksik olmayan metabolitler meydana gelmekte; refrakter maddeler giderilmekte; çamur oluşumu gözlenmemektedir; reaktif boyaların kullanımı halinde, ozonlama işlemi diğer arıtma yöntemlerine göre daha fazla avantaja sahiptir. Ozonlama işlemi diğer arıtma yöntemlerine bir alternatif olmaktan çok diğer arıtma yöntemlerini destekleyici bir işlev görmektedir (Gaehr ve diğ., 1994).

Tablo 2.6.1.1 Literatürde bulunan ozon uygulamalarından örnekler.

Atıksu	Ozonlama Süresi (dak)	Ozon Dozajı (mg/l-dak)	KOİ Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)	Toksisite Giderimi (%)	Referans
Tekstil End.	20	23	41	89	100	Kaptan, (2002)
Tekstil End.	30	110,7	9-17	90	-	Sevimli ve Kınacı, (2001)
Boya Banyosu	15	26,1	-	91	-	Kabdaşlı ve diğ., (2001)
Tekstil End.	10	225	16	-	-	Lin ve Lin, (1993)
Tekstil End.	30	27	5-18	78-95	-	Ertaş, (2000)
Tekstil End.	30	10	39	92	90	Bu çalışmada

2.6.2 Kimyasal Çöktürme ve Yumaklaştırma

Kimyasal çöktürme ve yumaklaştırma uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan çöktürücüler alüminyum ve demir tuzlarıdır. Ayrıca atıksu arıtımında kaba öğütülmüş kil, aktif silika ve kireç ile beraber Fe (II) ve Fe (III) tuzları kullanılmaktadır.

Boyarmaddeler çöktürme esnasında flokların içinde tutularak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökerler. Metal hidroksitler hem çöktürücü hem de koagülant olarak etki ederler.

Azo boyarmaddelerin renginin gideriminde Fe (II) tuzları ve kireç ($CaOH_2$) kullanılmaktadır. Sonuç olarak $CaCO_3$ ve $Fe(OH)_2$ oluşur ve azo boyarmaddelerinin redüktif bölünmesi meydana gelir. Fe (III), $Fe(OH)_3$ şeklinde çökerler.

$$R\text{-}N{=}N\text{-}R' + 4Fe^{+2} + 8OH^- + 4H_2O \longrightarrow R\text{-}NH_2 + R'\text{-}NH_2 + 4Fe(OH)_3$$

Katyonik Yumaklaştırıcılar ile Renk Giderme Mekanizması:

$$F\text{-}SO_3 - Na^+ + NR_4 + CI \longrightarrow F\text{-}SO_3(NR_4^+)\downarrow + NaCI$$

Boyarmadde ile amonyum iyonları az çözünen çökelekler oluşturur. Demir ve alüminyum tuzları ilavesi ile çökeleklerin daha iyi çökmesi sağlanır. Amonyum bileşikleri ile anyonik boyarmaddeleri arasında kararlı kompleksler oluşturmak için fazla flokülantın ilavesi atıksuda toksik etki yaratır. Bununla birlikte, yumaklaştırıcı fazlalığı oluşan çökeltinin çözünmesine yol açabilir.

Sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, boyarmadde cinsi ve konsantrasyonu atıksu arıtımını etkileyen parametrelerdir. Çöktürme ve yumaklaştırma ile optimum koşullar sağlandığında %80-90 verim elde edilebilir. Aşırı koagülant kullanılmasının dezavantajları:

- Boyarmaddeye bağlı olarak % 5-10 oranında kalıntı renk oluşur.

- Aşırı koagülant kullanılması halinde büyük miktarda çamur oluşmaktadır.

- İşletme maliyeti yüksektir.

-Katyonik yumaklaştırıcıların fazlalığı amonyak konsantrasyonunun artmasına neden olur (Duran, 1997).

2.6.2.1 Alüminyum Sülfat Çöktürmesi

Alüminyum sülfat beyaz-gri kristaller şeklindedir. İçinde % 17 oranında $Al_2(SO_4)_3$ vardır. Madenlerin çoğu ile bazı beton çeşitlerine korozif etki yapar. Alüminyum sülfatın suda pıhtılaşma yapabilmesi suyun alkalinitesiyle doğrudan orantılıdır. Suyun alkalinitesi düşük olursa beklenenden daha az bir pıhtılaşma gerçekleşir. Eğer alkalinite düşükse böyle durumlarda alkaliniteyi yükseltmek için CaO veya soda ilave edilir. Alüminyum sülfat suya ilave edildiğinde alkalinite ile aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.

$$Al^{+3} \leftrightarrow Al(OH)^{+2} \xrightarrow{OH^-} [Al_6(OH)_{15}]^{+3}(suda) \rightarrow [Al_8(OH)_{20}]^{+4}(suda) \rightarrow$$

$$[Al(OH)_3(H_2O)_3](suda) \xrightarrow{OH^-} [Al_6(OH)_4]^{-1}$$

$$Al_2(SO4)_3.18H_2O + 6(HCO_3) \longrightarrow Al_2O_3.xH_2O \downarrow + 3\,SO_4^{-2} + 18H_2O + 6\,H_2CO_3 \rightarrow 6H_2O + 6CO_2$$

$$Al_2(SO4)_3.18H_2O + 3CaCO_3.H_2CO_3 \longrightarrow Al_2(OH)_6 \downarrow + 3CaSO_4 + 6CO_2 + 6H_2O$$

3. TOKSİSİTE İZLEME VE GİDERME YAKLAŞIMI

3.1 Toksisite İzleme Yaklaşımı

Toksisite parametresinin ölçümü, Avrupa Birliği direktifleri (EC/91/271 ve EC/91/676) deşarj limitlerini baz alan İtalya atıksu deşarj limitleri arasında *Daphnia magna* (Su pireleri) ile tanımlanmıştır (D.Lgs 11 Mayıs1999 tarihli resmi gazete, Ek.3, Tablo.3). Şehir atıksu arıtma tesisi çıkış suları ve tüm endüstriyel atıksular için toksisite parametresinin ölçümü öngörülmüştür. Buna göre, seyreltilmemiş ham atıksuda test edilen atıksuyun yüzey sularına ve atıksu kanalına deşarj edilebilmesi durumları için *Daphnia magna* test organizmalarının sırasıyla % 50 ve % 80'inden fazlasının ölümüne neden olmaması gerekmektedir. *Daphnia magna* kullanımı yanında, *Ceriodaphnia dubia* (protozoa), *Selenastrum capricornutum* (tatlı su algi), Microtox^{TM} 'in tatlı sularda ve *Artemia salina* (tuzlu su algi) 'nin tuzlu su olarak nitelenecek numunelerde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanan mevcut arıtma teknolojileri atığın uygun özellikte olmaması halinde yeterli verimde çalışamadığı gibi, atıksuyun özelliğine bağlı olarak arıtma tesisi çıkışı deşarj suları deşarj edildikleri ortamın ekolojik özelliklerinin bozulmasına yol açmaktadırlar. Bu nedenle alıcı ortamların korunmasında sadece fiziksel kimyasal parametrelerin izlenmesi yeterli olmamakta, toksisite testleri uygulanarak biyoizleme yapılması gerekmektedir. Ülkemizde su kalitesi korunması amacıyla çıkarılan mevcut yönetmelikte toksisiteyle ilgili şu açıklamalar yer almaktadır.

Türkiye'deki mevcut 04.09.1988 tarihli Su Kirlenmesi Kontrolü Yönetmeliği(SKKY)'ne bakıldığında balık toksisitesi baz alınarak zehirlilik, "z*ehirli olarak tanımlanan bir maddenin belirli bir konsantrasyondan fazla olarak su ortamında bulunmasıyla insan sağlığının, çeşitli indikatör organizmaların sağlığının ve ekosistem dengesinin tehdit edilmesi; akut veya kronik hastalıklara, tretajonik, genetik bozulmalara ve ölçümlere yol açma özelliği*" ve ZSF (zehirlilik seyrelme faktörü) ise " *atıksuların zehirlilik derecesini belirlemede kullanılan bir birim*"

şeklinde tanımlanmıştır. Ancak, Tablo 25'de yer alan *atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları* arasında ve *deniz deşarjına izin verilebilecek atıksuların özellikleri* 'nin yer aldığı Tablo 22'de de ZSF değeri belirtilmemiştir.

10.3.1995 tarihli Su Ürünleri Tüzüğü Ek.6; "*sulara boşaltılabilecek atıklar*" listesinde zehirlik parametresi "*seyreltilmemiş atıkta test edilen balıkların 48 saat sonunda % 20'sinden fazlası ölmemelidir"* ibaresi ile tanımlanmıştır.

11 Aralık 1999 tarihli İSKİ kanalına deşarj için ön arıtma limitleri arasında 48 saatlik balık biyodeneyi tanımlanarak tolerans limiti(TL_{50}) % 100 olarak tanımlanmıştır.

Toksisite izlenmesinde; APHA, USEPA, ASTM, ISO, Environment Canada, OECD çeşitli prosedürler geliştirmişlerdir. Bu toksisite test metotları;

1) Akut toksisite
2) Kronik toksisite
3) Kısa süreli sub-lethal (ölüm öncesi kademe) testi
4) Yaşam sürecinin en erken kademesinde uygulanan test
5) Biyoakümülasyon testi

başlıkları altında toplanmakta ve değişen sürelerde gerçekleştirilmektedir. Akut toksisite genellikle 24 saat içerisinde cevap alınan bir metot olup, çevre etkilerinin tanımlanmasında esas alınmaktadır.

Atıksu toksisite testleri aşağıda belirtildiği üzere pek çok amaç için yararlıdır:

1) Su yaşamı için uygun çevre şartlarının belirlenmesi,
2) Ç.O., pH, sıcaklık, tuzluluk, bulanıklık gibi parametrelerin uygun seviyelerinin belirlenmesi,
3) Atık toksisitesince etkili çevresel faktörlerin ortaya konması,
4) Atıkların test canlılarına toksisitesi şeklinin ortaya konması,
5) Bir deşarja veya toksik maddeye su canlılarının rolatif duyarlılıklarının test edilmesi,
6) Su kirlenmesi kontrolü ihtiyaçlarını karşılamak için atık arıtma miktarının belirlenmesi,

7) Arıtma metotlarının etkinliğinin belirlenmesi,

8) İzin verilebilecek atık arıtma oranlarının teknolojik bilgi birikimi ile tartışılması (Rand, 1995).

Su canlılarının potansiyel etkilenmelerini tahmin etmede kimyasal ve fiziksel metotların yetersiz kalması nedeniyle, toksisite deneylerinin su kirlenmesi kontrolü açısından gerekliliği kaçınılmazdır. Standartlaştırılmış bir test kullanmanın avantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

-Değişik laboratuarlar tarafından bir veya daha fazla uniform ve yararlı seçim yapılmasını sağlar,

-Deneysel sonuçların karşılaştırılabilmesi ve böylece yaygınlaşmış verilerin yararını arttırır,

-Testin tekrar sayısı arttırılabilir ve böylece verilerin hassasiyeti arttırılmış olur,

-Testin (çok iyi tariflenmesi halinde) değişik personel tarafından uygulanabilmesine olanak sağlar,

-Eğer uygulanan metot mahkemelerce kabul edilirse yasal avantaj sağlar,

-Rutin izleme amacına uygundur (Rand, 1995).

Toksisite test metotları çok farklı canlı türleri için tanımlanmıştır. Amaca uygun toksisite testi için organizma seçiminde dikkate alınan kriterler:

1. Türler arasında hassasiyet çok değişken olduğu için, mümkün olduğunca geniş bir aralıkta hassasiyet gösteren bir tür seçilmeli,
2. Yaygınca ve bolca bulunabilen türler dikkate alınmalı,
3. Seçilen türler etkiye maruz kalan ekosistemi temsil edici olmalı,
4. Rekreasyonel, ticari ve ekolojik olarak önemli türler seçilmeli,
5. Seçilen türlerin laboratuarda rutin bakımı olabilmeli ve ayrıca laboratuarda yetiştirilebilmeli.

Seçilen türün geçmişi ile ilgili bilgi olması halinde (fizyolojisi, genetik özellikleri, davranışı) elde edilen deneysel verilerin yorumlanması çok daha kolay yapılabilir şeklinde özetlenmektedir (Rand, 1995).

Evsel ve endüstriyel atıksularda toksisite izleme amacıyla *Daphnia magna*'nın kullanımının avantajları:

1) Laboratuar alt yapısı ve işletme giderleri düşüktür,
2) Kısa sürede akut toksisite sonucu (24 saat) alınabilmektedir,
3) Laboratuarda yetiştirilebilmeleri ve özellikle genetik özellikleri bakımından tüm organizmaların aynı olabilmesi kirleticilere karşı verdikleri tepkinin yorumlanmasını kolaylaştırmaktadır.

Dezavantajları ise,

1) pH, Ç.O., sıcaklık, iletkenlik gibi çevre şartlarına çok duyarlıdırlar,
2) Sadece ölüm oranı ile ilgili sonuç vermektedirler,
3) Akut toksisite ölçümü için pek çok numunede hassasiyeti ortaya konmuş olmakla birlikte kronik toksisite ölçümünde hala tartışmaların mevcut olması

şeklinde sıralanabilmektedirler (Meriç Pagano, 2002).

Kirleticilerin toksik etkilerini ortaya koymak amacıyla yürütülen çalışmalarda gerek hızlı sonuç alınabilmesi gerekse işletme giderlerinin uygunluğu açısından *Daphnia magna* (su piresi), Microtox™ ve respirometrik ölçümler en yaygın olarak kullanılmıştır (Hartman ve diğerleri, 1987; Logue ve diğerleri, 1989; Arbuckle ve diğerleri, 1992; Hao ve diğerleri, 1996; Tisler ve Kondon, 1999; Tonkes ve diğerleri, 1999; Trevizio ve Nirmalakhandan, 1999; Behechti ve diğerleri, 1998; Arambasic ve diğerleri, 1999; Sponza, 1999; Guida ve diğerleri, 2000).

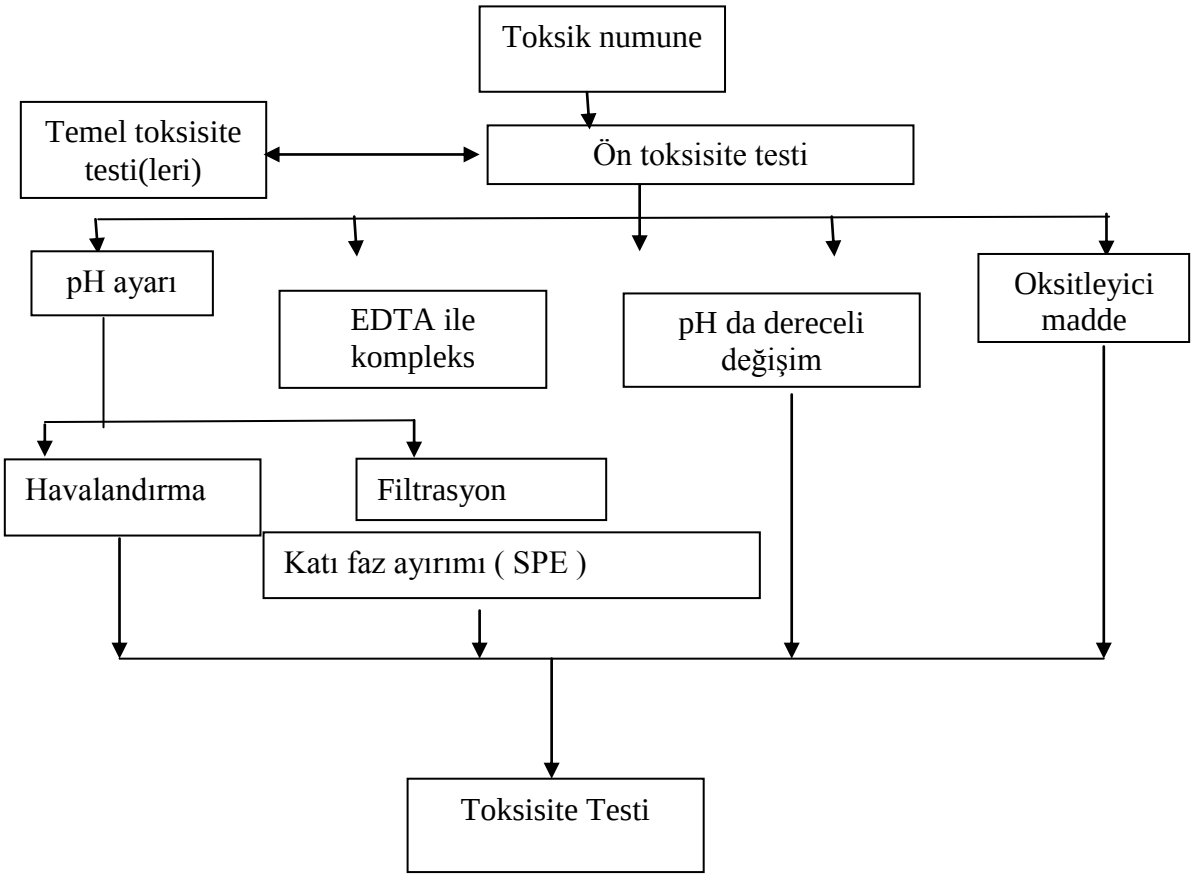
Ekotoksikolojik çalışmalarda kullanılan çok farklı sayıda ve türdeki testlerin toksik şartları yansıtacak yönde optimum sayı ve türde gerçekleştirilmesi amacıyla bir ekolojik döngünün tatlı su kaynakları için olmak üzere alg (*Selenastrum capricornitum*), *Daphnia magna* ve balık gibi üçlü seti önerilmiştir (Kitano, 1992).

