

BOYAR MADDE İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ ARITIM ALTERNATİFLERİ

*F. Olcay KOCAER**

Ufuk ALKAN

Özet: Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak alıcı ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Günümüzde boyar maddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin maliyeti oldukça yüksektir ve ortaya çıkan büyük miktardaki konsantre çamurun bertarafı problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle büyük hacimli atıksulardaki boyar maddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için biyolojik sistemler gibi alternatif yöntemlere gereksinim vardır. Bu makalede, boyalı tekstil atıksuları için kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtım alternatifleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Arıtım, Boyar madde, Tekstil atıksuları.

Treatment Alternatives for Textile Effluents Containing Dyes

Abstract: The control of water pollution has become of increasing importance in recent years. The discharge of dyes into the receiving waters constitutes only a small portion of water pollution. However the presence of very low concentrations of dyes in receiving waters is aesthetically undesirable. Therefore, treatment processes removing dyes from textile effluents have become important in order to conserve receiving waters. Nowadays, removal of dyes is carried out generally by physical and chemical methods. These methods are often very costly and accumulation of concentrated sludge creates disposal problems. For this reason, there is a need for alternative treatment methods, such as biological treatment which is efficient and economical in removing dyes from large volumes of effluents. This article discusses chemical, physical and biological treatment alternatives for textile wastewaters containing dyes.

Key Words: Treatment, Dyes, Textile wastewaters.

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir.

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. Tablo I'de farklı boyaların kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı boyahane atıksularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir (Correia ve diğ., 1994).

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa

Tablo I. Boyama atıksularının karakteristikleri

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	BOİ, mg/l	TOK, mg/l	AKM, mg/l	ÇKM, mg/l	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sic.'ta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi.

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

TOK: Toplam Organik Karbon

AKM: Askıda Katı Madde

ÇKM: Çözünmüş Katı Madde

Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir: rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorbsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır. Boyama prosesinde sıkça kullanılan yardımcı kimyasallar Tablo II'de listelenmiştir (Correia ve diğ., 1994). Tablo II, boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıftaki boyar maddelerin birlikte kullanılabilir olması çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin kimyasının yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir.

Tablo II. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici/düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorbsiyonun artırılması

Parlak renkli olan ve suda çözünebilir reaktif ve asit boyar maddeler konvensiyonel arıtma sistemlerinden etkilenmeden çıktıkları için çevresel açıdan en sorunlu boyalar olarak kabul edilirler. Bu boyaların belediye arıtma sistemlerindeki aerobik gideriminin yetersiz kaldığı bilinmektedir (Correia ve diğ.,1994).

2. KİMYASAL YÖNTEMLER

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıttırma yöntemidir.

2.1. Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderilir.

2.1.1. H₂O₂-Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir (Kang&Chang, 1997).

Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H₂O₂ kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır (Sewekow, 1993).

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Robinson ve diğ., 2001).

2.1.2. Ozon

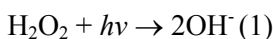
Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins (1995) tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır.

Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır (Perkins ve diğ., 1995). Yüksek katarsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ila %87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır (Wu&Wang, 2001). Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir.

Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir (Robinson ve diğ., 2001).

2.1.3. Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar.



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Unkroth ve diğ. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır.

Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır (Robinson ve diğ., 2001). Genellikle, pH 7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi sözkonusudur (Slokar ve Marechal, 1998). Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

2.1.4. Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl⁺ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal-kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar ve Marechal, 1998). Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

2.1.5. Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektrodta geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu sözkonusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum,...) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyarmaddesi içeren atıksularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir (Vlyssides ve diğ., 2000). Pelegrini ve diğ. (1999) tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyar maddenin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır.

Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Naumczyk ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderileriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

2.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, Al₂(SO₄)₃, FeCl₃, FeSO₄ ve kireç sayılabilir. Tünay ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi

sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle flokleştirme maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

2.3. Cucurbituril ile Arıtım

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır (Robinson ve diğ., 2001). Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH'nın, sıcaklığın ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır (Karcher ve diğ., 1999). Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir.

3. FİZİKSEL YÖNTEMLER

3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi sözkonusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir.

Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklik kömürüdür. Bataklik kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklik kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklik kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır (Robinson ve diğ., 2001).

3.2. Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'ın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeyli yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir (Machenbach, 1998). Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir (Rozzi ve diğ., 1999). Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımını açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri,

ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir (Robinson ve diğ., 2001).

3.3. İyon Değişimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doyumluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünabilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson ve diğ., 2001).

4. BİYOLOJİK YÖNTEMLER

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir.

4.1. Aerobik Yöntem

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki bir çok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır (Willmott ve diğ., 1998). Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştirmediği belirlenmiştir (Nigam ve diğ., 1996.). O'Neill ve diğ. (2000a) atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır.

Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur (Coughlin ve diğ., 1997). Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganzeze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir (Robinson ve diğ., 2001, Palma ve diğ., 1999). Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4.5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır (Kapdan ve Kargı, 2000)

4.2. Anaerobik Yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir. Anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir.

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanmayan suda çözünür reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köpürüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır. (Robinson ve diğ., 2001). Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır (Chinwetkitvanich ve diğ., 2000).

Sponza ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boya larının anaerobik arıtma ile renksizleşebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır.

Azo bağı kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşimin halkasının açılması ve hidrosilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir (O'Neill ve diğ., 2000b).

4.3. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlelerin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır. (Robinson ve diğ., 2001).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tekstil atıksuları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atıksular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyar maddeler ve toksik bileşikler içermesi olasılığının yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıksuların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır.

Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan mevcut renk giderme metodları rengin çamurda yoğunlaştırılması veya renkli moleküllerin kısmen ya da tamamen parçalanmasını içermektedir. Boya giderimi için fiziksel ve kimyasal metodların kullanılması özellikle atıksu hacmi küçük olduğunda etkili olmaktadır. Bu durum membran filtrasyonu veya cucurbituril gibi yöntemler için de geçerlidir.

Kimyasal çöktürme yönteminde kullanılan kimyasalların maliyeti ve oluşan çamur problemi şüphesiz yöntemin en büyük dezavantajlarıdır. Oksidasyon yöntemlerinin uygulanmasını sınırlayan faktör ise toksik yan ürünlerin oluşma potansiyelidir. Fiziksel yöntemler içinde yaygın şekilde kullanılan adsorpsiyon yönteminde aktif karbon kullanımı arıtım verimliliği açısından etkili olurken malzemenin pahalı oluşu ve rejenerasyon ihtiyacı dezavantaj oluşturmaktadır. Daha ucuz adsorbanların kullanımı rejenerasyon ihtiyacını ortadan kaldırırken bertaraf edilmesi gereken atık problemi doğmaktadır. Diğer bir fiziksel metod olan membran filtrelerde, ayırmadan sonra kalan konsantrite atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı gibi dezavantajlar sözkonusudur. İyon değiştiriciler için en büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Nispeten ucuz sistemler olan konvansiyonel aktif çamur sistemleri yalnız başına etkili bir renk giderimi sağlayamadığı için genellikle kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle veya anaerobik yöntemle birlikte kullanılmaktadır. Bazı özel aerobik türlerin kullanılmasıyla etkin bir renk giderimi sağlanabilmesine rağmen klasik aktif çamur sistemlerinde renk giderimi genel olarak biyokütleyle olan adsorpsiyonla sağlanmaktadır. Sistemde meydana gelen düşük renk giderimi, sistem çıkış suyunun alıcı su kaynakları için gerek estetik gerekse ekolojik açıdan bir risk oluşturmasına neden olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ön arıtımın kullanılabilirliği üzerinde odaklanmaktadır. Anaerobik arıtmayla boyar maddeye rengini veren kromofor grupları parçalanabilmektedir. Kombine bir anaerobik-aerobik prosesle hem etkili bir renk giderimi sağlanabilmekte hem de yüksek bir KOİ giderim verimine ulaşabilmektedir. Bu nedenle boyar maddelerin aerobik ve anaerobik giderim mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasına ve arıtmadan sorumlu türlerin tespitine yönelik çalışmalar hız kazanmalıdır. Farklı tipteki boyar madde ve yardımcı kimyasallardan oluşan karışımların, farklı karbon kaynaklarının ve farklı reaktör konfigürasyonlarının denendiği laboratuvar çalışmalarıyla prosesin verimliliği araştırılmalıdır.

6. KAYNAKLAR

1. Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M. and Panswad, T. (2000) Anaerobic Decolorisation of Reactive Dyebath Effluents By a Two Stage UASB System With Tapioca As a Co-Substrate, *Water Research*, 34(8), 2223-2232.
2. Correia, V.M., Stephonson, T. and Judd, S.J. (1994) Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, *Environmental Technology*, 15, 917-929.
3. Coughlin, M. F. Kinkle, B. K. Tepper, A. and Bishop, P. L. (1997) Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity In Biofilms, *Water Science and Technology*, 36(1), 215-220.
4. Kang, S.F. and Chang, H.M. (1997) Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, *Water Science and Technology*, 36(12), 215-222.
5. Kapdan, İ.A. ve Kargı, F. (2000) Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin *Coriolus Versicolor* ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi, *İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 1-7.
6. Karcher, S. Kornmüller, A. and Jekel, M. (1999) Removal of Reactive Dyes By Sorption/Complexation With Cucurbituril, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 425-433.
7. Machenbach, I. (1998) Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, *Membrane Technology*, 96, 7-11.
8. Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F. (1996) Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24.
9. Nigam, P., Banat, İ. M., Singh, D. and Marchant, R. (1996) Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes, *Process Biochemistry*, 31(5), 435-442.
10. O'Neill, C., Hawkws, F. R., Hawkws, D. L., Esteves, S. and Wilcox, S. J. (2000a) Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye, *Water Research*, 34(8), 2355-2361.
11. O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkws, F. R., Hawkws, D.L. and Wilcox, S. (2000b) Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249-254.
12. Palma, C. Moreira, M.T. Mielgo, I. Feijoo, G. and Lema, J. M. (1999) Use of Fungal Bioreactor As a Pretreatment or Post Treatment Step For Continuous Decolorisation of Dyes, *Water Science and Technology*, 40(8), 131-136.
13. Pelegrini, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Duran, N. (1999) Electrochemically Assisted Photocatalytic Degredation of Reactive Dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 83-90.
14. Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G. (1995) A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37.

15. Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P. (2001) Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
16. Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M. (1999) Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416.
17. Sewekow, U. (1993) Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate, *Melliand Textilberichte*, 74, 153-156.
18. Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L. (1998) Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356.
19. Socha, K. (1991) Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-56.
20. Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H. (2000) Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Arıtılabilirliği, *I.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 19-34.
21. Strickland, A.F. and Perkins, W.S. (1995) Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15.
22. Tünay, O., Kabdaslı, I., Eremektar, G. ve Orhon, D. (1996) Color Removal From Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 9-16.
23. Unkroth, A Wagner, V. and Sauerbrey, R. (1997) Laser-Assisted Photochemical Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, 35(4), 181-188.
24. Vlyssides, A.G. Papaioannou, D. Loizidou, M. Karlis, P.K. and Zorpas, A.A. (2000) Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater, *Waste Management*, 20, 569-574.
25. Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G. (1998) The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41.
26. Wu, J. and Wang, T. (2001) Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, *Water Research*, 35(4), 1093-1099.