Endüstriyel kirlenme için önemli bir adım olan ön arıtma programının uygulanması, toksisite ölçümlerine 3 aşamada hizmet eder (Fort ve diğerleri, 1996) i)koruma amaçlı toksisite problemlerinde öncelik çözüm oluşturur, ii)TRE (Toxicity Reduction Evaluation) programının, toksik maddelerin kaynaklarının tanımı ve kontrolünde uygulamasına hizmet eder, iii)potansiyel problemlere yol açacak toksisitenin

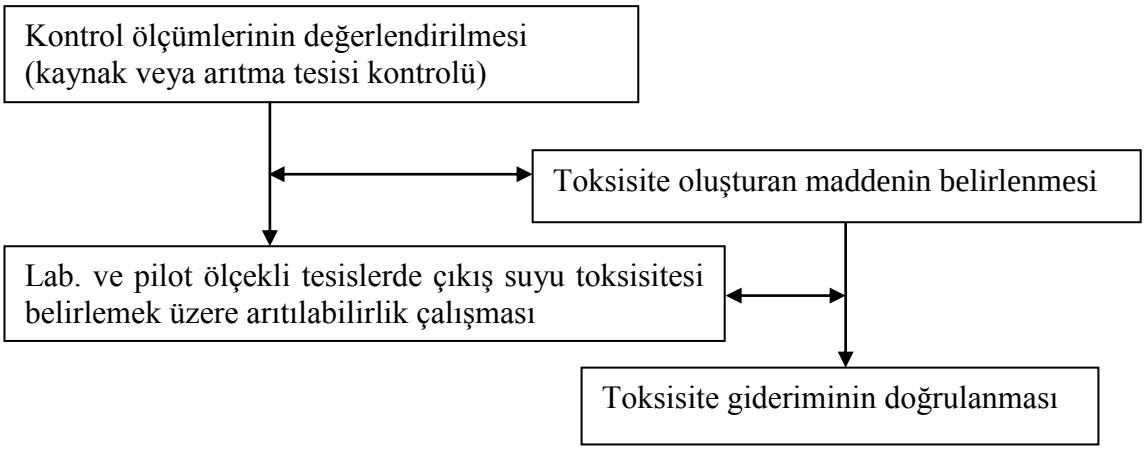
kontrolü amacıyla yapılan TRE çalışmalarını takiben ekonomik su ortamlı toksisite ve mikrobiyal inhibisyon izleme programı ve halkın eğitimi yoluna gidilir.

3.2 Toksisite Giderme Yaklaşımı

Toksisite ölçülmesinde izlenen yöntem (atığın bir bütün olarak, sıvı veya katı fazının ayrı ayrı test edilmesi, akut/kronik toksisite ölçümü gibi), toksisitenin belirlenmesi(TIE) ve azaltılması(TRE) yaklaşımları atıksu için tanımlanmış standartların sağlanmasında büyük öneme sahiptirler. USEPA, TIE ve TRE için Şekil 3.2.1'de gösterilen sistematiği geliştirmiştir (Fort ve diğerleri, 1996).



Şekil 3.2.1 Faz I Toksisite Karakterizasyon Aşaması



Şekil 3.2.2 Faz II toksisite azaltma aşaması

Şekil 3.2.1'de görülen Faz I aşamasına göre atık önce bir ön toksisite araştırmasına tabi tutulmakta ve toksik ise standart toksisite testleri (tercihen 3 tür) toksisite doğrulandıktan veya toksisitenin giderilmesi için önerilen standart metotlar uygulandıktan sonra Faz II tamamlanmaktadır.

Yukarıda belirtilen toksisite giderme yaklaşımlarından öte ön veya tam arıtma olarak kullanılabilecek çeşitli kimyasal arıtma yöntemlerinin de toksisite giderme açısından etkinliği literatürde çeşitli çalışmalar ile yer almaktadır (Hao,1996).

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde renk ve KOİ giderme amacıyla kullanılan ozonlama ve kimyasal çöktürmenin hem arıtma verimlilikleri hem de toksisite giderimindeki etkinlikleri tartışılmaktadır.

4.DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI

4.1 Giriş

Tekstil endüstrisi ham atıksuyu toksisitesinin ozonlama ve kimyasal çöktürme ile giderilmesi hedeflenmiştir. Toksisite ile birlikte renk ve KOİ giderimi de araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksu, pamuklu ve sentetik kumaş boyama yapan bir tekstil endüstrisinin boyahane çıkışı dengeleme havuzundan alınmıştır. Deneylerin yürütülmesi için 3 ayrı zamanda numune alınmıştır. İlk alınan atıksu numunesinde sadece ozonlama uygulamaları yapılmış ve bu sonuçlar doğrultusunda alınan ikinci ve 3. numunede ozonlama ve kimyasal çöktürme uygulanmıştır.

4.2 Materyal ve Metotlar

4.2.1 Ozonlama

Ozonlama prosesi gerçek atıksu üzerinde gerçekleştirilmiştir. 1l.'lik ham atıksu numunesine 60-90 dakika boyunca ozon verilerek, belli zaman aralıklarında numune alınmış ve ozon miktarının zamanla değişimi incelenmiştir. Alınan numuneler 45μ'luk filtre kağıdından süzülmüştür. Süzülen numunede toksisite, renk ve KOİ ölçülmüştür.

4.2.1.1 Ozonla Oksidasyon Deney Düzeneği

Deneylerde PCI marka, GL-I modeli, laboratuar ölçekli bir ozonatör kullanılmıştır. Deneylerde besleme gazı olarak nemi ve partikül maddeleri alınmış hava kullanılmıştır. Hava hazırlama ünitesi, PCI marka, AP-05 model, 220 Volt, 5 amper ve 50 Hz'lik bir kompresör ile buna monte vaziyette Puregas marka PHF300A1O6-011 model 150 PSIG (15.56 kg/cm^2) basınca dayanabilen bir kurutucu/soğutucu ve besleme gazındaki partikülleri tutan bir filtreden oluşmaktadır. Besleme gazı debisi ve ozon üretim miktarı ayarlanabilen ozonatörün özellikleri Tablo 4.2.1.1' de verilmiştir.

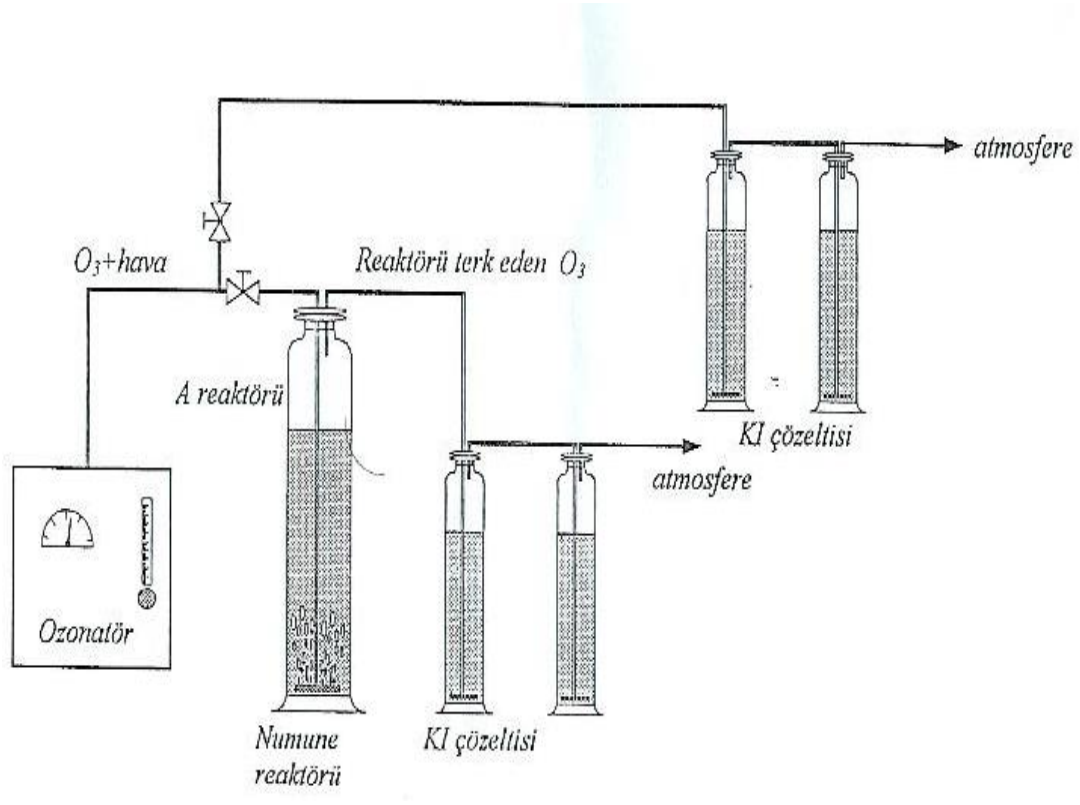
Kompresör, ortamdan alınan havayı filtreden geçirdikten sonra kurutucu/soğutucu ünitesine göndermekte, nemi alınmış ve soğutulmuş hava ozonatöre gönderilmektedir. Ozonatörde 8000 voltluk bir yüksek akım altından geçen hava içindeki oksijen, ozonatördeki iki elektrot arasındaki potansiyel farkı yardımıyla atomlarına ayrılmakta ve kararsız bir gaz olan ozon meydana gelmektedir. Deneylerde bir litre numune alacak , iç çapı 40 mm (dış çap 43 mm) ve yüksekliği 1100 mm olan bir cam reaktör kullanılmıştır. 30 mm çapında bir difüzör tabandan yaklaşık 80 mm yüksekliğine sabit olarak yerleştirilmiştir.

Ozonatöre bağlı ve içerisinden ozon + hava geçen boru iki hatta ayrılmaktadır. Birisi başlangıç şartlarının bilinmesi amacıyla (numuneye verilen ozon miktarının ölçülmesi) birbirine seri bağlı içinde potasyum iyodür (KI) bulunan iki adet 250ml'lik gaz yıkama şişesine, diğeri ise reaktörü terk eden ozon miktarının ölçülmesi için reaktöre seri bağlı aynı boyutlarda iki adet gaz yıkama şişesine bağlanmıştır. Ozonatöre hava taşıyan ve ozonatörden çıkan ozon+hava'yı taşıyan borular ile reaktör ve gaz yıkama şişelerine olan bütün bağlantılar teflon borular yardımıyla yapılmıştır. Deneysel çalışma düzeneği Şekil 4.2.1.2 'de görülmektedir.

Tablo 4.2.1.1 Ozonatörün özellikleri (Sevimli, 2000)

	Hava ile besleme	Oksijen ile besleme
Ozon üretim hızı(ayarlanabilir)	0.454 kg/gün	1.14 kg/gün
Ozonun gaz içindeki kons.*	%2	%3
Besleme gazı debisi (ayarlanabilir)	0.566 m^3/saat	0.906 m^3/saat
Gaz basıncı (ayarlanabilir)	15 PSIG = 1.06 kg/cm^2	1.04 bar
Giriş akımı ve gücü	220 V, 50/60Hz, 20 Amp.	
Dew Point	-60 ^oC ve daha aşağısı	

*kons. = konsantrasyonu



Şekil 4.2.1.2 Ozon ile deneysel çalışma düzeneği (Sevimli, 2000)

4.2.1.2 Ozon Ölçümü

Cihaz çıkışı ozon gazı seri bağlı 2 adet 250 ml. ve %2'lik KI çözeltisi içeren gaz yıkama şişelerinde belirli zaman aralığında toplandıktan sonra 10ml. 2N H_2SO_4 ve 2-3 damla nişasta indikatörü ilavesinden sonra 0,1N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilmiş ve ozon dozajı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

Giriş Ozon dozajı (mg/dak.) = (A * N * 24) / t (4.1)

Burada

A: Harcanan titrant(sodyum tiyosülfat miktarını(ml)

N: $Na_2S_2O_3$ Normalitesi

t : Ozonlama süresi dakikasını göstermektedir.

Daha sonra ozon reaktörüne 1L atıksu konularak ozonlama yapılmış ve cihaz çıkışı ozon gazı seri bağlı 2 adet 250 ml. ve %2'lik KI çözeltisi içeren gaz yıkama şişelerinde belirli zaman aralığında toplandıktan sonra 10ml. 2N H_2SO_4 ve 2-3 damla nişasta indikatörü ilavesinden sonra 0,1N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilmiş ve harcanan ozon miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

Harcanan Ozon Dozajı = Giriş Ozon dozajı – Çıkış Ozon dozajı (4.2)

4.2.2 Kimyasal Çöktürme

Toksisitenin giderimine etkisini görmek üzere ham atıksu ve ozonlama sonrasına olmak üzere Alum ile kimyasal çöktürme deneyleri uygulanmıştır. Kimyasal çöktürme deneyleri efektif hacmi 250 ml olan beherlere 200 ml atıksu numunesi alınarak yapılmıştır. Alum çöktürmesi için pH değerleri olarak 6 ve 6,5'ta çalışılmış ve alumun 500-2000 mg/l arasında değişen konsantrasyonları uygulanmıştır.

Jar-test deneylerinde 2 dakika 100 dev/dak.'lık hızlı ve 20 dakika 30 dev/dak'lık yavaş karıştırma işlemi uygulandıktan sonra atıksu 1 saat çökelmeye bırakılmış ve çökelme sonrasında üst faz alınarak 45µ'luk filtre kağıdından (Sartorious) süzülmüştür. Süzülen numunede toksisite, renk ve KOİ ölçülmüştür.

4.2.3 Toksisite Ölçümü

Daphnia magna ile toksisite ölçümü IRSA (1977) metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre numune %50 seyreltildikten sonra efektif hacmi 50 ml

olan test bardaklarında 5 adet 24 saatlik yeni doğmuş *D. magna* ile 24 saat sabit oda sıcaklığında (20±2ºC) min. 6 mg/l çözünmüş oksijen konsantrasyonu sağlanacak şekilde temas ettirilmiştir. Numunelerin pH'ı optimum pH olan 8.0'e getirildikten sonra toksisite deneyleri yapılmıştır. Deneyler şahit deney ile birlikte 4 kez tekrar edilmiştir. 24 saat sonra her bir bardak içerisinde ölen hayvan sayılarak toplam ölüm yüzdesi belirlenmiştir. Hareket edemeyen hayvanlar cansız olarak kabul edilmiştir.

4.2.4. Renk Ölçümü

Renk ölçümünde 45μ'luk filtre kağıdından süzülen numunelerde 450, 500 ve 550 nm dalga boylarında spektrofotometre ile ölçüm yapılmıştır. Bununla birlikte Pt-Co cinsinden de renk ölçümü yapılmış % renk giderimi hesaplanmıştır.

4.2.5 Analitik Ölçümler

Pt-Co biriminde renk ölçümü için HACH marka cihaz kullanılmış ve Pt-Co birimi cinsinden sonuçlar kaydedilmiştir. Absorbans ölçümü için PHARMACIA marka spektrofotometre kullanılmış ve 400-700 nm dalga boyları arasında ölçümler yapılmıştır. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan parametreler Standart Methods(1995)'e göre ölçülmüştür. Numunenin süzülmüş olarak tanımlanan kısmını elde etmek için vakum filtrasyonu yardımıyla numune 0.45 μm por çaplı Milipore membran filtrelerden süzülmüştür. Askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) ölçümlerinde ise Milipore AP40 tipi cam yünü filtreler kullanılmıştır.

Tüm çözeltiler çift distile su kullanılarak hazırlanmıştır.

Arıtılabilirlik çalışmalarında; günlük hazırlanmış, H_2O_2 (%30)(Merck) ve $Al_2(SO_4)_3$ kullanılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

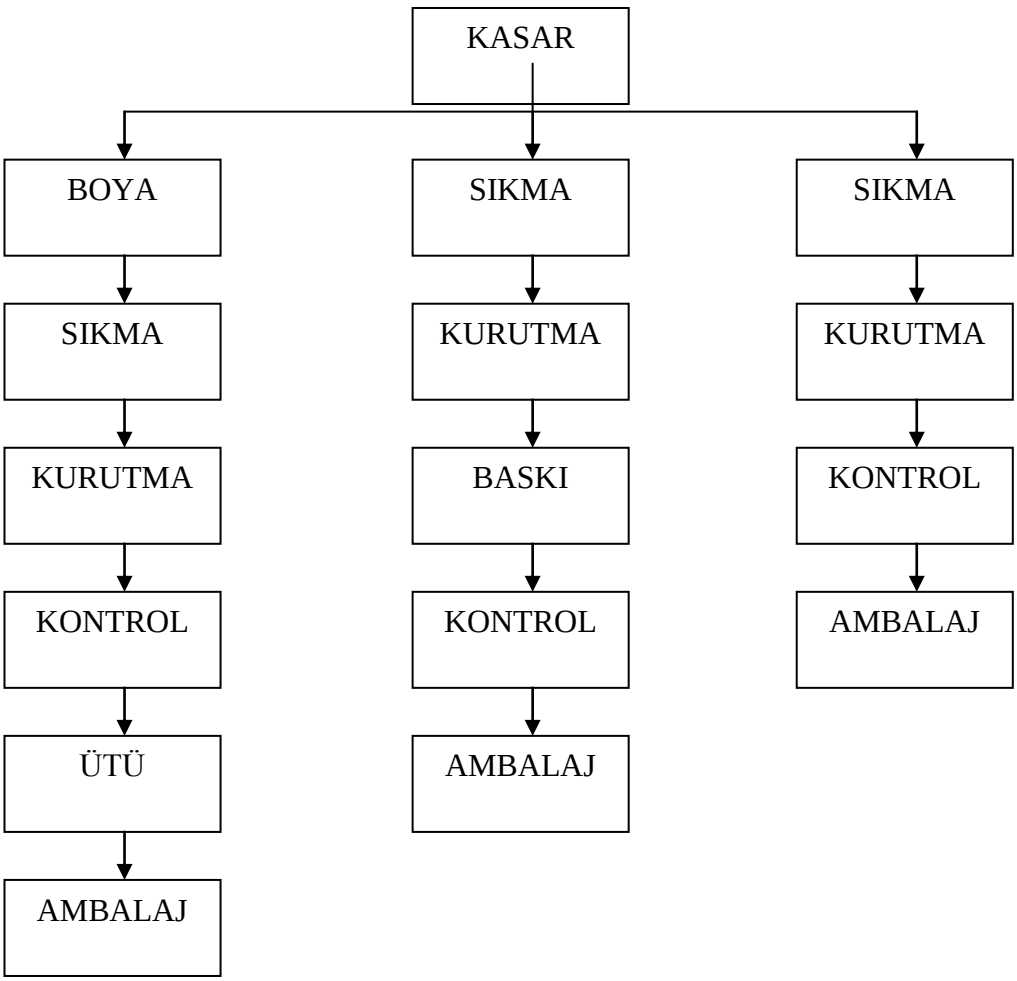
5.1 Endüstrinin Tanımı

5.1.1 Üretim Prosesi

Bu çalışmanın uygulama kısmı için Ayazağa yakınlarındaki pamuklu ve sentetik kumaş boyaması yapan bir tekstil endüstrisinden yararlanılmıştır. Bu endüstride sadece biyolojik arıtma sistemi mevcut olup çıkış suyu endüstrinin yakınlarındaki bir alıcı ortama verilmektedir. Endüstride pamuklu ve sentetik boyama prosesleri sonucu oluşan atıksular dengeleme havuzunda toplanmaktadır. Dengeleme havuzunda yaklaşık 2 saat bekletilen atıksu daha sonra bir foseptikte bekletilen evsel atıksu ile birlikte biyolojik arıtmaya verilmek üzere pH dengelemesi yapılması için HCl ilave edilen birime gelmiştir. Biyolojik arıtma için uygun pH'ya gelen atıksu buradan biyolojik arıtma sistemine alınmakta ve daha sonra direkt olarak alıcı ortama verilmektedir. Tesiste günlük su kullanımı 500 m^3/gün'dür. Kullanılan su kuyulardan alınmakta ve gerektiği zamanlarda tankerler yardımıyla takviye yapılmaktadır. Endüstride atıksu; boyama, kazan blöflerinden, filtre ve yer yıkamadan ve az miktarda evsel kullanımdan kaynaklanmaktadır.

İncelenen tesiste 130 personel 3 vardiya haline haftanın 6 günü (Boyahanede 7 gün) çalışılarak üretim yapmaktadır. Tesiste pamuklu kumaş ve sentetik kumaş üretimleri olmak üzere iki ayrı üretim aşaması bulunmaktadır.

Pamuklu ve sentetik kumaş üretim proseslerine ait akım şemaları Şekil 5.1.1.1 ve Şekil 5.1.1.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1.1.1 Pamuklu Kumaş Üretimi Akım Şeması

Kullanılan hammadde ve yardımcı maddeler aşağıda verilmiştir.

Pamuklu kumaş : 1350 ton/yıl

Sentetik kumaş : 670 ton/yıl

Reaktif boya : 10,3 ton/yıl

Dispers boya : 6,8 ton/yıl

Pigment boya : 2,7 ton/yıl

Hidrojen peroksit : 18,5 ton/yıl

Tuz : 122 ton/yıl

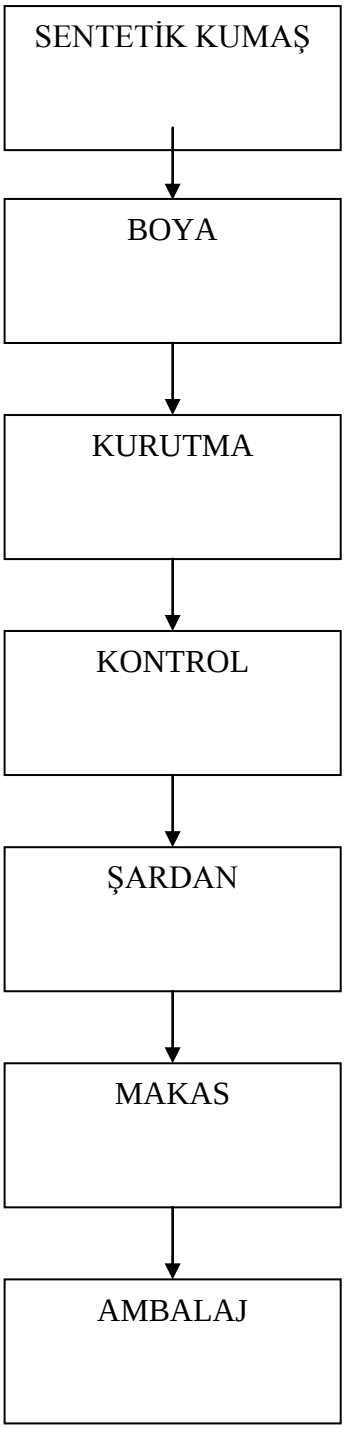
Soda : 5,7 ton/yıl

Yüzey aktif madde : 3,8 ton/yıl

Asetik asit : 11 ton/yıl

Tuz asiti : 5,7 ton/yıl

Katyon aktif yumuşatıcı : 8,6 ton/yıl



Şekil 5.1.1.2 Sentetik Kumaş Üretimi Akım Şeması

5.1.2 Endüstrinin Konvansiyonel Atıksu Karakterizasyonu

Atıksu oluşumu 500 m^3/gün'dür. Proses atıksu tankından farklı zamanlarda alınan numunelerin konvansiyonel atıksu karakterizasyonu Tablo 5.1.2.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1.2.1 Tekstil endüstrisi konvansiyonel atıksu karakterizasyonu

Parametre	Numune 1		Numune 2		Numune 3	
(mg/l)	Giriş 1	Çıkış 2	Giriş 1	Çıkış 2	Giriş 1	Çıkış 2
KOİ	1200	200	1600	300	1560	210
Süzülmüş KOİ	700	150	950	150	900	200
BOİ	200	20	150	15	170	15
AKM	250	180	750	500	250	160
UAKM	175	75	330	205	190	80
TKN	33	11	70	15	16	8
NH_3-N	5	<1	45	6	5	3
Toplam Fosfor	2	4	30	17	14	11
Sülfat	590	--	525	--	550	--
Klorür	1600	--	1650	--	1750	--
Alkalinite	--	--	--	--	470	--
İletkenlik(ms/cm)	--	--	9400	--	12500	--
Renk (Pt-Co)	1060	1840	3300	2600	1000	1440
pH	7,8	6,8	8,8	8,8	8,6	8,1

1- Proses çıkışı dengeleme havuzundan alınan numune.
2- Biyolojik arıtma çıkışı alınan numune.

5.2. Toksisite Giderme Yaklaşımları

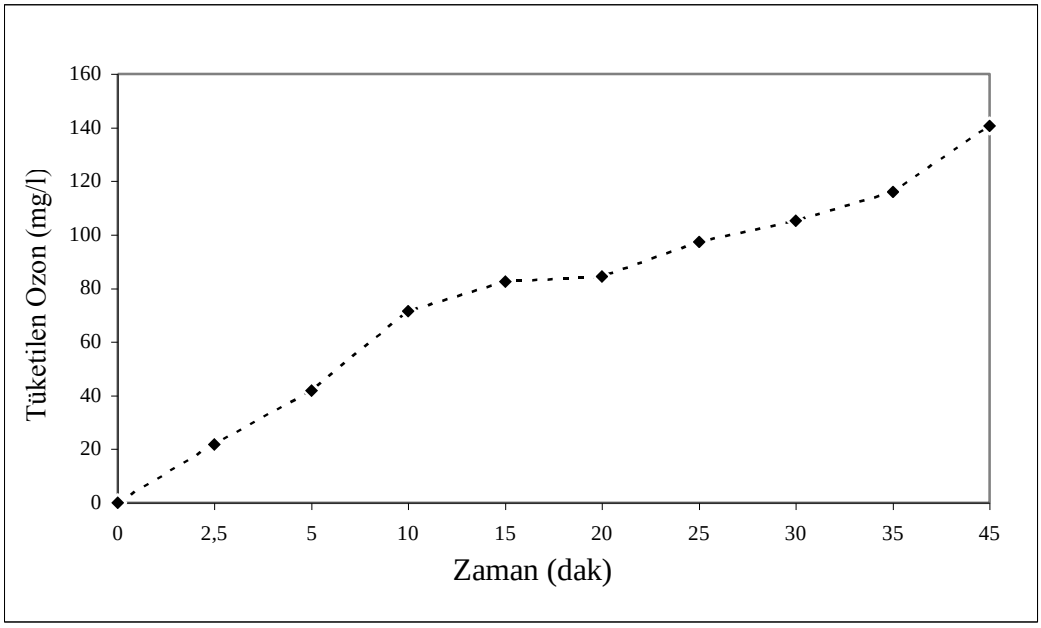
Alınan numunelerde ozonla oksidasyon ile atıksuyun toksisite, renk ve organik madde miktarındaki değişim, zamana bağlı olarak incelenmiştir. Deneylerde atıksuyun ozonlaması değişik ozon konsantrasyonları altında gerçekleştirilerek, bu parametrenin ozonla oksidasyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

5.2.1 Numune 1'e Uygulanan İşlemler

5.2.1.1 Numune 1'e Uygulanan Ozonlama Prosesi Sonuçları

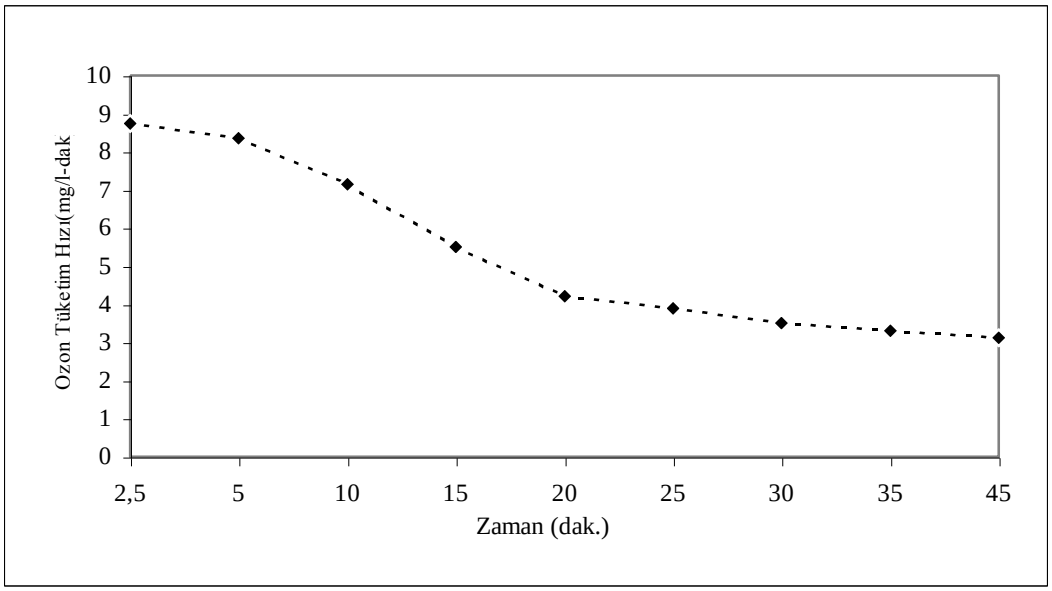
Ham atıksu toksisitesi %100 olarak ölçülen Numune 1'de 2,5. dakikadan 45. dakikaya kadar kendi pH'sında ozonlama uygulanmış ve her ozonlamada ayrı ayrı tüketilen ozon miktar (mg/l) ve tüketim hızları (mg/l-dak) hesaplanmıştır. Şekil 5.2.1.1'de tüketilen ozon miktarının zamanla değişimi, Şekil 5.2.1.2'de ozon tüketim hızının zamanla değişimi, Şekil 5.2.1.3'te ise absorbansın transfer edilen ozon miktarı ile değişimi verilmektedir.

Şekil 5.2.1.1'den de görüldüğü gibi 10. dakikaya kadar hızla artan bir ozon tüketimi olmuş, 10-15. dakikalardan itibaren bu artış oranı giderek azalmış ve 45.dakika sonunda tüketilen toplam ozon miktarı 140,6 mg/l'ye ulaşmıştır.



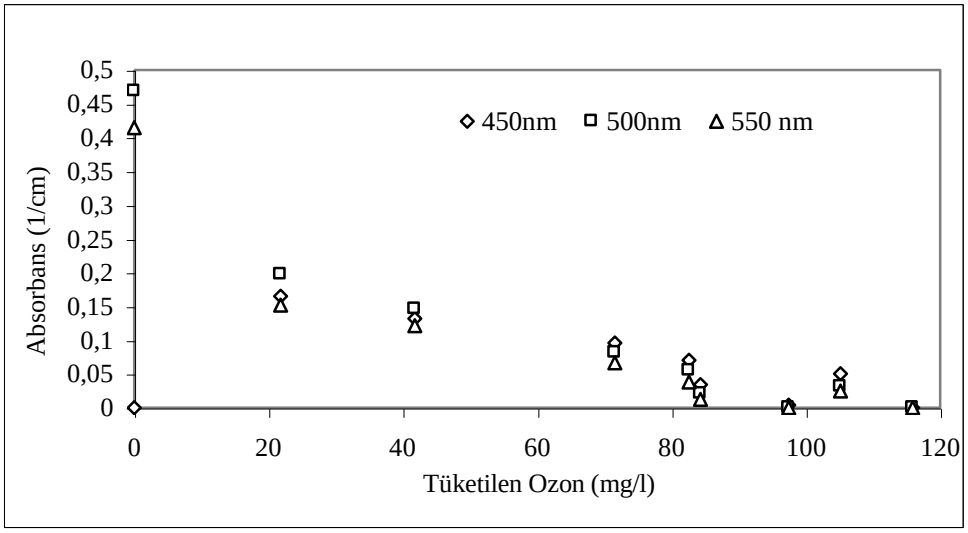
Şekil 5.2.1.1 Numune 1 için tüketilen ozon miktarının zamana göre değişimi (Giriş ozon dozajı = 9,6 mg/dak)

Birim zamanda tüketilen ozon miktarı (ozon tüketim hızı,OTH) ise 8,73 mg/l-dak.'dan başlayarak giderek azalmış, 25. dakikadan itibaren sabit bir değere 3.8 mg/l-dak.'ya ulaşmış ve 45. dakika sonunda 3.125 mg/l-dak.'da sabitlenmiştir (Şekil 5.2.1.2).



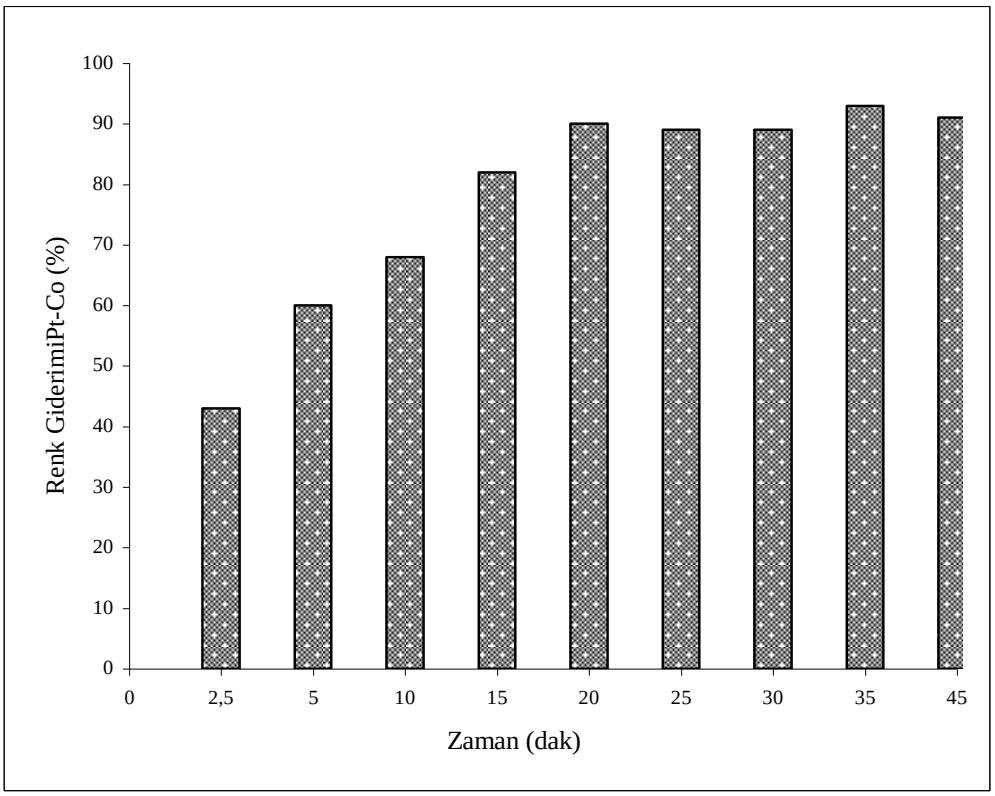
Şekil 5.2.1.2 Numune 1 için ozon tüketim hızının zamana göre değişimi

Şekil 5.2.1.3'ten görüldüğü gibi absorbans 15.dakikadan itibaren 82,56 mg/l ozon konsantrasyonuyla büyük oranda (%85-90) giderilmiş, maksimum absorbans giderimi 25. dakikada %90-95 olarak elde edilmiştir.



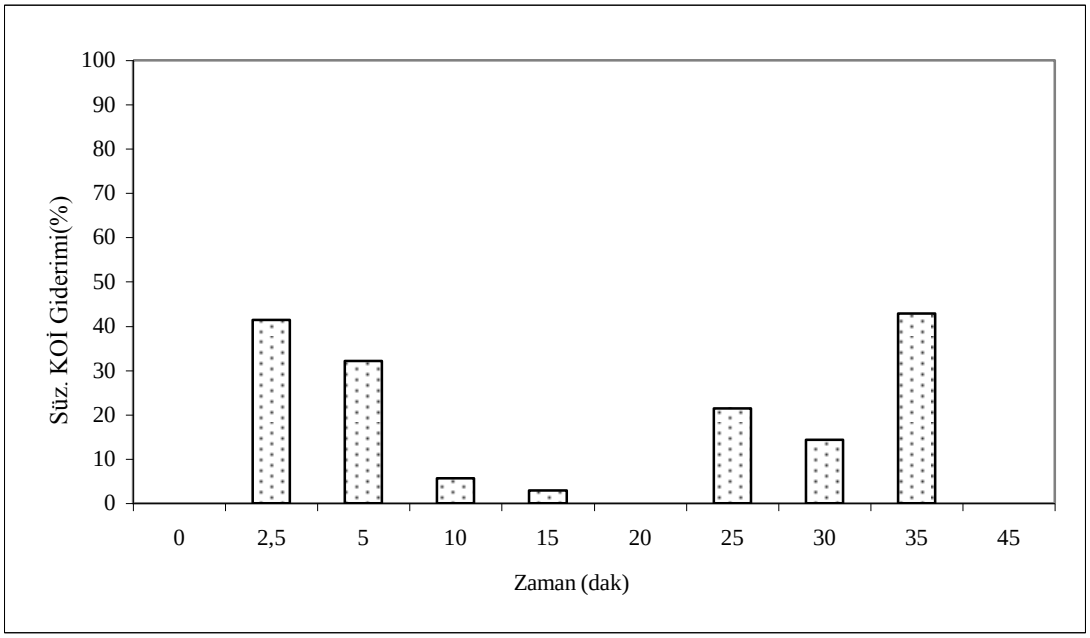
Şekil 5.2.1.3 Numune 1 için absorbansın tüketilen ozon miktarı ile değişimi (Giriş ozon dozajı = 9,6 mg/dak)

Renk giderimi 2,5. dakikadan itibaren başlamış (%43), optimum renk giderimi ise 20. dakikada %90 olarak elde edilmiştir. Bu dakikadan sonra çok fazla bir renk değişimi gözlenmemiştir(Şekil 5.2.1.4).



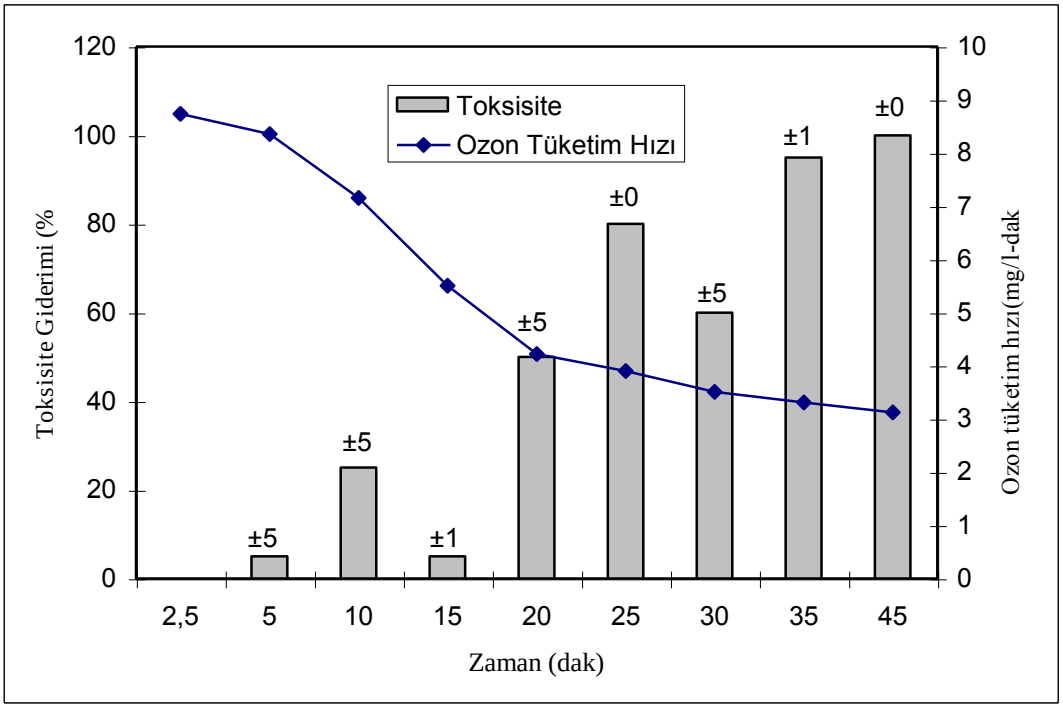
Şekil 5.2.1.4 Numune 1 için renk gideriminin zamana göre değişimi

Şekil 5.2.1.5'ten görüldüğü gibi, 0-15 dak. süresince ozonlamanın çökelmeye ve çözünmeye etkisinden dolayı yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiş (%30-40) fakat artan ozon dozlarında ozonun floklara etkisinden dolayı flokların tekrar parçalandığı gözlenmiş ve KOİ giderim verimi %3-43 arası salınımlar göstermiş; 35. dakikada maksimum KOİ giderimi (%43) elde edilmiştir.



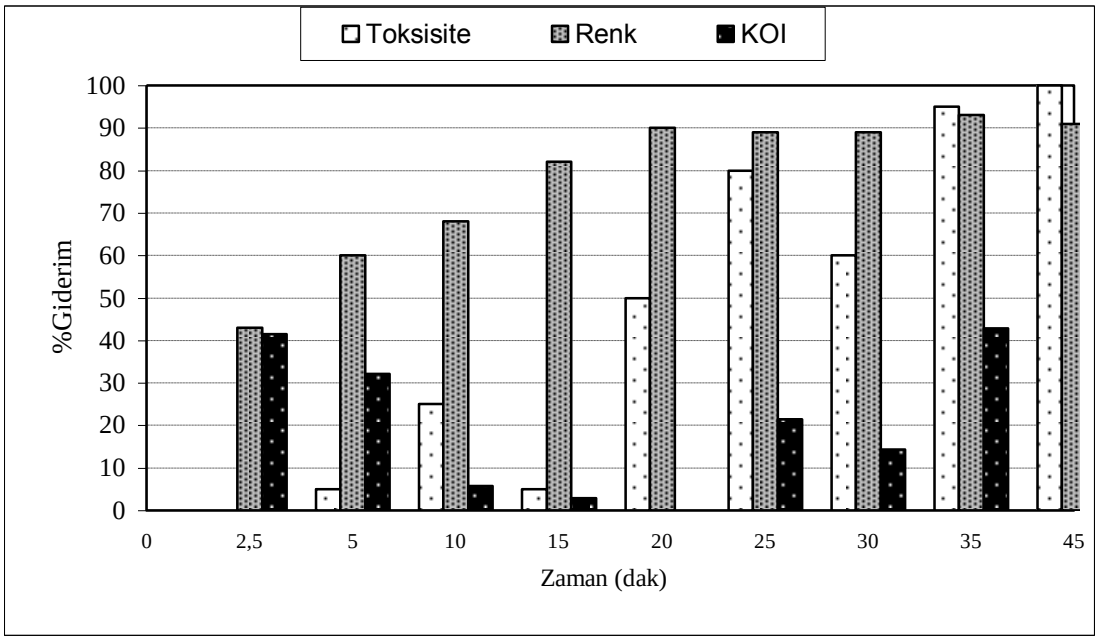
Şekil 5.2.1.5 Numune 1 için KOİ gideriminin zamana göre değişimi

Şekil 5.2.1.6'da verilen toksisite giderimi- tüketilen ozon miktarı ilişkisine göre, birim zamanda tüketilen ozon miktarının sabit kaldığı 20. dakikadan itibaren toksisite % 50 oranında renk giderimine (%90-95) paralel olarak giderilmeye başlamış ve 45 dakika sonunda tamamen giderilmiştir. 20.dakika sonunda %50 toksisite giderimi elde dilmesine rağmen bu değer güvenli bir değer olarak kabul edilemeyeceğinden, 25.dakikadan (%80) sonraki değerler toksisite giderimi için güvenli değer olarak kabul edilmiştir.



Şekil 5.2.1.6 Numune 1 için toksisite giderimi-tüketilen ozon miktarı ilişkisi (Giriş ozon dozajı = 9,6 mg/dak)

1. Numune üzerinde yapılan ozonlama çalışmalarında optimum verim 35. dakikada elde edilmiş bu dakikada KOİ giderimi % 43, toksisite giderimi %95 ve renk giderimi (% 91-98) olarak bulunmuştur (Şekil 5.2.1.7).



Şekil 5.2.1.7 Numune 1 için toksisite-KOİ-renk giderimi karşılaştırması

5.2.1.2 Numune 1'e Uygulanan Hidrojen Peroksit İlaveli Ozonlama Sonuçları

Numune 1'e (600mg/l) hidrojen peroksit ekleyerek 5-45 dek. arası ozonlama işlemleri de uygulanmış ve hidrojen peroksitin ozonlama sırasında toksisite giderimini (%5-10) oranında arttırdığını, renk ve KOİ giderimine etkili olmadığı sonucuna varılmıştır. Tablo 5.2.1.1'de ilk 20 dakika için elde edilen veriler sunulmaktadır.

Tablo 5.2.1.1'den görüldüğü gibi KOİ giderimi çok fazla değişmemiş, ozonlamaya paralel olarak %10-29 arası salınımlar göstermiş, renk giderimi ise %76-99,9 arasında salınımlar göstermiştir. Buna karşın toksisite giderimi 20. dakikadan itibaren %50 ile sınır değere ancak ulaşabilmiştir.

Tablo 5.2.1.1 Numune 1 için ozonlama + (600 mg/l) H_2O_2 uygulama sonuçları

	5 dak	(%)	10 dak	(%)	15 dak	(%)	20 dak	(%)
450 nm (1/cm)	0,094	76	0,045	89	0,011	97	0,01	97
500 nm (1/cm)	0,095	80	0,036	92	0,001	99,9	0	100
550 nm (1/cm)	0,073	82	0,023	94	0	99,9	0	100
Renk (Pt-Co)	360	66	210	80	115	89	135	87
Süz.KOİ (mg/l)	500	29	650	7,1	650	7,1	630	10
Toksisite (%)	100±0	0	80±12	20	55±9	45	50±0	50

5.2.1.3 Numune 1'e Uygulanan Farklı pH Değerlerinde Ozonlama Sonuçları

Numune 1 üzerinde 3 farklı pH değerinde (5, 9, 11) de ozonlama çalışmaları yapılmış, ancak yapılan bu çalışmalarda absorbans ve KOİ gideriminin çok fazla değişmediği; toksisite giderimine ise etkisi olmadığı gözlenmiştir. Bu uygulama sonuçları Tablo 5.2.1.2'de sunulmuştur.

Tablo 5.2.1.2'den görüldüğü gibi, Numune 1'e uygulanan 3 farklı pH değerinde yapılan 10 dek. ozonlama deneylerinde KOİ giderme veriminin %0 ile % 6 arasında

değiştiği, toksisite gideriminin olmadığı ve renk gideriminin %66 ve %82 değerlerinde salınım gösterdiği, artan pH'larda renk gideriminin arttığı, KOİ ve toksisite değişiminin olmadığı gözlemlenmiştir.

Tablo 5.2.1.2 Numune 1 için pH'in ozonlama, toksisite, renk ve KOİ giderimine etkisi.

Absorbans (1/cm)	Atıksu		Farklı pH değerlerinde ozonlama sonrası değerler (% Giderim)					
Dalga boyu	Giriş	Çıkış	pH=5	(%)	pH=9	(%)	pH=11	(%)
450 nm	0,397	0,626	0,165	58	0,13	67	0,103	74
500 nm	0,469	0,63	0,184	61	0,145	69	0,098	79
550 nm	0,415	0,491	0,141	66	0,118	72	0,074	82
Renk (Pt-Co)	1060	1840	550	48	420	60	350	67
KOİ (mg/l)	700	200	700	0	680	3	660	6
Toksisite (%)	100±0	10±0	100±0	0	100±0	0	100±0	0

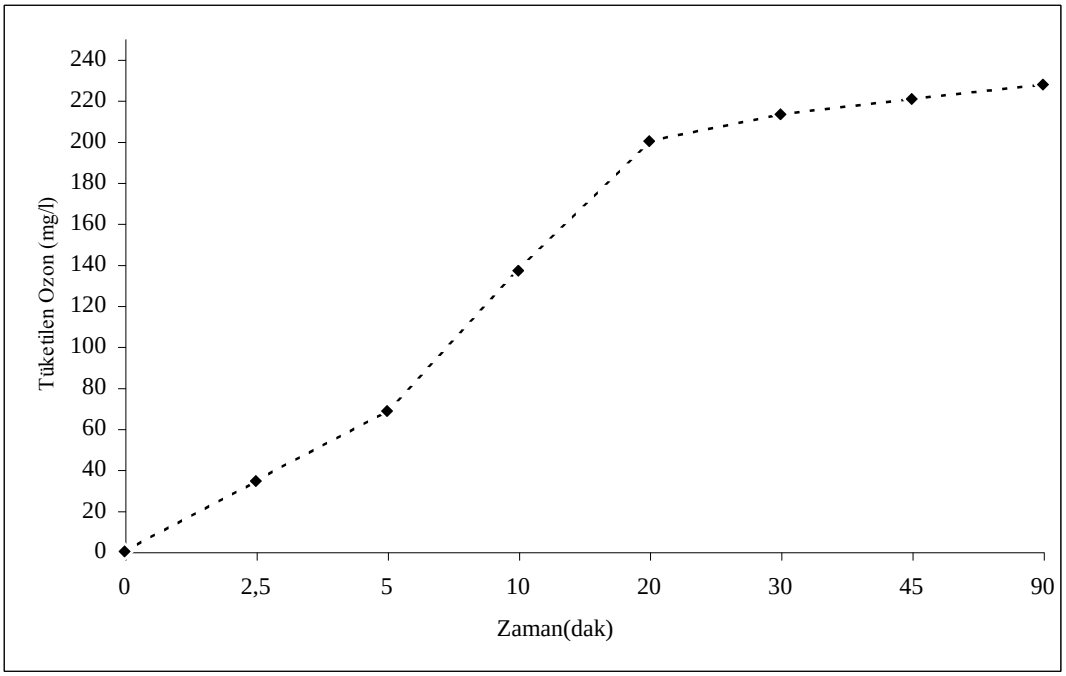
5.2.2 Numune 2'ye Uygulanan İşlemler

5.2.2.1 Numune 2'ye Uygulanan Ozonlama Sonuçları

2. numuneye 1.numuneye uygulanan ozonlama işlemleri uygulanmış; ancak hidrojen peroksit ilaveli ozonlama ve farklı pH'larda ozonlama işlemleri ise istenilen giderim verimleri elde edilemediği için uygulanmamıştır. Uygulanan ozonlama işlemlerine ait transfer edilen ozon miktarı Şekil 5.2.2.1'de, absorbans ve renk giderimi Şekil 5.2.2.2'de ve 5.2.2.3'te, çözünmüş KOİ giderimi profili Şekil 5.2.2.4'te verilmiştir. Renk giderimi 10. dakikada 120 mg/l ozon tüketilerek %90-95 olarak bulunmuştur. Çözünmüş KOİ giderimi 10. dakikada % 20 iken 30. dakikada %40 'a ulaşmıştır.

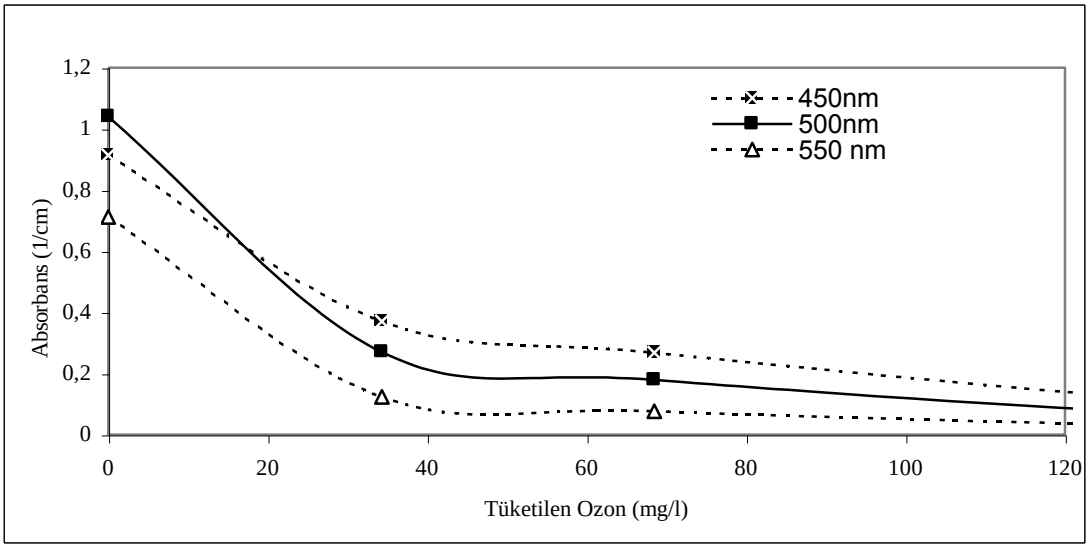
Şekilden görüldüğü gibi 20. dakikaya kadar tüketilen ozon miktarındaki artış hızı oldukça yüksektir. 20. dakikadan sonra artış hızı giderek azalmış ve sabit kalmıştır.

90 dakika sonunda tüketilen ozon miktarı 227,52 mg/l, ozon dozajı ise 2,53 mg/l-dak. olmuştur (Şekil 5.2.2.1).



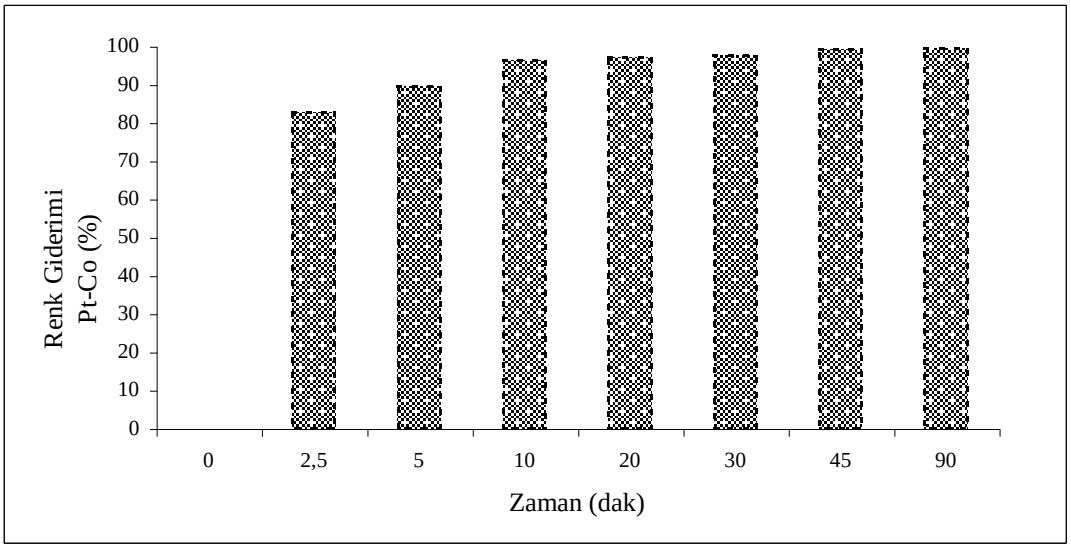
Şekil 5.2.2.1 Numune 2 için tüketilen ozon miktarının zamana göre değişimi (Giriş ozon dozajı = 10 mg/dak)

Şekil 5.2.2.2'den görüldüğü gibi absorbans 5.dakikadan itibaren 68,5 mg/l ozon konsantrasyonuyla büyük oranda (% 85-90) giderilmiş, optimum renk giderimi 20. dakikada % 95-97 olarak elde edilmiştir.



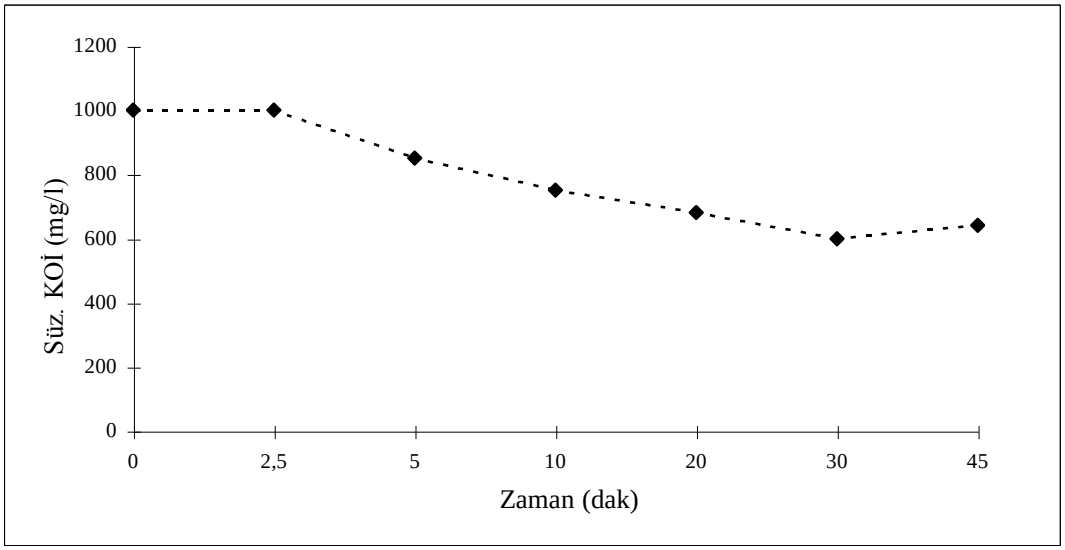
Şekil 5.2.2.2 Numune 2 için absorbansın tüketilen ozon miktarı ile değişimi

Şekilden görüldüğü gibi 2,5. dakikadan itibaren % 80 renk giderimi elde edilmiş, 10. dakikada renk giderimi % 90-95 olarak bulunmuş ve bu dakikadan sonra yavaş bir artışla 45. dakika sonunda % 99 giderim verimine ulaşılmıştır (Şekil 5.2.2.3).



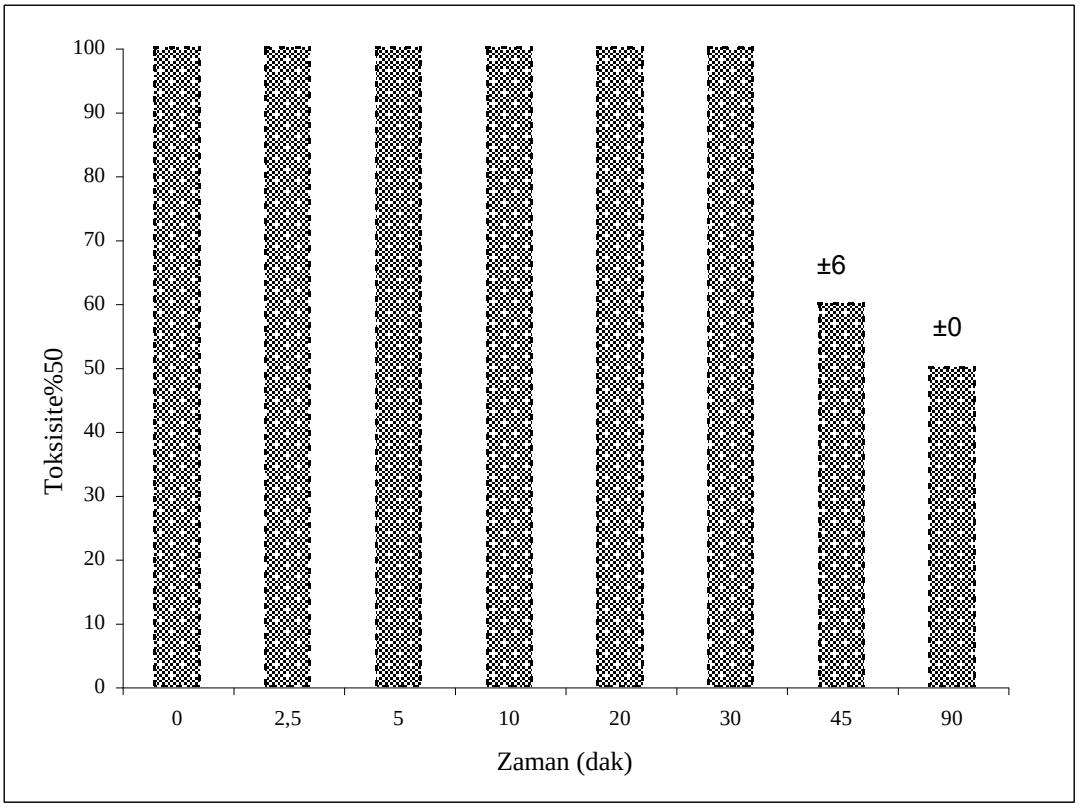
Şekil 5.2.2.3 Numune 2 için renk gideriminin zamana göre değişimi

Şekilden gürüldüğü gibi 2,5 dakika ozonlama süresince sabit kalan KOİ konsantrasyonu (1000 mg/l) artan ozon konsantrasyonuyla düşüşe geçmiş, 30. dakikaya kadar hızla düşen KOİ konsantrasyonu (600 mg/l) 45. dakika sonunda sabitlenmiş ve % 35-40 KOİ giderimi elde edilmiştir (Şekil 5.2.2.4).

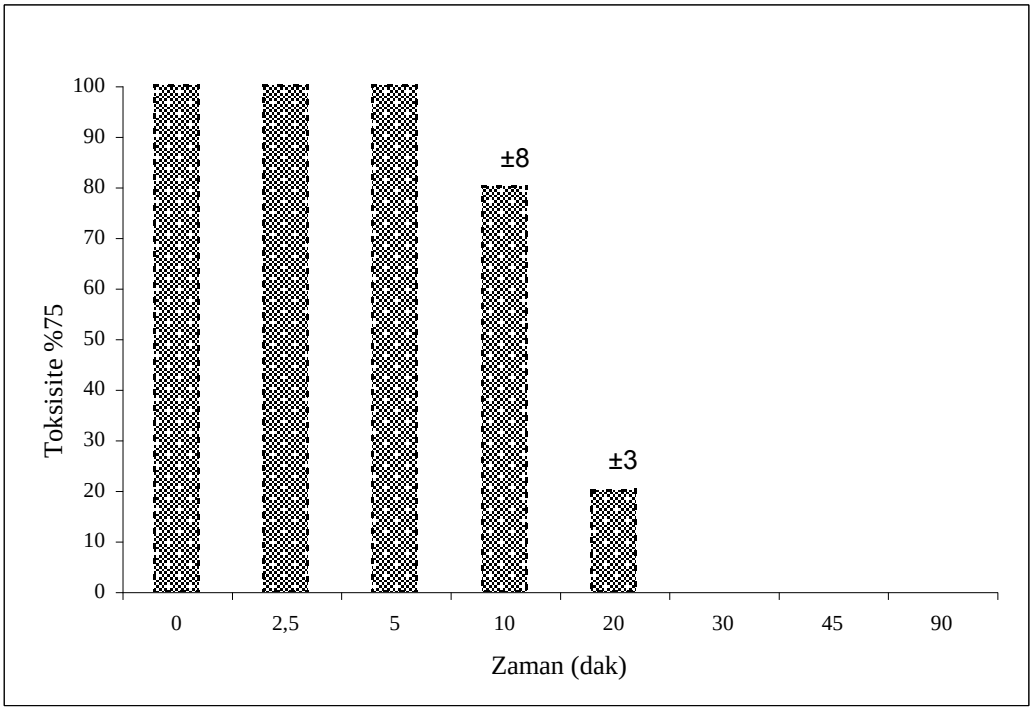


Şekil 5.2.2.4 Numune 2 için KOİ'nin zamana göre değişimi

100 % toksik olan ham atıksuyun ozonla arıtımında 2,53 mg/l-dak ozon dozajı kullanılarak 90. dakikada %50 toksisite giderimi sağlanabilmiştir (Şekil 5.2.2.5). Bu sürenin uzun olduğu düşünüldüğünde ozonlama % 75 seyreltildiğinde % 100 toksik sonuç veren numuneye uygulanmış ve ozonlanmış numunelere yapılan % 75 seyreltmeli toksisite deneylerinde toksisite 20. dakikada ancak % 80 oranında giderilebilmiştir (Şekil 5.2.2.6).

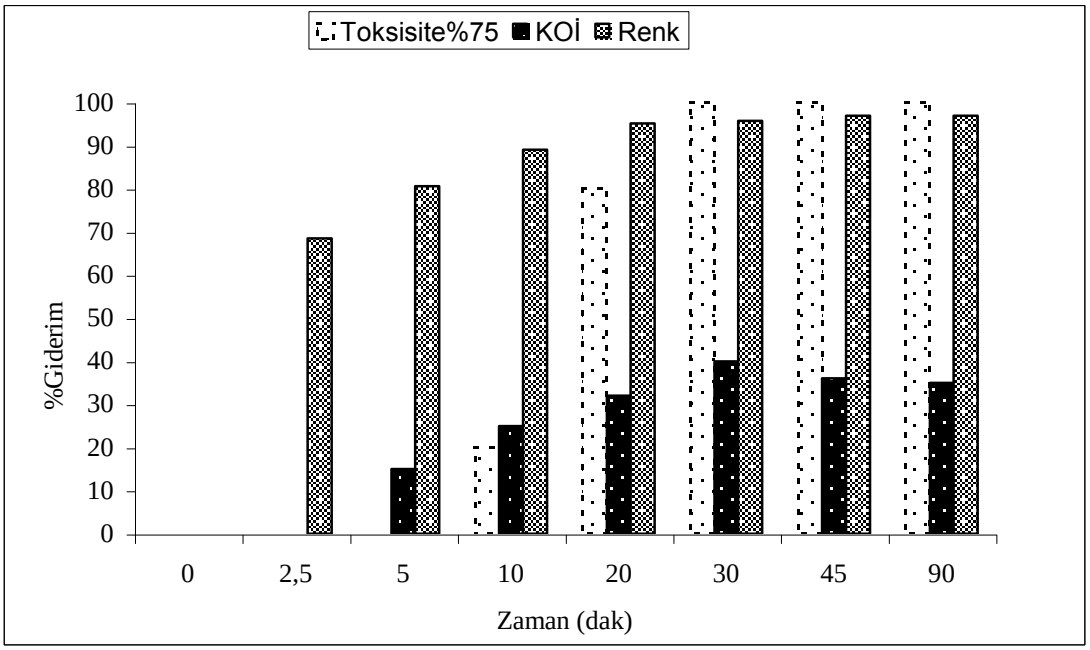


Şekil 5.2.2.5 Numune 2 için % 50 seyreltide yapılan toksisitenin zamana göre değişimi



Şekil 5.2.2.6 Numune 2 için % 75 seyreltide yapılan toksisitenin zamana göre değişimi

2. Numune için yapılan ozonlama çalışmalarında en optimum verim 30. dakikada elde edilmiş, bu dakikada KOİ giderimi % 40, toksisite giderimi %100 ve renk giderimi (%95-98) olarak bulunmuştur (Şekil 5.2.2.7).

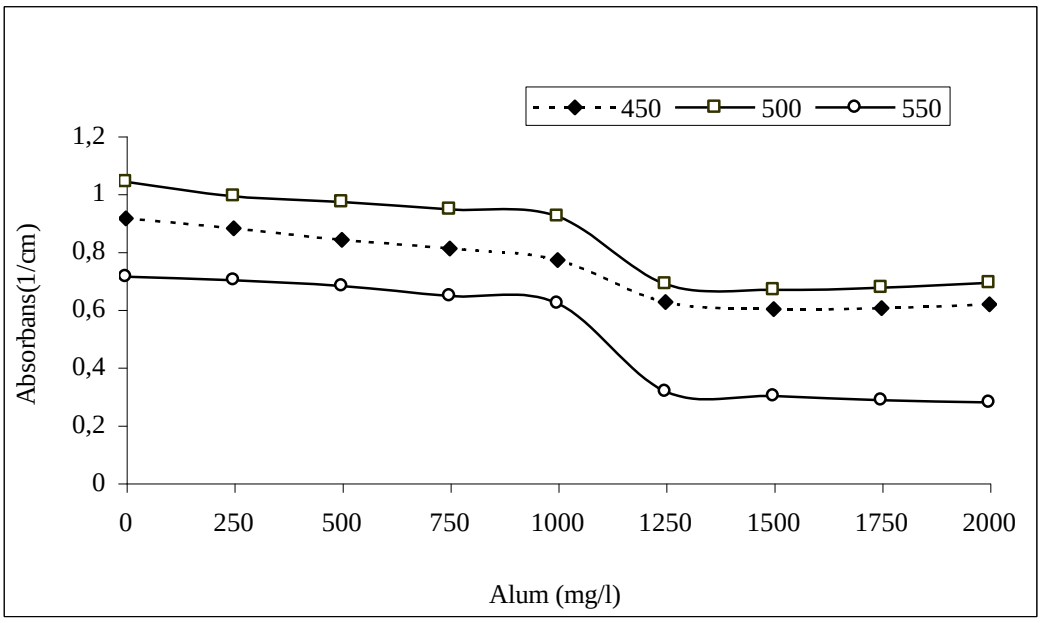


Şekil 5.2.2.7. Numune 2 için toksisite-KOİ-renk giderimi karşılaştırması

5.2.2.2 Numune 2'ye Uygulanan Alumla Koagülasyon Sonuçları

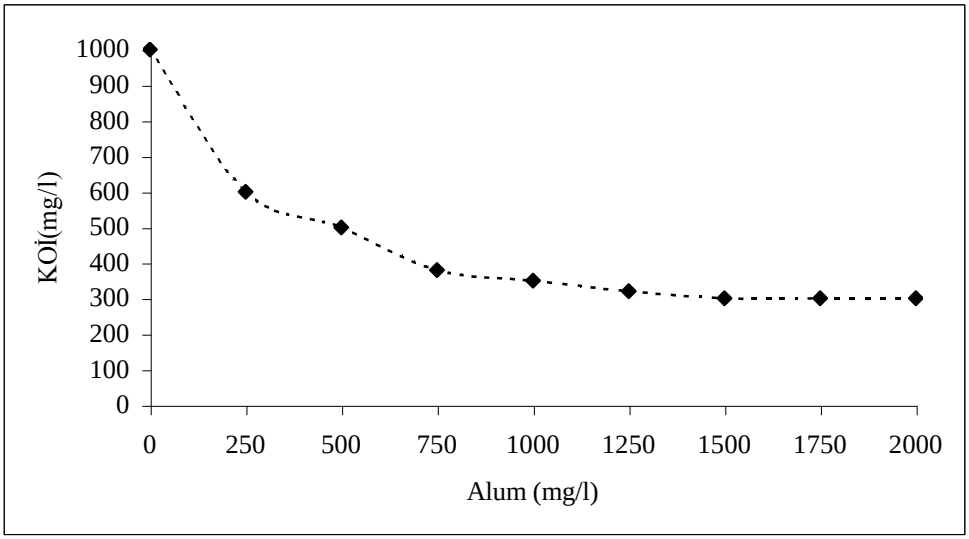
2. numuneye ayrıca 1. numuneden farklı olarak alumla koagulasyon uygulanmıştır. 250-2000 mg/l arasında değişen dozlarda alum ilave edilmiştir. Şekil 5.2.2.8'de alum ilavesi ile absorbans değişimi, Şekil 5.2.2.9'da ise alum ilavesi ile KOİ değişimi yer almaktadır. Bu profillere göre, absorbansın 1250 mg/l alum dozundan sonra, KOİ'nin ise 750 mg/l alum dozundan sonra çok fazla bir giderimi olmamıştır.

Şekil 5.2.2.8'den görüldüğü gibi 1250 mg/l alum ilavesinde oldukça hızlı bir renk giderimi elde edilmiş, bu değerden sonra ilave edilen alum miktarları ise renk gideriminde etkili olmamıştır.



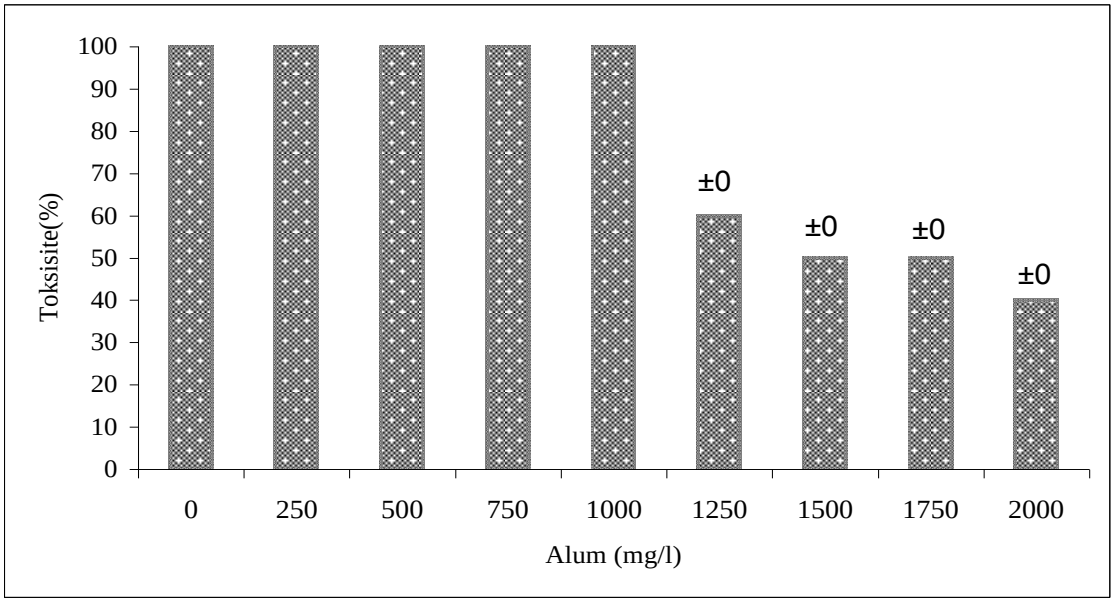
Şekil 5.2.2.8 Numune 2 için absorbansın alum konsantrasyonuyla değişimi

Şekil 5.2.2.9'dan görüldüğü gibi 1250 mg/l alum konsantrasyonundan sonra KOİ giderimi sabit kalmış (%70) ve daha sonraki konsantrasyonlarda KOİ gideriminde değişiklik olmamıştır.



Şekil 5.2.2.9 Numune 2 için KOİ'nin alum konsantrasyonuyla değişimi

Toksisite ise 1500 mg/l alum ilavesinden itibaren giderilmiştir. Bu alum miktarında KOİ giderimi %70, renk giderimi %40-45 olmuştur. Şekil 5.2.2.10' da toksisite giderimi eğrisi verilmiştir.



Şekil 5.2.2.10 Numune 2 için toksisitenin alum konsantrasyonuyla değişimi

Tablo 5.2.2.1'den görüldüğü gibi 1250 mg/l alum ilavesine kadar renk giderimi artmış ve sonra sabit kalmıştır. KOİ giderimi de buna paralel artmış ancak 1500 mg/l değerinden sonra sabit kalmıştır, toksisite giderimi ise 1500 mg/l değerinden sonra % 50 oranında giderildiği için optimum alum miktarı olarak bu değer seçilmiştir.

Tablo 5.2.2.1 Numune 2'ye alumla koagülasyon sonrası KOİ, toksisite, absorbans ve renk değişimleri

Alum Kons.	Süz. KOI		Toksisite (% 50)		Absorbans (1/cm)						Renk	
mg/l	mg/l	%	Kalan (%)	Giden (%)	450 (nm)	%	500 (nm)	%	550 (nm)	%	Pt-Co	%
0	1000	0	100±0	0	0,91	0	1,04	0	0,71	0	3300	0
250	600	40	100±0	0	0,88	4	0,99	5	0,70	2	3150	10
500	500	40	100±0	0	0,84	8	0,97	7	0,68	4	3100	13
750	380	62	100±0	0	0,81	11	0,95	9	0,65	9	3000	20
1000	350	65	100±0	0	0,77	16	0,92	12	0,62	13	2900	32
1250	320	68	60±6	40	0,63	32	0,69	34	0,32	56	2000	35
1500	300	70	50±0	50	0,60	34	0,67	36	0,3	58	1950	37
1750	300	70	50±0	50	0,60	34	0,67	35	0,28	60	1900	38
2000	300	70	40±0	60	0,62	32	0,69	34	0,28	61	1900	38

5.2.2.3 Numune 2'ye Uygulanan Ozonlama Sonrası Alumla Koagülasyon Sonuçları

Numune 2'ye uygulanan alumla koagülasyona alternatif olarak, maliyet açısından daha uygun olabileceği düşünülerek; 10 dak. ozonlama sonrası 250 mg/l ile 1000 mg/l arasında artan miktarlarda alumla koagülasyon uygulanmış, ancak en yüksek dozajda (1000 mg/l) bile yeterli toksisite giderimi (%10) elde edilemediği için bu uygulamaya devam edilmemiştir. Bu uygulama sonuçları Tablo 5.2.2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2.2.2'de görüldüğü gibi artan alum miktarlarında renk giderimi % 60 ile % 95 arasında salınımlar göstermiş ozonlama uygulamasına göre çok fazla renk giderim artışı gözlenmemiştir. KOİ giderimi ise %38 ile %50 arasında salınımlar göstermiş

ozonlama uygulamasına göre çok fazla bir değişim olmamıştır. Toksisite açısından da istenilen giderim verimleri elde edilemediği için ozonlama sonrası alum çalışmalarına bu aşamadan sonra devam edilmemiştir.

Tablo 5.2.2.2 Numune 2 için 10 dak. ozonlama sonrası alum uygulama sonuçları

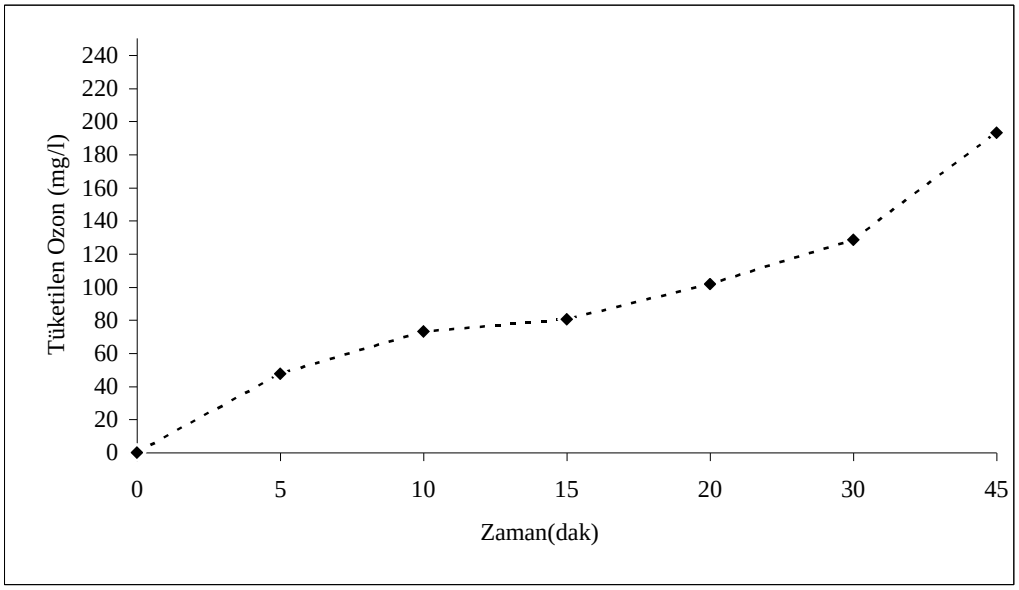
Alum Kons.(mg/l)	250	(%)	500	(%)	750	(%)	1000	(%)
450 nm (1/cm)	0,383	58	0,178	81	0,131	86	0,107	88
500 nm (1/cm)	0,294	72	0,124	88	0,084	92	0,058	94
550 nm (1/cm)	0,218	69	0,074	90	0,051	93	0,033	95
Renk (Pt-Co)	720	78	410	88	300	91	230	93
KOİ (mg/l)	620	38	500	50	600	40	550	45
Toksisite Giderimi (%)	100±0	0	100±0	0	90±5	10	90±0	10

5.2.3 Numune 3'e Uygulanan İşlemler

5.2.3.1 Numune 3'e Uygulanan Ozonlama Sonuçları

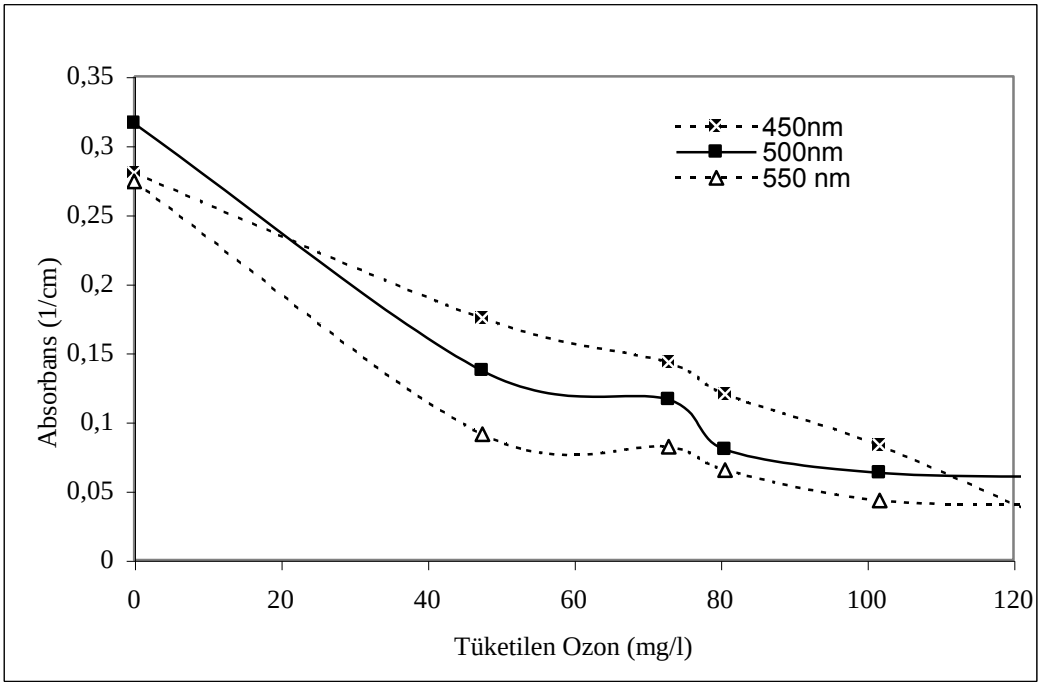
3.numuneye uygulanan ozonlama işlemleri ve alumla koagülasyon uygulanmıştır. Bu numuneye uygulanan ozonlama işlemlerinde toksisite giderim amaçlı transfer edilen ozon miktarı Şekil 5.2.3.1'de, absorbans ve renk değişimi Şekil 5.2.3.2' de ve 5.2.3.3'te verilmiştir.

Şekil 5.2.3.1'den görüldüğü gibi 10. dakikaya kadar hızlı bir ozon tüketimi görülmekte 10. ve 20. dakika arasındaki zaman diliminde bu artış azalmış ve sabit kalmıştır. 20. dakikadan itibaren harcanan ozon miktarındaki artış hızı yükselmiş ve 45. dakikaya kadar sürmüştür.



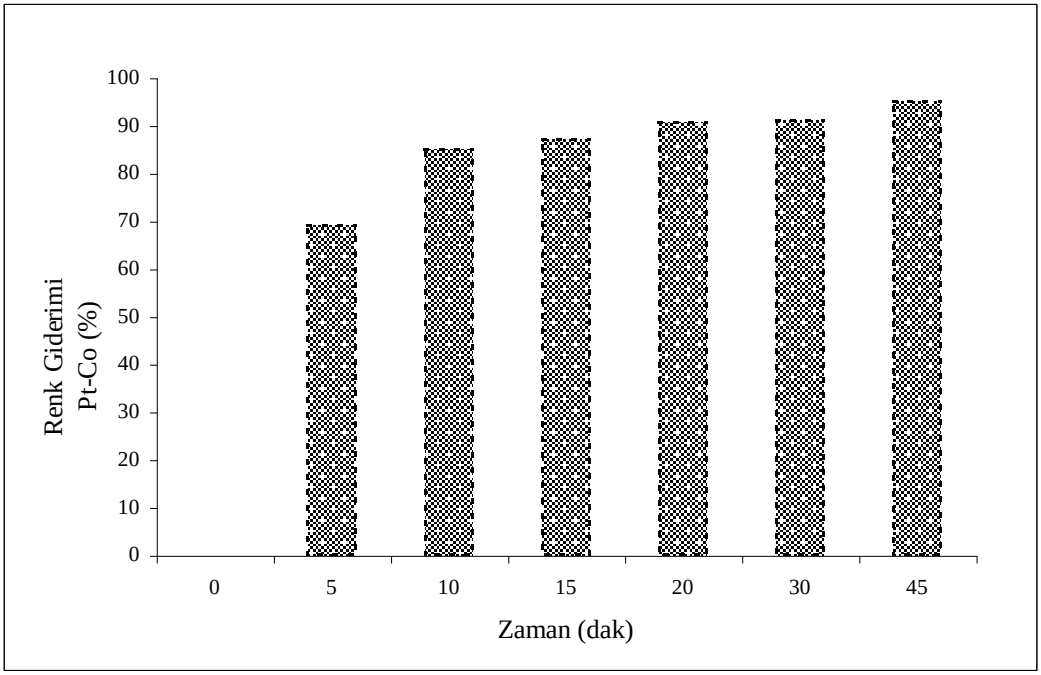
Şekil 5.2.3.1 Numune 3 için tüketilen ozon miktarının zamana göre değişimi (Giriş ozon dozajı = 11,2 mg/dak)

Şekil 5.2.3.2'den görüldüğü gibi harcanan ozon miktarının 47,52 mg/l olduğu değerde renk giderilmeye başlamış bu değerde %60-70 giderim verimleri elde edilmiştir. Maksimum renk giderimi ise 192,96 mg/l konsantrasyonunda %90-98 ile elde edilmiştir.



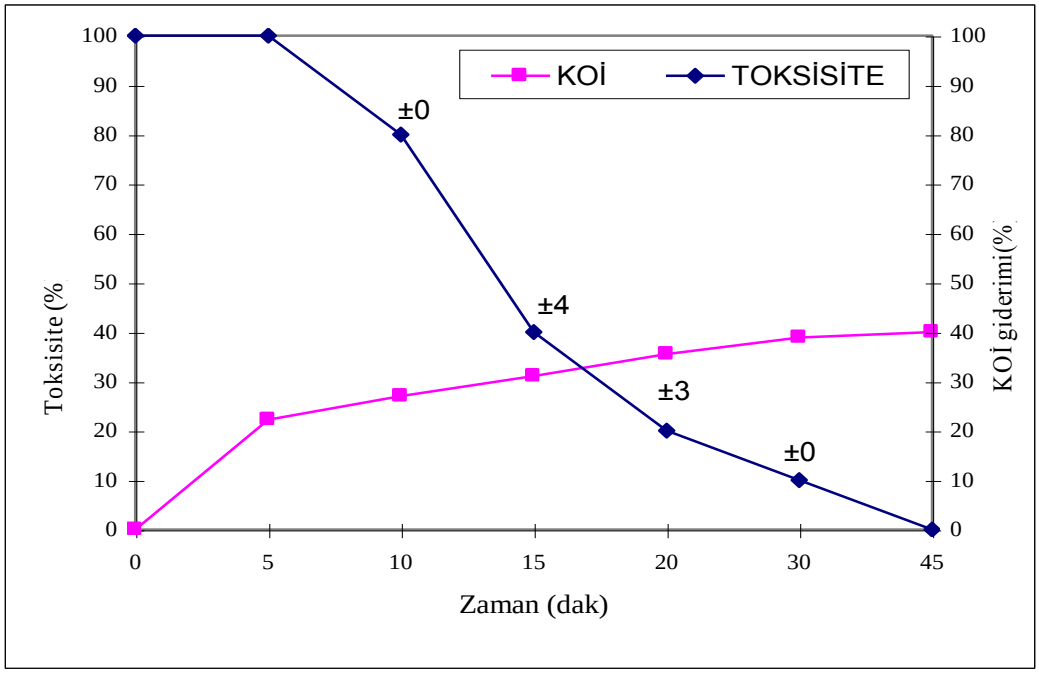
Şekil 5.2.3.2 Numune 3 için absorbansın tüketilen ozon miktarı ile değişimi (Giriş ozon dozajı = 11,2 mg/dak)

Şekil 5.2.3.3'den görüldüğü gibi 5 dak.dan itibaren renk giderimi başlamış bu dakikada %69 renk giderimi elde edilmiştir, 10. dakikadan sonra renk giderme verimindeki artış sabit kalmış 45. dakikada maksimum değer olan %95'e ulaşmıştır.



Şekil 5.2.3.3 Numune 3 için rengin zamana göre değişimi

Toksisite giderimi 10. dakikadan itibaren başlamış bu dakikada % 20 giderim verimi elde edilmiştir. 15. dakikada ise toksisite % 60 oranında giderilmiş, 45. dakikadan itibaren 4,29 mg/l-dak ozon dozajı kullanılarak % 100 giderilmiştir (Şekil 5.2.3.4). KOİ giderimi ise 5. dakikada % 20 iken 45. dakikada % 40 olarak bulunmuştur.

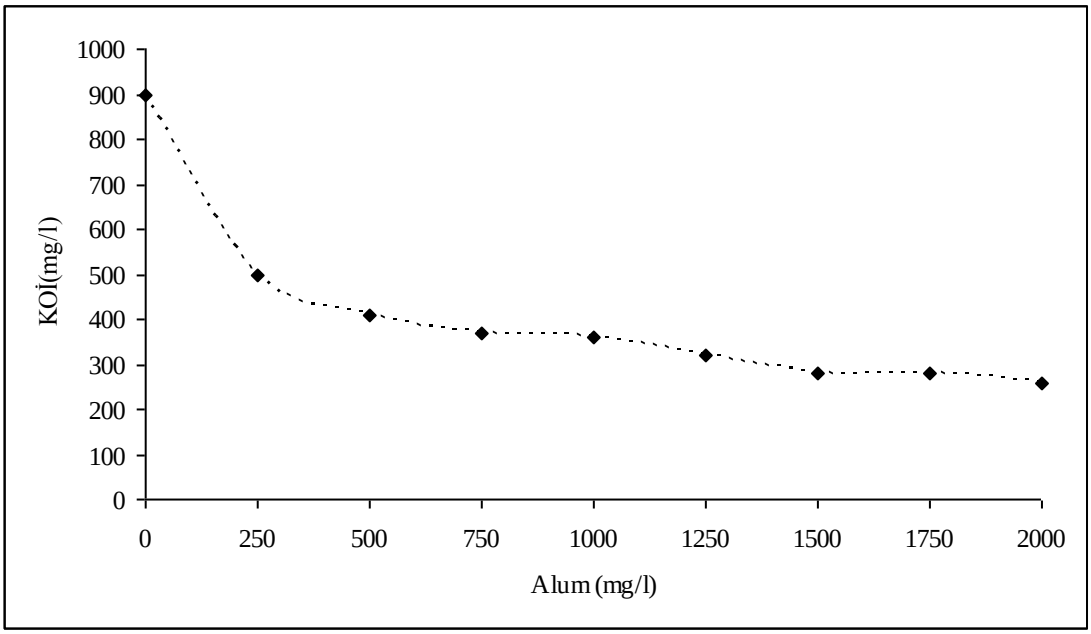


Şekil 5.2.3.4 Numune 3 için toksisite - KOİ giderimi ilişkisi

5.2.3.2 Numune 3'e Uygulanan Alumla Koagülasyon Sonuçları

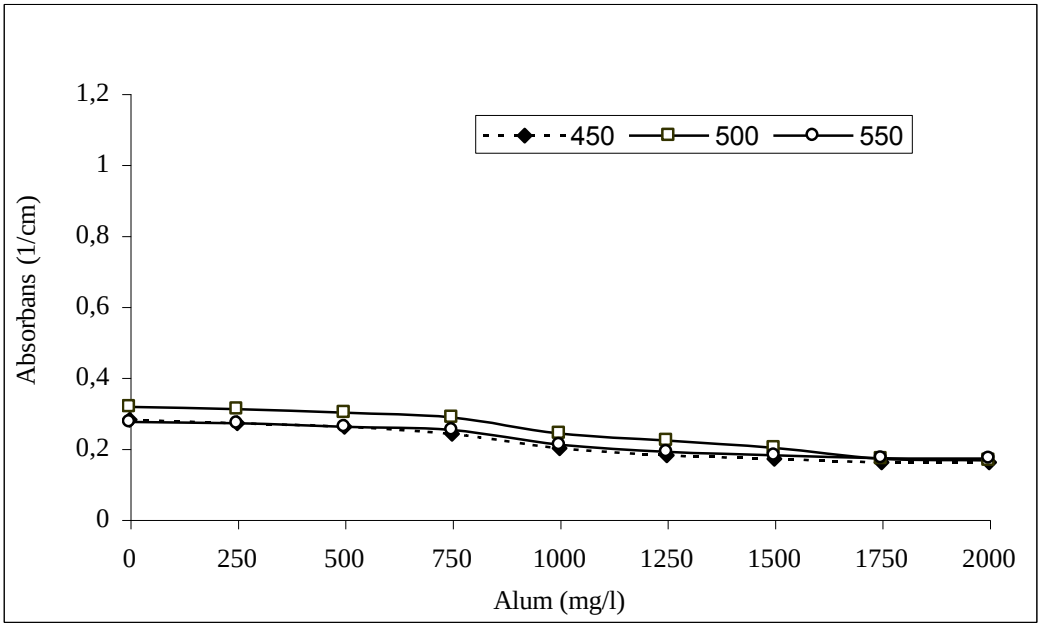
3.Numuneye 2.Numunede olduğu gibi 250-2000 mg/l arasında değişen dozlarda alum ilave edilmiştir. Şekil 5.2.3.5'te alum ilavesi ile KOİ değişimi, Şekil 5.2.3.6'da alum ilavesi ile absorbans değişimi, yer almaktadır. Toksisite 1250 mg/l alum ilavesinden itibaren giderilmiştir. Bu alum miktarında KOİ giderimi % 65, absorbans giderimi %30-35 ve renk giderimi % 35 olmuştur. Bu uygulamaya ait sonuçlar Tablo 5.2.3.1'de özetlenmiştir.

Şekil 5.2.3.5'ten görüldüğü gibi KOİ giderimi 250 mg/l alum ilavesinden itibaren giderek artmış (% 44), 1250mg/l alum ilavesinden sonra sabit kalmış (% 65) ve 2000 mg/l alum ilavesinde maksimum değer olan % 72'ye ulaşmıştır.



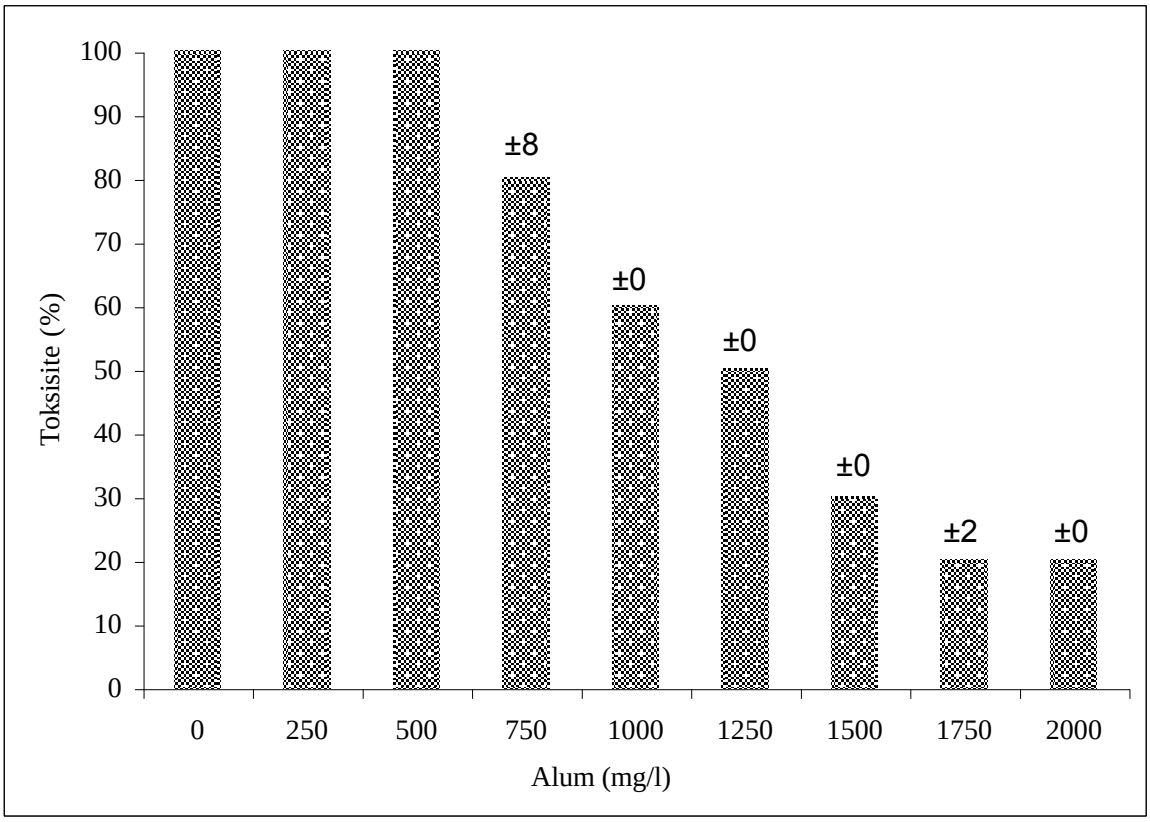
Şekil 5.2.3.5 Numune 3 için KOİ'nin alum konsantrasyonuyla değişimi

Şekil 5.2.3.6'dan görüldüğü gibi renk gideriminde çok fazla bir verim elde edilmemekle birlikte 1000 mg/l alum ilavesinden sonra bu renk giderimi artmış (% 25-30), bu değerden sonra ilave edilen alum miktarları ise renk giderimini çok fazla arttırmamıştır (%40-45).



Şekil 5.2.3.6 Numune 3 için absorbansın alum konsantrasyonuyla değişimi

Toksisite 750 mg/l alum ilavesinden itibaren giderilmeye başlamış, 1250 mg/l alum ilavesinden sonra sınır değer olan %50'ye ulaşılmıştır. 1750 mg/l değerinden sonra sabit kalmış ve bu değerde maksimum giderim verimi % 80 olarak bulunmuştur (Şekil 5.2.3.7).



Şekil 5.2.3.7 Numune 3 için toksisitenin alum konsantrasyonuyla değişimi

Tablo 5.2.3.1'de görüldüğü gibi 1500 mg/l alum ilavesiyle KOİ giderimi % 69, toksisite giderimi % 70 ve renk giderimi % 35-40 olmuştur. Bu değerden sonraki miktarlarda değişimler çok fazla olmadığı için 1500 mg/l değeri optimum değer olarak seçilmiştir.

Tablo 5.2.3.1 Numune 3 için alumla koagülasyon sonrası KOİ, toksisite, absorbans ve renk değişimleri

Alum Kons.	Süz. KOİ		Toksisite (% 50)		Absorbans (1/cm)						Renk	
mg/l	mg/l	%	Kalan (%)	Giden (%)	450 (nm)	%	500 (nm)	%	550 (nm)	%	Pt-Co	%
0	900	0	100±0	0	0,28	0	0,32	0	0,27	0	1000	0
250	500	44	100±0	0	0,27	4	0,31	2	0,27	1	900	10
500	410	54	100±0	0	0,26	7	0,3	5	0,26	5	870	13
750	370	59	80±0	20	0,24	14	0,29	9	0,25	8	800	20
1000	360	60	60±0	40	0,2	29	0,24	24	0,21	23	680	32
1250	320	65	50±0	50	0,18	36	0,22	30	0,19	31	650	35
1500	280	69	30±0	70	0,17	39	0,2	36	0,18	34	630	37
1750	280	69	20±0	80	0,16	43	0,17	46	0,17	37	625	38
2000	260	72	20±0	80	0,16	43	0,17	48	0,17	38	620	38

5.2.4 Amonyak ve Hidrojen Peroksit Toksisite Sonuçları

Toksisitenin 2. numunede ölçülen yüksek amonyak (45 mg/l) konsantrasyonu sebebiyle olabileceği düşünülerek amonyak toksisitesi ölçülmüş, fakat Tablo 5.2.4.1'den de görüldüğü gibi 40 mg/l amonyak konsantrasyonunda bile toksisite gözlenmediği için 2. numunede amonyak toksisite kaynağı olarak gösterilmemiştir.

Tablo 5.2.4.1 Amonyak toksisite sonuçları

Amonyak	Ölü daphnia sayısı			Toplam Ölüm %'si
	1	2	3	Toplam
Şahit	1/5	0/5	0/5	7±1
10 mg/l	1/5	0/5	--	10±1
20 mg/l	1/5	0/5	0/5	7±1
30 mg/l	1/5	1/5	1/5	20±0
40 mg/l	2/5	2/5	--	40±0
50 mg/l	5/5	5/5	5/5	100±0

Yapılan hidrojen peroksit toksisitesi sonuçlarında ise çok düşük konsantrasyonlarda dahi (15 mg/l) hidrojen peroksitin toksisite yarattığı gözlemlenmiştir.

Tablo 5.2.4.2 Hidrojen Peroksit toksisite sonuçları

Peroksit	Ölü daphnia sayısı			Toplam ölüm %'si
	1	2	3	Toplam
Şahit	0/5	0/5	--	0
15 mg/l	5/5	5/5	--	100±0
25 mg/l	5/5	5/5	--	100±0
50 mg/l	5/5	5/5	--	100±0
100 mg/l	5/5	5/5	--	100±0

5.3 Deneysel Verilerin Yorumlanması

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj sonrasında alıcı ortamdaki toksik etkileri *Daphnia magna* yöntemiyle araştırılmıştır. Bu toksisitenin giderilmesinde ozonlama ve kimyasal çöktürme proseslerinin etkisi incelenmiştir. Deney sonuçlarının özet ve yorumları aşağıda sistematik olarak sunulmuştur. Her bir numune için %50 giderme baz alınarak belirlenen optimum koşullar Tablo 5.3.1'de özetlenmiştir.

Tekstil endüstrisinden 3 farklı zamanda alınan atıksular üzerinde yapılan ozonlama çalışmasında her bir atıksu numunesi için farklı sonuçlara varılmıştır. Bu farklılığın sebebi endüstrinin birden fazla proses kullanması ve kumaş türüne göre kullanılan boyaların ve yardımcı maddelerin değişmesidir.

Tablo 5.3.1 Numune 1, 2, 3 için optimum ozonlama giderim koşulları

Atıksu	Numune 1	Numune 2	Numune 3
Ozonlama Süresi (dak)	30	20	30
Toksisite Giderimi (%)	60	80	90
Toplam KOİ Giderimi (%)	50	57	64
Süz. KOİ Giderimi (%)	14*	32	39
Renk Giderimi (%)	92	96	86
Ozon Konsantrasyonu (mg/l)	105	200	129
Ozon Tüketim Hızı (mg/l-dak)	3,5	10	4,3

* 35 dak. için bu değer %35 olarak belirlenmiştir.

Ham atıksuya uygulanan ozonlama çalışmalarında,

1. numune için optimum ozon konsantrasyonu, ozon tüketim hızı ve süresi sırasıyla 105 mg/l, 3,5 mg/l-dak., 30 dak. olarak gözlemlenmiş ve bu optimum şartlarda toksisite giderimi % 60, Süz. KOİ giderimi % 14, renk giderimi % 92 olarak elde edilmiştir.

2.numune için optimum ozon konsantrasyonu ve ozon tüketim hızı artış göstermiş sırasıyla 200 mg/l, 10 mg/l-dak. olarak belirlenmiştir. Optimum ozonlama süresi ise 20 dak. olarak ölçülmüştür. Bu optimum şartlarda % 80 toksisite , % 32 KOİ, % 96 renk giderimi elde edilmiştir.

3.numunede optimum ozon konsantrasyonu, ozon tüketim hızı 1.numunede bulunan sonuçlara paralellik göstermiş 30 dakika optimum ozonlama süresi olarak belirlenmiş, optimum ozon konsantrasyonu ve dozajı ise 129 mg/l ve 4,3 mg/l-dak. olarak bulunmuştur. Bu optimum şartlarda toksisite giderimi % 90, KOİ giderimi % 39, renk giderimi % 86 olarak elde edilmiştir.

Ozonlama uygulamaları 1. numunede farklı pH'larda ve H_2O_2 ilaveli olarak ayrıca tekrarlanmıştır. Bu çalışmalar kapsamında,

- 1. numuneye 3 farklı pH değerinde (5, 9, 11) 10 dak. ozonlama yapılmış fakat amaçlanan % 50 toksisite giderimi elde edilememiştir.

- 1. numuneye ayrıca 20 dakika boyunca 600 mg/l H_2O_2 ilaveli ozonlama uygulanmış ancak aynı şekilde amaçlanan toksisite giderimi sağlanamamıştır.

Alumla koagülasyon çalışmalarında ise,

- 2. ve 3. numunelere 250-2000 mg/l aralığındaki konsantrasyonlarda alum uygulanmış ve Tablo 5.3.2'de özetlenen optimum sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 5.3.2 Numune 2, 3 için optimum alumla koagülasyon giderim koşulları

Atıksu	Numune 2	Numune 3
Alum Konsantrasyonu (mg/l)	1500	1500
Toksisite Giderimi (%)	50	70
KOİ Giderimi (%)	70	69
Renk Giderimi (%)	35	36

Buna göre;

- 2. numune için optimum alum konsantrasyonu 1500 mg/l olarak belirlenmiş, bu alum konsantrasyonunda toksisite giderimi % 50, KOİ giderimi % 70, renk giderimi % 35 olarak elde edilmiştir (Tablo 5.3.2).

- 3. numunede elde edilen sonuçlar 2.numune ile paralellik göstermiş ve 1500 mg/l alum konsantrasyonunda % 70 toksisite, % 69 KOİ, % 36 renk giderimi elde edilmiştir (Tablo 5.3.2).

- 2. numuneye ozonlama sonrası alumla koagülasyon uygulanmış en yüksek alum konsantrasyonu 1000 mg/l' de bile amaçlanan (%50) toksisite giderimi elde edilememiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularında *Daphnia magna* ile toksisite izlemesi yapıldıktan sonra, ozonlama ve kimyasal çöktürme proseslerinin toksisite giderme açısından ön arıtma verimlilikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda reaktif ve dispers boyaların kullanıldığı pamuklu ve sentetik kumaş boyama yapan bir tekstil endüstrisinin proses atıksuları dengeleme havuzundan 3 farklı zamanda atıksu numunesi alınmıştır.

Ozonlama çalışmaları 3 aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. aşamada atıksuya belirli zaman aralıklarında (0-90 dak) sabit giriş dozajında (9-11 mg/dak.) ozon verilerek her bir zaman aralığı için ayrı ayrı tüketilen ozon miktar ve tüketim hızları ölçülmüş, ozonun optimum toksisite, KOİ, renk giderme verimleri ve süreleri belirlenmiştir.

2. aşamada 1.atıksuya 600 mg/l H_2O_2 ilave edilerek aynı giriş ozon dozajında belirli zaman aralıklarında (0-20 dakika) ozonun optimum toksisite, KOİ, renk giderme verimleri ve süreleri araştırılmıştır.

3. aşamada 1. atıksuya 3 farklı pH değerinde (5,9,11)'de 5 dak. süresince ozonlama uygulanmış optimum toksisite, KOİ, renk giderme verimleri ve süreleri araştırılmıştır.

Kimyasal çöktürme çalışmaları için inorganik koagülant olarak çok yaygın kullanımından dolayı yalnızca alum kullanılmıştır. 2. ve 3. numunelerde atıksuyun pH'ı 6-6,5'a getirilerek 250-2000 mg/l alum konsantrasyonunda, 2 dakika karıştırma süresinde 100 dev/dak. ve 20 dakika karıştırma süresinde 30 dev./dak. karıştırma hızında optimum toksisite, KOİ, renk giderme verimleri belirlenmiştir.

Yukarıdaki kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- 1. numune için optimum ozonlama süresi 30 dak., tüketilen ozon konsantrasyonu 105 mg/l, ozon tüketim hızı 3,5 mg/l-dak. olarak bulunmuştur. Bu optimum şartlara göre % 60 toksisite, % 14 Süz. KOİ, % 92 renk giderimleri elde edilmiştir.

- 2. numune için optimum ozonlama süresi 20 dakika, tüketilen ozon konsantrasyonu 200 mg/l, ozon tüketim hızı 10 mg/l-dak. olarak bulunmuştur. Bu optimum şartlara göre % 80 toksisite, % 32 Süz. KOİ, % 96 renk giderimleri elde edilmiştir.

- 3. numune için ise optimum ozonlama süresi 30 dakika, tüketilen ozon konsantrasyonu 129 mg/l, ozon tüketim hızı 4,3 mg/l-dak. olarak bulunmuştur. Bu şartlarda % 90 toksisite, % 39 Süz. KOİ, % 86 renk giderimleri elde edilmiştir.

- 1. numuneye uygulanan 3 farklı pH'ta (5, 9, 11) yapılan çalışmalarda % 0 toksisite, % 3-6 KOİ, % 60-80 renk giderimi elde edilmiş fakat bu giderim verimleri yeterli görülmemiştir.

- 1. numuneye uygulanan 600 mg/l H_2O_2 ilaveli ozonlama çalışmalarında % 50 toksisite, % 7-30 Süz.KOİ, % 75-99 renk giderimi elde edilmiş fakat bu giderim verimlerinin ozonlama çalışmalarından daha yüksek olmadığı gözlemlenmiştir.

- 2.numuneye 10 dak. ozonlama sonrası alumla koagülasyon uygulanmış, en yüksek alum konsantrasyonunda bile (1000 mg/l) istenilen toksisite giderimi elde edilememiştir (%10). Ayrıca % 38-50 KOİ ve % 70-95 renk giderimi elde edilmiştir.

Kimyasal Çöktürme Sonuçları :

Kimyasal çöktürme işlemleri inorganik koagülant olarak alum seçilerek yalnızca 2. ve 3. numunelere uygulanmıştır. Optimum pH olarak 6-6,5 seçilmiş, 500-2000 mg/l aralığında artan alum dozajları uygulanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 2. numunede 2000 mg/l optimum alum konsantrasyonu olarak belirlenmiş; bu konsantrasyonda % 60 toksisite, % 70 KOİ, % 42 renk giderimi elde edilmiştir.

- 3. numunede 1500 mg/l optimum alum konsantrasyonu olarak belirlenmiş; bu konsantrasyonda % 70 toksisite, % 69 KOİ, % 36 renk giderimi elde edilmiştir.

Son yıllarda tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde renk ve KOİ giderimi üzerine yoğun çalışmalar yapılmış fakat bu atıksularda toksisite giderimi üzerine yapılan çalışmalar çok yetersiz kalmıştır.Yapılan çalışmalarda özellikle AOP's uygulamalarında D. magna'nın çok hassas olduğu ve güvenilir sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu nedenle D. magna ile toksisite izleme yönteminin Türk standartlarına girmesi gerektiği önerilmiştir.

Bu çalışmada toksisite giderme amaçlı ozonlama ve kimyasal çöktürme prosesi uygulanmış ve toksisitenin literatürde renk ve KOİ giderimi için uygulanan

dozlardan daha düşük dozlar kullanılarak giderildiği fakat 3 numunede de farklı seyreltmeler ve farklı zamanla ve dozajlarda toksisitenin giderilmesi sebebiyle ozonlamanın toksisite giderimi açısından sadece bir ön arıtma olarak önerilebileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca renk için 100 Pt-Co değeri toksisite giderimi için sınır değer olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., 2000 Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Wat. Res*., **34**, (3), 927-935.

APHA/AWWA/WPCF 1989. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edition, *American Public Health Association, Washington DC.*

APHA/AWWA/WPCF 1998. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20 th edition, *American Public Health Association*, Washington DC.

Arambašic M. B., Bjelic S. and Gordona S., 1999. Acute toxicity of heavy metal (copper, lead, zinc), phenol and sodium on Allium cepa L., Lepidium sativum L. and Daphnia magna St.: compative investigations and the pratical applications. *Wat. Res*., **29** (2), 497-503.

Arbuckle, W.B. and Alleman, J.E., 1992. Effluent toxicity testing using nitrifiers and mixrotox™, *Wat Environ Res*, **64**(3), 263-267.

Arslan, İ ve Balcıoğlu A.I, .2001 The effect of pre-ozonation on the H_2O_2/UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry wastewater. *Fifth International Symposium on waste Managment Problems in Agro Industries*, Shiga-Japan, 161-168.

Arslan I., B.I. Akmehmet, ve T. Tuhkanen, 1999. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent UV And Near-UV light-assisted Fenton's reagent , *Chemospehere*, **39** (15), 2767-2783.

Arslan I., I. ve A. Balcioglu, 2001. Degradation of remazol black b dye and its simulated dyebath wastewater by advanced oxidation processess in heterogenous and homogeneous media, *Color. Tech*., **117**, 38-42.

Behechti A., Schramm K.W, Attar A., Nıederfellner J., and Kettrup A., 1998 Acute aqutaic toxicities of four musk xylene derivatives on *Daphnia magna, Wat Res.*, **32** (5), 1704-1707.

Beszedıts S.,1980. Ozonation to decolor textile effluents , *Am. Dyestuff Rep*., 69.

Chen, C-Y., Shing D.C., Huang, J-B., 1999. Toxicity assessment of industrial wastewater treatment by microbial testing method. *Wat Sci Tech*, 39 (10-11), 139-143.

Chen, L.C. 2000. Effect of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone, *Wat. Res*., **34**(3) , 974-982.

Choi, Y.S. and Cho, J.H., 1996. Color removal from dye wastewater using vermiculite, *Env. Tech.* , **17**, 1169-1180.

Churchley, J.H., 1994. Removal of dyewaste colour from sewage effluent – the use of a full scale ozone plant, *Wat. Sci. Tech*., **30**, 3275-284.

Davis, R.J., Gainer, J.L., O'neal, G. and Wu I.i., 1994. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes, *Wat. Env.Res*., **66** , 1.

Dulkadiroğlu, H., Doğruel S., Okutman, D., Kabdaşlı, I., Sözen, S. ve Orhon, D., 2001. Effect of chemical pre – and post- treatment on soluble residual COD in textile wastewater *Fifth Interntional Symposium on waste Mangement Problems in Agro Industries,* Shiga-Japan, 81-88.

El-Geundi, M.S., 1991. Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, *Wat. Res*., 25, (3), 271-273.

Fort D.J.and Stover.E.L, 1996 Long term whole effluent toxicity control ınteraction between ındustrial pretreatment and toxicity reduction evaluation program *51th Purdue Industrial Waste Proceedings, Ann Arbor Press, Inc., Chelsea, Michigan 48118.*

Gaehr F. , Hermanutz F. , Oppermann W., 1994. Ozonation-an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech. Vol. ,* **30**(3),. 255-263.

Germirli, F., Orhon, D., Tünay, O., 1990. Tekstil Endüstrisinde Atıksu Özelliklerini Etkileyen Faktörler – Örnek Tesislerde Uygulama, *İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu'90, Bildiriler Kitabı*, 95-108, İstanbul, Eylül.

Göknil H. ve Toröz İ. 1984. Tekstil endüstrisi atıksularında kontrol ve kısıtlama esasları, *T.C Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı.*

Grau P. ,1991., Textile industry wastewaters treatment , *Wat. Sci. Tech*., **24**, 97-103,

Guida M., Meric Pagano S., Fiorillo S., Iaccarino M., Melluso G., Cioffi B.and Pagano G. 2000. Tossicità dei reflui urbani sottoposti a chiari-flocculazione o a trattamento biologico: determinazione mediante saggi su ricci di mare e Daphnia magna. *Atti del Convegno Nazionale di Ecotossicologia*, Torino,7 luglio. 45- 48.

Gulyas, H., 1997. Processes for the removal of recalcitrant organics from industiral wastewaters, *Wat. Sci. Tech*., **36**(2-3), 9-16.

Hao, O,J., Shin, C-J., Lin, C-F., Jeng, F-T.and Chen, Z-C.,1996. Use of microtox tests for screening industrial wastewater toxicity.*18 th Water Qualiy International '96 Biennial Conference and Exhibition* 23-28 June Singapore., 134-141.

Hartman J.R., Weber A.S., Matsumoto M.R.and Clifford R.L., 1987. Toxicity evaluation of persistent organic contaminant, *42th Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings, Ann Arbor Press, Inc*., Chelsea, Michigan 48118, 265-273.

Hoigné J. ve Bader H.,1983a. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. *Wat. Res.*, **17**, 173-183.

Hoigné J. ve Bader H.,1983b. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II. *Wat. Res.*, **17**, 185-194.

IRSA-CNR. 1977. Metodi analatzi per le acque.

İnsel G., Demiray D., Doğruel S., Okutman D.,Karahan Ö., Dulkadiroğlu H., Sözen S., Babuna F.B., Kabdaşlı I., 2000. Karbon gideren sistemlerin tasarıma yönelik modellenmesi- Tekstil endüstrisi örneği. *İ.T.Ü 7. Endüstriyel kirlenme sempozyumu*, İstanbul.

Kabdaşlı, I.,Ölmez, T. ve Tünay, O., 2001. The factors affecting colour removal from reactive dye bath by ozonation *Fifth Interntional Symposium on waste Management Problems in Agro Industries*, Shiga-Japan, 89-96.

Kang, S.H. and Chang H.M., 1997. Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent, wastewater ,*Wat. Sci. Tech*., **36**(12), 215-222.

Kang, Y.W. and Hwang K.Y., 2000. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process, *Wat. Res*., **34**(10), 2786-2790.

Kitano, M., 1992. Updating of oecd guidelines for the testing of chemicals *Wat Sci Tech*, **25**(11). 465-472.

Kuo, W.G., 1992. Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent, *Wat. Res*., **26**,(7) ,881-886

Li, X.Z. and Zhang, M., 1996. Decolorazation and biodegradability of dyeing wastewater treated by a $TıO_2$- sensitized photo oxidation process, *Wat. Sci. Tech*., **34**(9), 49-55.

Lin, S. H.and Lin, C. M. ,1992. Decolorization of textile waste effluents by ozonation, *J. Environmental Syst.*, 21.

Lin, S. H.and Lin, C. M. ,1993. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Wat. Res.*, **27**(12),1743-1748.

Lin, S.H. and Lo, C.C, 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Wat. Res*., **31**(8), 2050-2056.

Lin, S.H. and Lai, C.L, 2000. Kinetic characteristic of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon belts, *Wat. Res*., **34**, (3), 763-772.

Lin, S.H. and Peng, C.H., 1994. Treatment of textile wastewater by electrochemical method , *Wat. Res*., **8**(2) ,277-282.

Logue C., Koopman B., Brown G.K.and Bitton G., 1989 Toxicity screening in a large, municipal wastewater system Journal WPCF, **61**(5), 632-640.

Mcginnis, B.D., Adams, V.D. and Middlebroks, E.J., 2000. Degradation of ethlene glycol in photo fenton sytems , *Wat. Res.*, **34**(8), 2346-2354.

Meriç Pagano, S, 2002. Evsel atıksularda *Daphnia magna* (su pireleri) ile toksisite izleme, *Su Kirlenmesi Kontrolu Dergisi*,12, **1**.

Meyer, V., Carlsson, F.H.H. and Oellermann, R.A., 1992. Decolourızation of textile effluent using a low cost natural adsorbent material, *Wat. Sci. Tech*., **26**(5-6), 1205-1211.

Morais, L.C., Freitas, O.M., Gonçalves, E.P., Vasconcelos, L.,T. and Beça, C.G.G., 1999. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark variables that define the process , *Wat. Res*., (4), 979-988.

Nicoloau, M. and Hadjivassils, I., 1992. Treatment Of Wastewater From The Textile Industry, *Wat. Sci. Tech*., **25**(1) , 31-35.

Oeller, H.J., Demel, I. Ve Weinberger, G. ,1997. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. *Wat. Sci. Tech*., **35**(2-3), 269-276

O'neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Esteves S. And Wilcox S.J., 2000 .Anaerobic-aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dyes, *Wat. Res*., **34**(8) , 2355-2361.

Orhon, D., Dulkadiroğlu, H., Doğruel, S., Kabdaşlı, I., Sözen, S. ve Germirli, Babuna, F., 2001. Pre- and post- ozonation application in activated sludge systems for a textile mill effluent *Fifth International Symposium on Waste Management Problems in Agro Industries*, Shiga-Japan 169-176.

Panswad, T. and Luangdilok, W., 2000. Decolorazation of reactive dyes with different molecular structures under different enviromental conditions , *Wat. Res*., **34**(17) , 4177-4184.

Paraskeva,P., Lambert, S.D. ve Graham, 1998. Influence of ozonation conditions on the treatibility of secondary effluents. *Ozone Sci. Eng*., 20, 133-150.

Park, T.J., Lee, K.H., Jung, E.J. and Kim, C.W., 1999. Removal of refractoryorganics and color in pigment wastewater with fenton oxidation ,*Wat. Sci. Tech*., **39**(10-11), 189-192.

Perkins, W.S., Judkins, J.F. ve Perry, W.D., 1980. Renovation of dyebath water by chlorination or ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, **12**, 182-187

Rand, G.M. 1995. Fundamentals of aquatic toxicology, effects, environmental fate, and risk assessment, second edition, Taylor &Francis.

Rice, R.G.,1997. Application of ozon efor industrial wastewater treatment - A review. *Ozone Sci. Eng.*,**18**, 477-515.

Schröder, H. Fr., 1996. Non-biodegradable wastewater compounds treated by ozone or ozone/UV- conversion monitoring by substance-specific analysis and biotoxicity testing. *Wat. Sci. Tech*., **33**(6), 331-338.

Sevimli, M.F 2000. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama ile Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Nisan.

Sevimli, M.F. ve Kınacı C., 2001. Decolorization of textile wastewater by ozonation and fenton's reagent, *Fifth Interntional Symposium On Waste Mangement Problems in Agro Industries,* Shiga-Japan, 105-112.

Sözen, S., 1991. Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü, İTÜ, *Su Kalitesi Kontrolü Dergisi,* Cilt 1, Sayı 3, 133-144, İstanbul.

Sponza, D. 1999. Ekotoksikolojik çalışmalarda kullanılan biyotoksisite testlerinin değişik endüstrilerdeki atıksular için değerlendirilmesi, *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu*,Cilt 1 s.552-533.

Tisler, T. and Kondon, J. Z., 1999. Toxicity evaluation of wastewater from pharmaceutical industry to aquatic organism. *Wat. Sci. Tech*., **39**(10-11), 71-76.

Tonkes, M., Graaf,P, J.F. and Graansma, J., 1999. Assessment of complex industrial effluents in the Netherlands using a whole effluent toxicity (or wet) approach. *Wat. Sci. Tech*., **39**(10-11), 55-61.

Trevizo,C.and Nirmalakhandan, N. 1999 Prediction of microbial toxicity of industrial organic chemicals. Wat. Sci. Tech., **39**(10-11), 63-69.

Tünay O. 1984. Tekstil endüstrisi atıksularında kontrol ve kısıtlama esasları, *T.C Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı.*

Tünay O. 2002. Kimyasal Oksidasyon Yöntemlerinin Atıksu Arıtımında Kullanımı, 8. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 18-20 Eylül s. 11-22

Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon D.ve Eremektar, G., 1996. Colour removal from textile wastewater, *Wat. Sci. Tech*., **34**(11), 9-16.

Wangeng, Z., Zhihua Y. and Li W., 1996. Application of ferrous-hydrogen peroxide for the treatment of h-acid manufaturing process wastewater, *Wat. Res*., **30**(12) ,2949-2954.

ÖZGEÇMİŞ

Volkan Enç 1978 yılında Ankara'da doğdu. 1994 yılında Ankara Lisesi'nden mezun olduktan sonra 1996 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2000 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı ve halen Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir.