



**TEKSTİL ATIKSULARINDA FOTOMEMBRAN
PROSESİNİN UYGULAMA POTANSİYELİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERVE KAYA

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
ARALIK- 2023**

**TEKSTİL ATIKSULARINDA FOTOMEMBRAN
PROSESİNİN UYGULAMA POTANSİYELİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERVE KAYA
ORCID ID: 0009-0007-4739-9345**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NADİR DİZGE
ORCID ID: 0000-0002-7805-9315**

**MERSİN
ARALIK- 2023**

ÖZET

TEKSTİL ATIKSULARINDA FOTOMEMBRAN PROSESİNİN UYGULAMA POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinden kaynaklı atıksuların fotokatalitik ve fotomembran yöntemiyle arıtımı araştırılmıştır. Tekstil endüstrisinde çok fazla ve yaygın bir şekilde kullanılan azo boyar maddeler laboratuvar şartları altında sentetik olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan RR180 ve Safranin sulu boya çözeltilerine pH, miktar, konsantrasyon optimizasyonları yapılarak en iyi koşullarda giderim verimleri araştırılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon proses sisteminde UVA ışık kullanılmıştır. Deney süresi 2 saat olarak tutulmuş ve zamana bağlı numune alınarak ölçüm yapılmıştır. RR180 ve Safranin sulu çözeltileri için optimum koşullarda 2 saatin sonunda %100 giderim verimi elde edilmiştir.

Tekstil fabrikasından çıkan yüksek renk konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtımı ayrı olarak fotokatalitik ve fotomembran sistemine tabi tutuldu. Orijinal pH'ı 10.45, Pt/Co değeri 1000 ppm olan atıksu, fotomembran sisteminde 0.75 g/L ZnO miktarı, 2 saat deney süresi olarak çalışıldı. Renk gideriminde %100, KOİ gideriminde %48 giderim verimi elde edildi. Fotokatalitik sistemde ise aynı şartlarda olan atıksu 4 saat sonunda renk gideriminde %86, KOİ'de %20 giderim verimi elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Tekstil atık suyu, Azo boyalar, Fotokatalitik oksidasyon, Fotomembran

Danışman: Prof. Dr. Nadir DİZGE, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE APPLICATION POTENTIAL OF THE PHOTOMEMBRANE PROCESS IN TEXTILE WASTEWATER

In this thesis, the treatment of wastewater originating from the textile industry by photocatalytic and photomembrane methods was investigated. It has been prepared synthetically under laboratory conditions of azo dyestuffs, which are widely and widely used in the textile industry. pH, amount and concentration optimizations were made to the prepared RR180 and Safranin aqueous dye solutions and their removal efficiency was investigated under the best conditions. UVA light was used in the photocatalytic oxidation process system. The duration of the experiment was kept as 2 hours and the measurement was made by taking the time dependent sample. For RR180 and Safranin aqueous solutions, 100% removal efficiency was obtained after 2 hours under optimum conditions.

The treatment of wastewater with high dye concentration coming from the textile factory was subjected to photocatalytic and photomembrane systems separately. Wastewater with an original pH of 10.45 and a Pt/Co value of 1000 ppm was studied in the photomembrane system with a ZnO amount of 0.75 g/L and an experimental period of 2 hours. 100% removal efficiency was achieved in dye removal and 48% removal efficiency in COD removal. In the photocatalytic system, 86% dye removal and 20% COD removal efficiency were achieved after 4 hours in the wastewater under the same conditions.

Keywords: Textile wastewater, Azo dyes, Photocatalytic oxidation, Photomembrane

Advisor: Prof. Dr. Nadir DIZGE, Mersin University, Department of Environmental Engineering, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bana bilgisini ve tecrübesini en iyi şekilde sunan, çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek gelişmeye katkıda bulunan, tecrübeleriyle karşılaştığım zorlukları kolayca aşmamı sağlayarak hoşgörülü bir çalışma ortamı sunan tez danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Nadir DİZGE'ye

Yüksek lisans eğitimimde ders aldığım değerli hocalarıma ve Çevre Mühendisliği Bölümü'nün bana sunduğu imkânlarla,

Hayatımın hiç kuşkusuz her aşamasında gerek sosyal gerek eğitim hayatımda hiçbir şekilde maddi ve manevi desteği benden esirgemeyen, düştüğümde yeniden ayağa kalkmama yardımcı olan, hiçbir zaman pes etmemeyi bana öğreten, hayatıma değer katan ve her zaman desteklerini yanımda hissettiğim çok kıymetli aileme,

Tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan ve destekleyen arkadaşım Zeynep BİLİCİ'ye

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Aya ALTERKAOUİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Teknolojileri (BAP) tarafından 2022-2-TP2-4757 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Tekstil İşleme ve Boyama Endüstrisi	4
2.1.1. Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı.....	4
2.1.2. Tekstil Endüstrisi Üretim Prosesleri.....	4
2.1.2.1. Kuru Prosesler	6
2.1.2.2. Yaş Prosesler	6
2.1.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Sınıflandırılması.....	8
2.1.3.1. Boyar Maddelerin Çözünürlük Özellikleri	9
2.1.3.2. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına İlişkin Sınıflandırılması.....	9
2.1.3.3. Boyar Maddelerin Farklı Boyama Özellikleri	10
2.1.4. Su Tüketimi, Atıksu Oluşumu ve Kirletici Parametreler.....	12
2.1.5. Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtma Yöntemleri.....	15
2.1.5.1. Fiziksel ve Fizikokimyasal Yöntemler	16
2.1.5.2. Biyolojik Yöntemler	19
2.1.5.3. Kimyasal Yöntemler.....	20
2.1.6. Tekstil Atıksularının Arıtım Performansları.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Deneysel Çalışma	27
3.2. Kullanılan Materyaller	27
3.3. Kullanılan Cihazlar.....	28
3.4. Çözelti Hazırlama.....	28
3.5. Analiz Metodu	28
3.6. Deney Düzenegi	29
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
4.1. pH Optimizasyonu.....	32
4.2. Miktar Optimizasyonu.....	33
4.3. Konsantrasyon Optimizasyonu.....	34
4.4. Tekrar Kullanım Çalışması.....	36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR	42

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Uygulama yöntemine göre boyar maddelerin sınıflandırılması	10
Tablo 2.2. Tekstil işleme ve boya endüstrisi alt sektörlerinde su tüketimi değerleri	12
Tablo 2.3. Tekstil atık sularındaki büyük kirlilik türleri	13
Tablo 2.4. Boyarmadde Fikse Oranları ve Atıksu Karakteristiği	14
Tablo 2.5. Tekstil atıksularının genel özellikleri	16
Tablo 2.6. Tekstil Atıksularının Arıtımında Çeşitli Proseslerin Performans Etkinlikleri	26
Tablo 3.1. Safranin ve RR180 boyasının kimyasal özellikleri	27
Tablo 3.2. Çalışmada kullanılacak cihazlar	28



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Tekstil endüstrisi üretim basamakları	5
Şekil 2.2. Kumaşın ıslak işlenmesinde yer alan adımlar için akış diyagramı	6
Şekil 2.3. Kromofor gruplar	8
Şekil 2.4. Azo boyar maddelerin kimyasal yapısı	10
Şekil 2.5. Tekstil atıksularında uygulanan arıtma yöntemleri	16
Şekil 2.6. Adsorpsiyon Mekanizması	17
Şekil 2.7. Membran Şematik Görünümü	18
Şekil 2.8. Gözenek Boyutlarına Göre Membran Prosesler	18
Şekil 2.9. Koagülasyon-Flokülasyon Mekanizması	19
Şekil 2.10. Işığın dalga boyu spektrumu	22
Şekil 2.11. Fotokatalitik oksidasyonun genel mekanizması	23
Şekil 2.12. Fotokatalitik oksidasyon genel mekanizması	24
Şekil 2.13. Bir FMUR'da yer alan süreçleri gösteren şematik diyagram	26
Şekil 3.1. RR180 kalibrasyon eğrisi için hazırlanan numuneler	30
Şekil 3.2. Safranin kalibrasyon eğrisi için hazırlanan numuneler	31
Şekil 3.3. Deney düzeneğinin görünümü	31
Şekil 4.1. RR180 zamana bağlı giderim verim grafiği	32
Şekil 4.2. Safranin zamana bağlı giderim verim grafiği	33
Şekil 4.3. RR180 miktar optimizasyon grafiği	34
Şekil 4.4. Safranin miktar optimizasyon grafiği	34
Şekil 4.5. RR180 boya konsantrasyon optimizasyon grafiği	35
Şekil 4.6. Safranin boya konsantrasyon optimizasyon grafiği	36
Şekil 4.7. Safranin ve RR180 boyanın tekrar kullanım grafiği	37
Şekil 4.8. RR180 boyanın KOİ giderim grafiği	37
Şekil 4.9. a) Boyahane atıksuyu renk giderim verimi, b) Boyahane atıksuyu absorban değerleri	38
Şekil 4.10. Boyahane atıksuyu miktar optimizasyon grafiği	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simge	Tanım
RR180	Reactive Red180
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ZnO	Çinko Oksit
FMR	Fotokatalitik Membran Reaktör



1. GİRİŞ

Tüm yaşam boyunca, su en temel ihtiyaçlardan biri olmuştur. Dünyada süregelen hızlı nüfus artışı, şehirleşme ve teknolojinin gelişmesi ile doğal kaynakların hızla tüketilmesine neden olmuştur. İnsanlarda üretimin olduğu kadar tüketimde hızlı olduğu bu zamanda en hızlı tükenen doğal kaynaklardan biri de sudur. Su kirliliği, suyun çevresel döngüsü boyunca insanların kullanımını nedeniyle çeşitli yabancı maddelerle kirlenmiş ve insanların tüketimine uygun olmayan su olarak tanımlanabilmektedir. Günümüzde su kirliliği önemli bir çevresel sorun haline gelmiştir. Su kullanımı, yerleşim yerlerinde ve endüstriyel alanlarda büyük miktarda kirletici atık oluşturmaktadır. Bu atıksuların belirli düzeylerde arıtılmadan alıcı ortama verilmesi, su döngüsünün kendini yenileme kapasitesini olumsuz etkiler ve insan sağlığını tehdit eder.

Endüstriyel su kullanımı ve küresel iklim değişiklikleri nedeniyle son yıllarda hem su kaynaklarının azalması hem de suya olan ihtiyaç önemli ölçüde artmıştır. Kimya, petrokimya, demir, çelik, tekstil, kâğıt ve gıda en çok su kullanan sanayi sektörleridir. Tekstil endüstrisi atıksuları çevreyi kirleten en büyük kirleticilerden biridir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların suya neden olduğu kirlilik küresel bir sorun haline gelmiştir. Tüm bunların sonucunda, su kaynaklarının korunması ve bu kirlenmeye oluşturan işletmelerde suyun arıtılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında fizikokimyasal, biyokimyasal, birleşik işlem prosesleri ve diğer teknolojiler bulunmaktadır.

Azo boyar maddeler, sistemde boyama için kullanılanların yarısını oluşturmaktadır (Lau vd., 2009). Boyaların kimyasal yapısını sadece aerobik ve anaerobik yöntem ile giderilmesi mümkün değildir. Bu nedenle, azo boyar maddeler hem doğal hem de sentetik malzemeleri boyarken yaygın olarak kullanılır. Biyolojik arıtma sistemlerinde, kimyasal yapı arasındaki bağların parçalanması sonucu sulu çözeltilerden renk giderimi sağlanır fakat bu defa da daha toksik olan yapılar meydana gelir (Saratale vd., 2011).

Tekstil atıklarının arıtılmasında kullanılan yöntemler arasında adsorbsiyon, iyon değiştirme, biyolojik arıtım ve membranları yer almaktadır. Bu işlemler yetersiz kaldığında ise kirleticilerin tamamen ortadan kaldırılması için ileri oksidasyon işlemleri kirleticilerin tamamının giderilmesinde kullanılır. Bu ihtiyacı karşılamak için ileri oksidasyon süreçleri üzerine son yıllarda bir dizi araştırma yürütülmüştür. Bu yöntemlerden biri olan "Fotokatalitik Oksidasyon Tekniği", renkli tekstil atıksularının istenilen düzeyde arıtılması ve istenilen karaktere dönüştürülmesi için kirletici maddeleri parçalayarak zararsız son ürünlere dönüştürülmesinde en iyi yöntemlerden biridir (Mozia, 2010).

Fotokatalitik Proses Yönteminin önemli dezavantajlarından biri ise katalizörün reaksiyon ortamından ayrılmasıdır. Bu sorunu çözmek için kullanılan ilk yöntem fotokatalitik membran reaktörleridir (FMR). FMR, hem fotokatalitik hem de membran proseslerini birleştiren bir hibrit yapıdır. Fotokatalizör ile birlikte hem renk hem de KOİ giderimi sağlanırken membran ile beraber sulu çözeltilerden degradasyon daha fazla sağlanmaktadır (Mozia vd., 2007).

Sonuç olarak; tekstil endüstrisinin hem çeşitli hem de çok fazla kısımlarda kullanılması sonucunda çevre ve canlılar üzerinde olumsuz ve toksik etkilere neden olan bu kimyasal boyar yapıların giderimi oldukça önemlidir ve küresel bir sorun haline gelmektedir. Bu nedenle yapılan bu çalışmada yüksek hacimlerde su tüketimine sahip tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksularında yaygın olarak bulunan boyar maddelerin son yıllarda oldukça dikkat çeken bir yöntem olan Fotokatalitik Membran Reaktör (FMR) prosesinde giderimi incelenmektedir. Bu çalışmada pH, katalizör miktarı ve konsantrasyon optimizasyonları yapılarak en iyi giderim elde edildiği koşulları belirlenecektir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

Su kirliliği ve su kıtlığı, gelecek yıllarda insanlığın karşı karşıya kalacağı en büyük çevresel sorunlardan biri olacaktır. Sanayileşme, çevre kirliliğinin en önemli nedenlerinden biridir. Her geçen yıl artan sanayileşmeye bağlı olarak çevre kirliliği de dünya çapında artmakta ve onarılamayan hasarlara sebep olmaktadır. Su kaynaklarının kirlenmesi de bu hasarlardan sadece biridir. Suyun insanlar ve canlı çevre için hayat kaynağı olduğu düşünüldüğünde, bu kirlilik canlı sağlığını olumsuz yönde etkileyen çok büyük küresel bir sorun hale gelmektedir. Oluşan atıksular her yıl artmakla beraber yeterince arıtılmadan deşarj alanlarına verilmektedir. Yürürlüğe giren su kirliliği kontrolü yönetmeliği, tekstil endüstrilerine atık sularını daha yüksek bir standartta arıtmalarını zorunlu kılmaktadır.

Tekstil endüstrisinde son dönemde üretim, gelişmiş ülkelerden gelişmekte olanlara kaydırılmaktadır. Bu bağlamda Türkiye dünya piyasasında tekstil endüstrisi açısından önemli bir konuma gelmiştir. Böylece tekstil endüstrisi, Türkiye'nin en önemli ve en hızlı gelişen sanayi sektörlerinden biri haline gelmiştir. Oldukça yüksek miktarlarda işlenmiş su tükettiğinden ve büyük miktarlarda yüksek derecede kirliliğe deşarj suyu ürettiğinden, çevresel etkisi açısından yüksek bir öneme sahiptir. Bu endüstri kolunun çevresel etkileri dikkate alınmalı ve endüstri kaynaklı atıksuların arıtım ve geri kazanım alternatifleri incelenmelidir. Günümüzde mevcut su kaynaklarının giderek azalması ve tüm dünyada yaşanan iklim değişikliği yüzünden havanın dengesinin bozulması aşırı hava olaylarına, su mevcudiyetinin öngörülememesine, su kıtlığının şiddetlenmesine ve su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Yaşanan bu su krizlerinde mevcut su kaynaklarının korunması oldukça önemlidir. Türkiye'deki tekstil fabrikalarının deşarjlarını kontrol etmeleri gerekmektedir ve bu nedenle çevre koruma adına arıtma tesisleri kurmaya başlamışlardır. Günümüzde, boyalar atık sudan fiziko-kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntemler, maliyetli olmaları nedeniyle pek kullanılmama eğiliminde değillerdir. Bunun yanında yüksek çamur birikimine neden olarak tesis için daha fazla sıkıntı oluşturmaktadır.

Tekstil endüstrisinde yoğun kullanılan maddelerden olan boyar maddeler, su kirliliğinin en önemli sebeplerinden biridir. Bu nedenle, öncelikle tüketim konusunda bitmesi imkânsız olan tesislerden oluşan yüksek konsantrasyon içerikli atıksuların arıtılması önem arz etmektedir. Bu atık suların uygun şekilde arıtılmaması ile ortaya çıkan toksik ve kanserojenik maddeler, çeşitli hastalıklar ve farklı sağlık sorunlarına neden olabilir. Ayrıca, boyalar su ekosistemlerini de bozabilir ve bitki ve hayvan yaşamını tehdit edebilir.

Karmaşık kompleks yapıları olan boyar maddeler, atık sularda kolayca çözünmez ve bu da arıtılmasını zorlaştırır. Atık su arıtma tesislerinde kullanılan geleneksel yöntemler yetersiz kalıp, bu boyaları etkili bir şekilde giderememektedir. Son zamanlarda, fotokatalitik membran sistemleri, boya giderimi için bir ileri arıtım tekniği olarak ilgi çekmeye başlamıştır.

2.1. Tekstil İşleme ve Boyama Endüstrisi

2.1.1. Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı

Tekstil işleme ve boyama ürünlerinin tasarımı/üretimi ile ilgilenen bir endüstri dalıdır ve çeşitli ham maddelerin kullanıldığı bir sektördür. Tekstil endüstrisi karmaşık bir endüstriyel zincire sahiptir ve hammadde, süreç, ürün ve ekipman açısından çok çeşitlidir. Tekstil endüstrisinde birçok farklı süreç ve teknolojiler vardır ve bu süreçler, kuru ve ıslak süreçler olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır. Kuru işlemler iplik yapmak, kumaş dokuma ve örmek olurken, yaş işlemler hazırlama, boyama ve terbiye işlemlerini oluşturur.

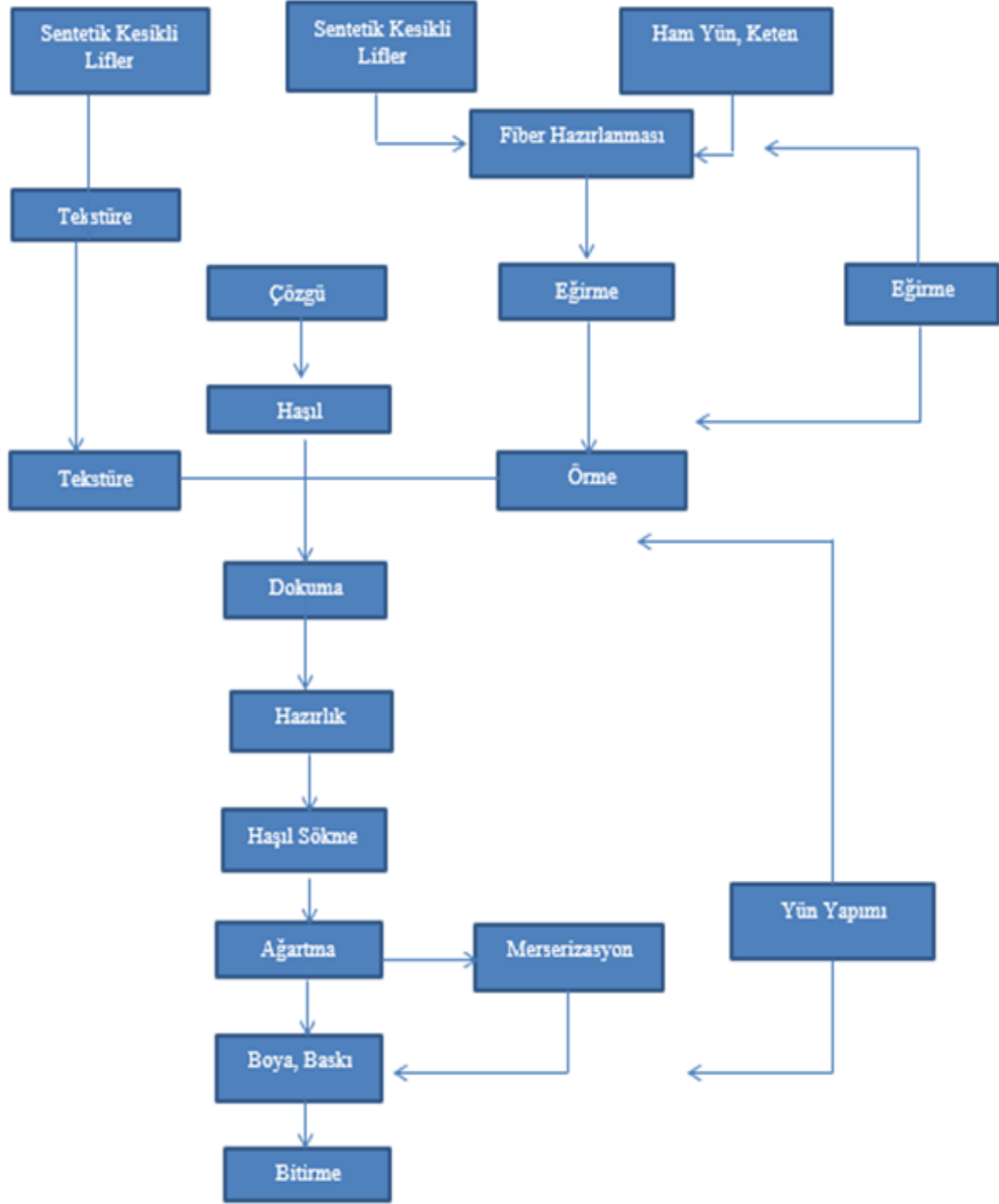
Elyaf, tekstil endüstrisinin ana hammaddesidir. Elyaf, kesik olarak veya sonsuz uzunlukta filamalar olarak bulunabilir. Elyaf, üç farklı kategoriye ayrılır. Bunlar; doğal, yapay ve sentetik elyaflardır. Doğal elyaflar bitkisel ya da hayvansal kaynaklıdır. Hayvansal ve bitkisel kaynaklı elyaflar farklı şekillerde isimlendirilebilirler. Bitkisel kökenli elyaflar keten, pamuk, jüt ve ipek gibi türlerden oluşurken, hayvansal kökenli elyaflar yün, ipek ve protein elyaflarından oluşur. Bitkisel elyaflar selülozik elyaflar olarak da bilinir. Sentetik elyaflar, selülozik olmayan organik maddelerden sentetik olarak üretilen elyaf çeşididir. Poliakrilik, naylon ve polyester gibi sentetik elyaflar bunlara örnektir. Yapay elyaflar, doğal selülozun kimyasal işlemler yoluyla üretilmektedir. Yapay elyaflara asetat rayon ve viskoz rayon örnektir.

Tekstil endüstrisi suyun çok fazla kullanıldığı bir endüstri çeşididir. Ortalama büyüklükteki bir tekstil fabrikası, günde işlenen ve üretilen kg kumaş başına yaklaşık olarak 200 L su tüketmektedir. Bu nedenle, deşarj edilen su miktarı ve taşıdığı kimyasal yük getirdiği büyük çevresel sorunlardır. Sorun oluşturacak diğer konular ise enerji tüketimi, hava kirliliği, katı atıklar ve bazı uygulamalarda büyük sorunlara neden olabilen kokulardır.

2.1.2. Tekstil Endüstrisi Üretim Prosesleri

Tekstil işleme ve boyama endüstrisinde doğal ve yapay olarak üretilen elyaflar işlenerek kumaş ve diğer tekstil ürünleri üretilmektedir ve bu üretim aşamaları endüstrinin alt kategorilerini oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisi proseslerinden yıkama, boyama, baskı gibi temel prosesler birbirine benzemektedir. Fakat tercih edilen elyafın çeşitliliğine göre kullanılan kimyasal maddeler de farklılık göstermektedir. Bu sebeple çeşitli üretim prosesleri ortaya çıkmaktadır. Tekstil endüstrisinde bu prosesler temelde kuru ve yaş prosesler olarak iki ana başlık altında incelenmektedir. İlk olarak kuru prosesler uygulanmakta ve arkasından yaş prosesler uygulanmaktadır. Kuru proseslerde çok fazla su tüketimi olmamasından dolayı önemli ölçüde atıksu ortaya çıkmamaktadır. Yaş proseslerde ise önemli oranda apreleme, ağartma ve boyama işlemleri yapıldığı için fazlaca su tüketimine neden olur ve

kirlenme yükü fazladır. Şekil 2.1’de Tekstil endüstrisi üretim basamakları gösterilmiştir (Wang vd.,2011).



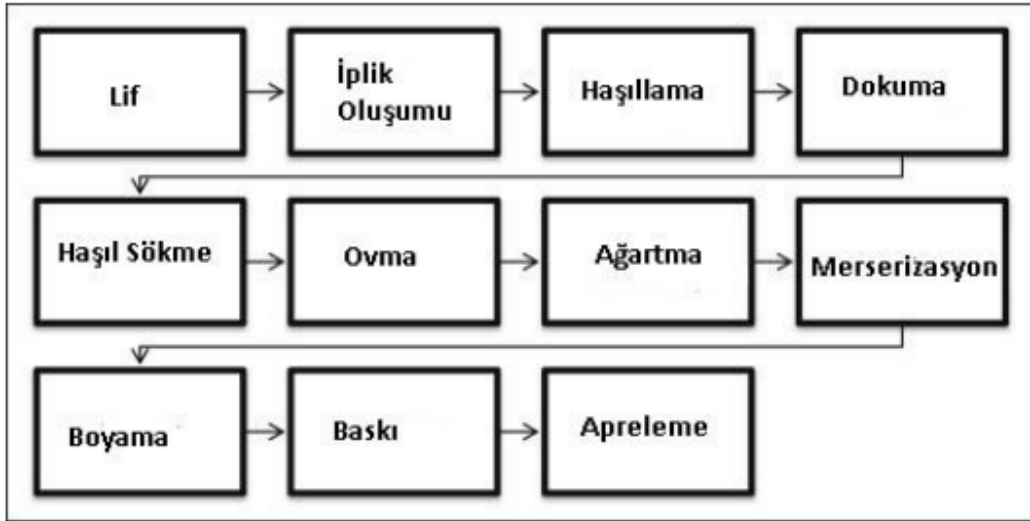
Şekil 2.1. Tekstil endüstrisi üretim basamakları (Wang vd.,2011).

2.1.2.1. Kuru Prosesler

İplik üretim aşamaları; elyaftan iplik çekme, eğirme, çekerek büzme, daha sonraki işlemler için hazırlık adımı olarak bobinlere aktarma ve bükmedir. İnce ve uzun ürünlerin üretimi; örgü ve büküm aşamasında üretilmektedir. Açık enli ürünlerin üretimi; dokuma, tafting, keçeleştirme ve sağlamlaştırma, örgü ve floklaştırma aşamalarında üretilmektedir. (Tünay, 1996).

2.1.2.2. Yaş Prosesler

Tekstil endüstrisi, genel olarak haşillama, haşıl sökme, ovma, ağartma, merserizasyon, boyama ve apreleme gibi çeşitli aşamalardan oluşur. Şekil 2.2’de tekstil endüstrisinin aşamalarını göstermektedir.



Şekil 2.2. Kumaşın ıslak işlenmesinde yer alan adımlar için akış diyagramı

Yaş prosesler kuru proseslerin hemen sonrasında uygulanır. Bu prosesin büyük bölümünü boyama ve apre işlemleri oluşturmaktadır.

Piştirme: Doğal ve sentetik malzemelerde görünümü iyileştirmek amacıyla istenmeyen maddelerin giderilmesi için uygulanan bir işlemdir. Çırcırlama esnasında pamuk liflerine yapışan yaprak, yağ, parafin gibi yabancı maddelerin liflere karışmaması ve kirlenmeyi önlemek için kullanılmaktadır. Pamuğun yetiştirilme aşamasında kullanılan kimyasal maddeler bu proseste uygulanan işlemler ile atıksuya geçmektedir. Bu sebeple uygulanan prosesler sonucunda oluşan atıksu toksik özellik göstermektedir (Tünay, 1996).

Haşillama ve Haşıl Sökme: Haşıl, dokumada kullanılacak çözgü ipliklerinin mukavemetini artırmak, statik elektriklenmeyi ve liflerin sökülmesini önlemek için hazırlanan yapıştırıcı özelliği

bulunan viskoz bir sıvıdır. Dokuma sırasında iplikleri oluşacak yıpratıcı kuvvetlerden korumak amacıyla çözgü iplikleri haşıyla kaplanır. Kumaş dokuması tamamlandıktan sonra düzgün bir boyama işlemi olması için haşıl reaktiflerinin liflerden uzaklaştırılması gerekmektedir. Haşıl sökmeyi sıcak yıkama, sıcak durulama ve soğuk durulama işlemleri oluşturur. Tekstil endüstrisinde kirliliğin yaklaşık %50'sinin haşıl sökme işlemlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Varadarajan ve Venkatachalam, 2016).

Ovma: Haşıl sökme işleminin ardından elyafın bir sonraki aşamalara hazırlamak amacıyla yapılan işlemdir. Ovma işlemi, deterjanlar, alkali maddeler, yüzey aktif madde ile kaynatılması işlemidir. Bu işlem ile birlikte, ham pamuklu kumaşın hidrofobik yapısını oluşturan balmumu ve pektin gibi safsızlıklar tamamen giderilir böylece kumaşın ıslanabilirliği artırılır (Varadarajan ve Venkatachalam, 2016).

Ağartma: Ağartma işlemi ipliklerin beyazlığını artırmak amacıyla renklendirmeden önce yapılır. Özellikle hidrojen peroksit, ticari ağartma için kullanılır. Sodyum hipoklorit ve sodyum klorit gibi güçlü oksitleyici kimyasallar endüstriyel ağartma işleminde kullanılmaktadır (Varadarajan ve Venkatachalam, 2016). Tekstil işleme sonrası elde edilen atıksularda toplam BOİ'nin yaklaşık %5'i bu prosesten kaynaklanmaktadır (EPA 1997). Günümüzde ise sodyum hipoklorit yerine çevreye daha az zarar veren perasetik asit tercih edilmektedir (AbdelHalim ve Al-Deyab, 2013; Liang, 2015).

Merserizasyon: Ağartma işleminden sonra yapılan bu işlem pamuk liflerinin yüzey düzgünlüğünü parlaklık kazandırmak ve boya alım yeteneğini artırarak boyamayı kolaylaştırmak amacıyla yapılmaktadır. Temel olarak bu işlemde kumaşlar sıcaklığı 19-20 derece olan yüksek alkali çözeltiye tabi tutulmaktadır. Bu aşamada kumaşlara yüksek gerilim verilmesinin nedeni selülozdaki kırılmaları ve kumaşın büzülmesini önlemektir. Aşırı kostik çözeltide kumaşlar 1-3 dk aralığında yıkanır ve silindirlerden geçirilir. Bu şekilde kumaşa merserize işlemi uygulanmış olmaktadır. Merserizasyon işleminden sonra kumaşlar yıkamaya alınmaktadır. Membran teknikleri ve buharlaştırıcılar ile yıkama suyunda sodyum hidroksitin geri kazanılması mümkündür (Fu vd., 2013; Lee vd., 2014).

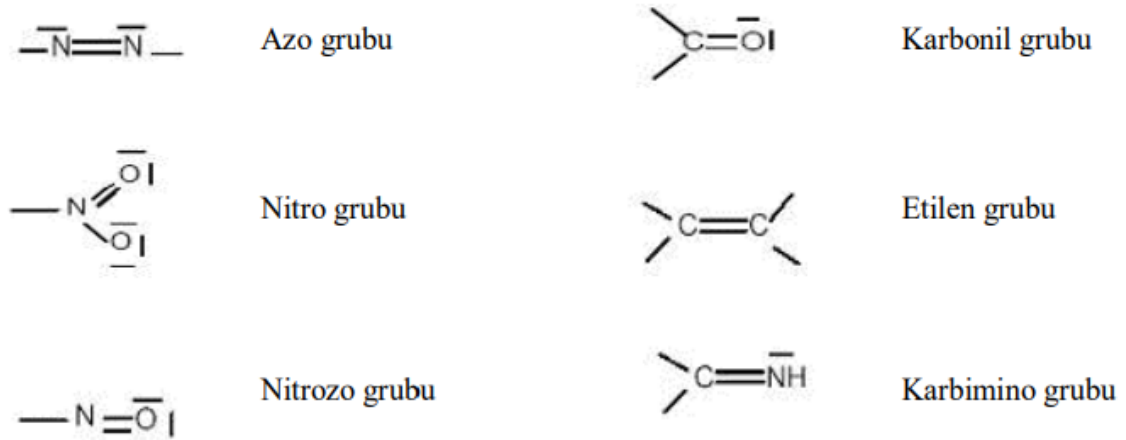
Boyama: Kumaşa istenilen renklerin verilmesi için yapılan bir işlemdir. Bu süreçte boya çözeltisine çeşitli kimyasallar (tuzlar, asitler vb.) ve yardımcı boyar maddeler (yüzey aktif maddeler vb.) eklenerek kumaş temas ettirilir. Sadece boyama işlemi sırasında değil boyama sonrasında da çok fazla suya ihtiyaç duyulmaktadır. Boyamadaki adımlar çözünmüş boyar madde moleküllerinin elyaf yüzeyinde absorbe edilmesi, elyaf içine difüzyonu, boyar maddenin emilmesi gibi fizikokimyasal işlemler oluşturmaktadır. Bu adımları liflerde kimyasal reaksiyonlar takip etmektedir. Bu reaksiyonlarda reaktif boyar maddeler liflerle reaksiyona girer ve sonucunda metal kompleks boyar maddeler lif molekülleriyle kompleksler oluşturmaktadır. Boya maddeleri ve eriyiği kumaşta kalacağı için boyamayı izleyen adımlarda bu maddeler çıkış suyuna kadar aktarılmaktadır (Suresh, 2014 ; Saleh vd., 2019).

Apreleme: Kumaşların fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirip işlenmesi apreleme olarak adlandırılmaktadır. Bu işlem kumaş yumuşatma, su geçirmeme, yanmama, UV koruyucu gibi çeşitli özellikler verir (Kant, 2012).

2.1.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Sınıflandırılması

Bir tekstil ürününün kalıcı olarak renklendirilmesi işlemine boyama denir. Bu işlemde kullanılan maddelere ise boyar madde denir. Boyar maddeler; uygulama yöntemleri ve kimyasal yapısına göre 2 grupta sınıflandırılmışlardır. Bu sistemle her boyanın kimyasal yapısına göre C.I. numaraları verilmiştir. Bunlar insan gözünün görebildiği bölgedeki ışığı (400-700 nm(nanometre) arası) soğururlar.

Boyar maddeler; boyaya rengini veren kromofor grupları ve boyanın elyafa işlenmesini sağlayan fonksiyonel moleküllerden oluşmaktadır. Temel olarak kromoforlar, yer değiştiren elektronların bulunduğu atomik moleküller olarak tanımlanmaktadır. Boyar maddelerin elyafa tutunması bakımından sağlam olması için boya ve elyafın zıt yüklere sahip olması ve bu şekilde etkileşime girerek kovalent bağları oluşturmaları gereklidir (Welham, 2000).



Şekil 2.3. Kromofor grupları

Kromofor içeren ve bir maddenin rengini oluşturan aromatik halkalı bileşenler kromojen olarak adlandırılmaktadır. Kromojenlerin kendisi renksizdir ve oksokromlar eklendiği zaman pigment özelliği ortaya çıkmaktadır. Oksokromlar kromojenlerle birlikte elektronları aktif hale geçirerek daha geniş aralıklarda dalga boyundaki ışınları soğurabilmektedir. Böylece kırmızı, mavi ve yeşil renkler oluşmaktadır.

Sulu çözeltilerde hazırlanan boyar maddeler çözünürlük yapılarına, boya uygulama şekilleri ve kimyasal yapısına göre sıralanmaktadır.

2.1.3.1. Boyar Maddelerin Çözünürlük Özellikleri

Bir veya daha fazla tuz grubu içeren maddelere boyar madde denilmektedir. Sentez yapılırken suda çözünen bir grup yok ise, daha sonra boya molekülleri eklenerek grup eklenmiş ve çözünürlük iyonla sağlanmış olur. Bununla birlikte, boyar madde içerikli üretimde seçilen maddelerin yapısında kendiliğinden iyonik grup içermelidirler. Boyar maddelerin sulu çözeltilerde çözünebilen kısmı, tuz içeren grup kimyasına göre 3'e ayrılmaktadır.

- Anyonik Boyar Maddeler (Suda Çözünen): Bu yapının içeriğinde en çok sülfonik ($-SO_3H$), bazen ise karboksilik ($-COOH$) asitlerin sodyum tuzları ($-SO_3Na$ ve $-COONa$) bulunmaktadır.
- Katyonik Boyar Maddeler: Yapıdaki çözünme durumundan oluşan bazik grup ($-NH_2$), asitlerle tuz meydana getiren maddelerdir.
- Zwitter Yapıda Boyar Maddeler: Yapı olarak asidik grupla beraber bazik grubu bulundurlar. İç tuz meydana getirmeleri bu şekilde oluşmaktadır (Tanyıldızı, 2016).

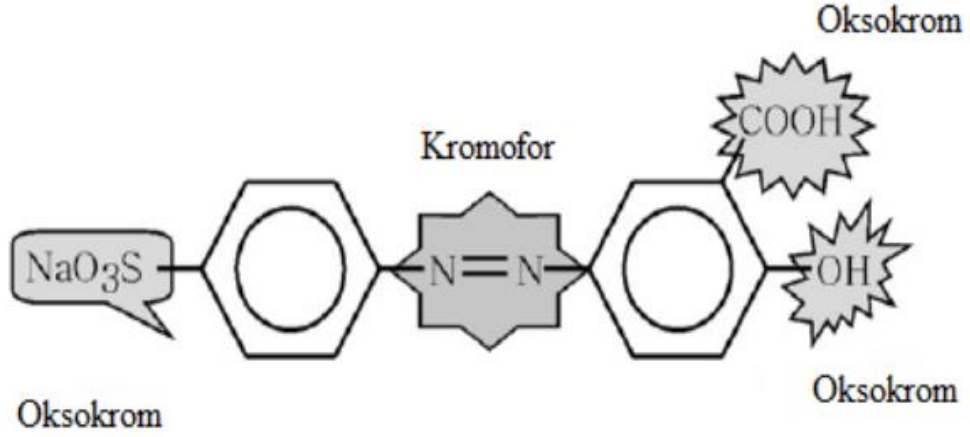
2.1.3.2. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına İlişkin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılmasının bir başka yolu ise oluştukları kimyasal yapılarına göre sınıflandırmaktır. Kimyasal yapılar farklı bileşikleri oluşturarak kimyasal özellikleri farklı boyar maddeler oluşturmaktadırlar. Kimyasal yapısına göre gruplandırma, boyar maddenin renklendirici ile beraber molekülün kromojen yapısına bağlıdır (Yang ve Al-Duri, 2001).

Kimyasal boyar maddeler: Başlıca azo, nitro ve nitrozo, karbonil, polimetin, kükürt, arilmetin ve aza annulen boyar maddeler olmak üzere 7 bölüme sınıflandırılmaktadırlar.

Tekstil endüstrisinde kullanılan azo boyar maddeler, molekül yapılarında ($-N=N-$) azo grubu bulunan sentetik bileşiklerdir.

İçeriğinde $-OH$, $-NH$, $-SH$ grupları ile birlikte kovalent bağ yapısı oluşturan maddelere azo boyar maddeler denilmektedir. Bazı renkleri (Sarı, turuncu ve kırmızı) oluşturmak için azo boyalar kullanılmaktadır (Dos Santos vd., 2007). Azo boyalar dediğimiz kavram: asit, reaktif, dispers başya olmak üzere kompleks, vat, metal, mordant, direkt, bazik ve sülfür gibi boyaları içermektedirler.



Şekil 2.4. Azo boyar maddenin kimyasal görünümü

Doğal boyar maddelerde azo grubuna rastlanmamaktadır. Azo boyar maddelerin hepsi sentetik olarak üretilmektedir. Tekstil ürünlerinin kullanımı sırasında canlı renklere sahip, solmaya karşı renk mukavemetinin yüksek olması, kolay temin edilmesi, ekonomik olması, çok fazla renk seçeneğinin olması gibi sebepleriyle tekstil endüstrisinde kullanımı oldukça fazladır.

Azo boyar maddeler içeren atıksuların arıtılmadan çevreye direkt olarak verilmesi ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Canlı renk içeriği ve parçalanmaya dirençli yapısı nedeniyle yüksek kirliliklere ve canlılar üzerinde toksiteye sebep olmaktadır. Bu nedenle bu boyar maddeleri içeren atıksuların arıtılması bir problem haline gelmektedir (Karataş ve Dursun, 2007).

2.1.3.3. Boyar Maddelerin Farklı Boyama Özellikleri

Boyamada kullanılan boyar madde seçilirken onun kimyasal yapısıyla önemli olduğu kadar hangi metot ile elyafın boyanabildiği önemlidir. Bu sebepten uygulama yöntemine göre boyar madde sınıflandırılması yapılmıştır. Bu sınıflandırma tablo 2.1'de gösterilmiştir.

2.1. Tablo Uygulama yöntemine göre boyar maddelerin sınıflandırılması (Bayram, 2019)

Boyar madde Grup	Uygulandığı Lif	Uygulama Metodu	Kromofor Grup
Asit	Yün, ipek, kâğıt, deri	Nötr ya da asidik boya banyosunda	Azo, antrakınon, metal kompleks
Bazik	Kâğıt, akrilik	Asidik boya banyosu	Siyanin, hemisiyanin, azo, azin, oksazin
Direkt	Pamuk, kâğıt, rayon ve deri	Nötr ya da hafif bazik tuzlu banyo	Azo, stilben, ftalosiyenin

Dispers	Polyester, akrilik, asetat, plastik	Yüksek sıcaklıkta dispersiyon olarak	Azo, antrakinon, benzodifuran
Küp	Pamuk, rayon, yün	Bazik ortamda indirgenerek	Antrakinon ve indigoid
Reaktif	Pamuk, yün, ipek, poliamit	Bazik ortamda tuz kullanarak	Azo, antrakinon, ftalosiyanın
Kükürt	Pamuk ve rayon	Bazik ortamda indirgenerek	Ara madde yapıları
Optik Beyazlatıcı	Tüm lifler	Çözültiden ya da dispersiyondan	Stilben, kumarin, piyrazol

Asit Boyar Maddeler: Kullanım bakımından organik ya da inorganik asit çözeltiler ile beraber işlem gördüklerinden dolayı asit boyar maddeler olarak adlandırılmaktadır.

Direkt Boyar Maddeler: İyonik tuz ve beraberinde elektrolit içeren sulu çözeltilerde kullanılmaktadırlar. Genellikle pamuk ve selülozik lifler, kâğıt, deri, ipek ve naylon renklendirilmesinde tercih edilmektedir. Rengi veren kısmı anyon yapıdadır. Yapısal olarak genellikle azo boyar maddeler grubundadırlar. Konsantrasyonun yoğun olduğu ortamdan, az olduğu ortama doğru ilerlemektedir. Boyar maddeler yüksek derecede ısıtıldıktan sonra tuz ekleme işlemi yapılmasıyla çözültide dağılması sağlanır. Bu boyar maddeler; maliyetinin düşük olması, boyama kısmının kolay olması ve boyama esnasında elyafı yıpratmaması gibi durumlardan dolayı tercih edilmektedirler.

Azoik Boyar Maddeler: İki çözümlü yapıda olan bileşiğin birleşerek sulu çözültide çözünmeyen renk yapısı oluşturması neticesinde lif yapısına bağlanması şeklinde uygulanır. Boyar maddenin içeriğindeki azo bağlarının kopması neticesinde toksik yapıdaki gruplar oluşmaktadır. Boyalar bu özelliklerden ötürü giderim verimine karşı daha kararlı hale gelmektedir ve bununla birlikte atıksuda bulunma süresi uzamaktadır. Boyar maddeler içerisinde en fazla istenilen boya türü azo boyalardır.

Dispers Boyar Maddeler: Amino ve hidroksil grupları içeren boyar madde grubudur ve molekül ağırlıkları oldukça azdır. Suda çözünürlüğü çok düşük olduğu için elyaf gibi yapılara dispersiyon olarak uygulama şekli mevcuttur. Genellikle polyester, naylon, asetat, triasetatlar için tercih edilmektedirler. Boyama süresi çok uzundur. Molekül ağırlıkları düşük olduğu için atıksu arıtma tesisinde aktif çamur üzerinde büyük çoğunluğu adsorplanabilir (Tanyıldızı, 2016).

Bazik Boyar Maddeler: Organik bazların hidroklorürleri ya da asetat tuzları halindedirler. Katyon renklidir ve N ve S (kükürt) atomu pozitif yük taşıyıcılarıdır. Sulu çözeltilerde bulunan boyar madde katyonu ile birlikte elyafın içerdiği anyonik grup birleşmesiyle elyaf-boyar madde tuzu oluşmaktadır. Bu boyar maddenin en göze çarpan özellikleri parlaklıkları ve yüksek renk konsantrasyonlarıdır. Pamuk ve yün gibi ürünlerin boyanmasında bazik yapıda boyalar yerine reaktif boyar maddeler tercih edilmektedir (Tanyıldızı, 2016).

Sülfür Boyar Maddeler: Bu boyar maddeler amino ve nitro bulundurlar ve organik bileşiklerin, kükürt veya sodyum sülfür ile yüksek sıcaklıkta tepkimeye girmesi sonucunda oluşmaktadır. Genellikle alkali banyolarda pamuk elyafı boyamak için kullanılır. Bu boyar madde suda çözünmez, kimyasal indirgeyici maddeler ile alkali çözeltide çözünür ve yüksek sıcaklıklarda yapılırlar. Genellikle mavi, siyah, kahve gibi koyu renkler için kullanılırlar (Tanyıldızı, 2016).

Reaktif Boyar Maddeler: Bu boya türlerinin üretimi 1950’li yıllarda sağladığı avantajlar sebebiyle günümüzde hala tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun en büyük sebepleri ise; uygun şartlar sağlandığında boyar maddenin lif molekülleriyle reaksiyona girmesi ve renk stabilitesinin fazla olmasıdır (Muruganandham vd., 2006). Bu boyar maddeler suda kolay bir şekilde çözünür. Genellikle selülozik elyaf, yün, ipek, orlon boyamalarında kullanımında tercih edilmektedir (Başer ve İnancı, 1990).

2.1.4. Su Tüketimi, Atıksu Oluşumu ve Kirletici Parametreler

Su kirliliğinin en büyük sebebi tarım sektörü iken ikinci sırada tekstil endüstrisi gelmektedir. Tekstil endüstri proseslerinden haşılama ve haşıl sökme, ovma, ağartma, boyama-baskı, apreleme işlemleri, sonucunda yaklaşık olarak 3600 farklı boya ve 8000 farklı kimyasal kullanıldığı tespit edilmiştir. Bir tekstil fabrikası günlük ortalama 1.6 milyon litre su harcamaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuları yaklaşık olarak 10-20 mg/L konsantrasyonda boyar madde içerdiğinden hayli renkli atıksulardır. Ayrıca boyar madde içeren bu atıksular kimyasal olarak stabil olduklarından dolayı oldukça inatçı ve kalıcıdır. Hiçbir arıtım uygulanmadan direkt olarak alıcı ortama verilen atıksularda bulunan bu kimyasalların birçoğu doğal çevreye, insan sağlığına, toprak ve su kirliliğine, suda yaşayan canlıların hayatına doğrudan veya dolaylı olarak etki etmektedir ve estetik problemlere yol açmaktadır (Tanveer ve Wahab, 2018).

Tablo 2.2. Tekstil işleme ve boya endüstrisi alt sektörlerinde su tüketimi değerleri (Kocabaş, 2008)

Alt Sektörler	Spesifik su tüketimi (L/kg ürün)		
	Minimum	Ortalama	Maksimum
Yünlü kumaş üretimi	111	284	658
Dokuma kumaş üretimi	5	113	508
Örme kumaş üretimi	20	83	377
Halı üretimi	8	47	163
İplik üretimi	3	100	558
Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi	3	40	83
Keçeli kumaş üretimi	33	213	932

Tekstil endüstrisinde oluşan atıksulardaki kirleticilerin birincil kaynağı liflerde bulunan doğal safsızlıklardır. İkincil kaynaklar da üretim proseslerinde kullanılan kimyasallardır. Tekstil endüstrisinde terbiye ve boyama işlemleri su kullanımının %70-80'ini oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinde yaş proses işlemlerinde ; haşılamada 1-8 L/kg ürün, haşıl sökmede 2-20 L/kg ürün, yıkamada 5-42 L/kg ürün, merseziyasyon işleminde 6-32 L/kg ürün, ağartmada 3-125 L/kg ürün, boyama işleminde 8-330 L/kg ürün, apreleme işleminde 13 L/kg ürün ve baskılamada 2-33 L/kg ürün su tüketilmektedir (Alanya vd., 2006; Kav, 2011).

Tekstil atıksularında kirliliğe neden olan prosesleri 4 ana başlığa ayırabiliriz;

- I. Ham malzemedeki safsızlıkları gidermek için yapılan prosesler
- II. Boyama prosesleri (baskı ya da boyama ile ürünü renklendirme)
- III. Buruşmazlık, yanmazlık gibi özellikleri kazandırmak için uygulanan prosesler
- IV. Lifte herhangi bir kimyasal madde eklemesi veya uzaklaştırılması yapılmaksızın, kimyasal veya fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi prosesleri. (Apreleme prosesi vb)

Tablo 2.3. Tekstil atık sularındaki büyük kirlilik türleri (Kositzi vd., 2007)

Kirlilik	Kimyasal Maddeler
Renk	Boyalar, yıkanmış yün safsızlıkları
Besinler, N (Azot), P (Fosfor)	Amonyum tuzları, üre, fosfat kaynaklı tamponlar ve gıda atıkları
pH ve tuzlar	NaOH (sodyum hidroksit), mineral /organik asitler, NaCl (sodyum klorür), SO ₄ -2 (sülfat), CO ₃ -2 (karbonat)
Kükürt	Sülfat, SO ₃ -2 (sülfit)
Zehirli bileşenler	Ağır metaller, indirgeyici reaktifler (sülfit), oksitleyici reaktifler (klorit, peroksit, dikromat, persülfat), amonyum tuzları
Organik maddeler	Enzimler, katı yağlar, gres yağları ve CH ₃ COOH (asetik asit)
Refrakter organik maddeler (ateşe dayanıklı)	Boyalar, reçineler, sentetik haşılama, klorlu organik bileşikler, taşıyıcı organik çözücüler

Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), atıksuda bulunan organik maddelerin biyokimyasal parçalanması esnasında mikroorganizmalar tarafından tüketilen oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. Suyun organik madde içeriği ne kadar fazla ise oksijen de o kadar fazla

harcanmaktadır. Tekstil atıksularında da organik maddelerin bulunması kirlilik derecesinde bir ölçüt olarak kabul edilmiştir. Tekstil endüstrisi proseslerinde çok çeşitli kimyasal ve organik formdaki maddelerin kullanımından dolayı atıksuyun karakteristik özellikleri de değişiklik göstermektedir (İleri ve Karaer, 2011).

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), suda bulunan organik yapıların kimyasal olarak oksitlenmeleri için gerekli oksijen miktarıdır. KOİ atıksularda kirlilik derecesini kimyasal reaksiyon ile belirlemede kullanılan önemli bir analizdir. Kimyasal olarak oksitlenebilecek maddeler biyolojik olarak oksitlenebilecek maddelerden daha fazla olduğu için KOİ değeri BOİ değerinden daha yüksektir.

Tablo 2.4. Boyarmadde Fikse Oranları ve Atıksu Karakteristiği (Kanlıoğlu, 2000).

Boyarmadde grubu	Elyafta kalan boyarmadde oranı (%)	Atıksuya geçen boyarmadde oranı (%)	Atıksu karakteristiği
Katyonik boyarmadde	98	2	Zayıf asidik
Asit boyarmadde	95-98	2-5	Asidik, ağır metal tuzları olabilir
Metal kompleks boyarmadde	95-98	2-5	Asidik karakterli, metal tuzları
Direkt boyarmadde	80	20	Nötral, yüksek tuz kons., ağır metal tuzları veya formaldehit olabilir
Dispers boyarmadde	90	10	Nötral, çevre için zararlı taşıyıcı kimyasallar (carrier)
Sülfür boyarmadde	60	40	Alkali, yüksek tuz kons., sülfür bileşikleri
Reaktif boyarmadde	50-95	5-50	Alkali, yüksek tuz kons

Tekstil endüstrisi boyahane atıksuları genellikle alkali özellik göstermektedir, işlenen boyanın konsantrasyonunu ve debisi yüksek atıksulardır. Pamuklu, yünlü ve sentetik endüstrilerinde proses, kimyasal madde ve bitim işlemlerinin farklı oluşu, atıksuların karakterlerinin bir tesisten diğerine çok değişmesine sebep olmaktadır (Kestioğlu, 1992).

Tekstil atıksularının genel özelliklerini; pH, sıcaklık, iletkenlik, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), toplam azot ve fosfor gibi parametrelerin yanında Arsenik (Ar), Bakır (Cu), Krom (Cr) gibi iz metalleri oluşturmaktadır (Fazal vd., 2018). Bu değerler Tablo 2.5'te gösterilmektedir.

Tablo 2.5. Tekstil atıksularının genel özellikleri (Lim vd., 2010)

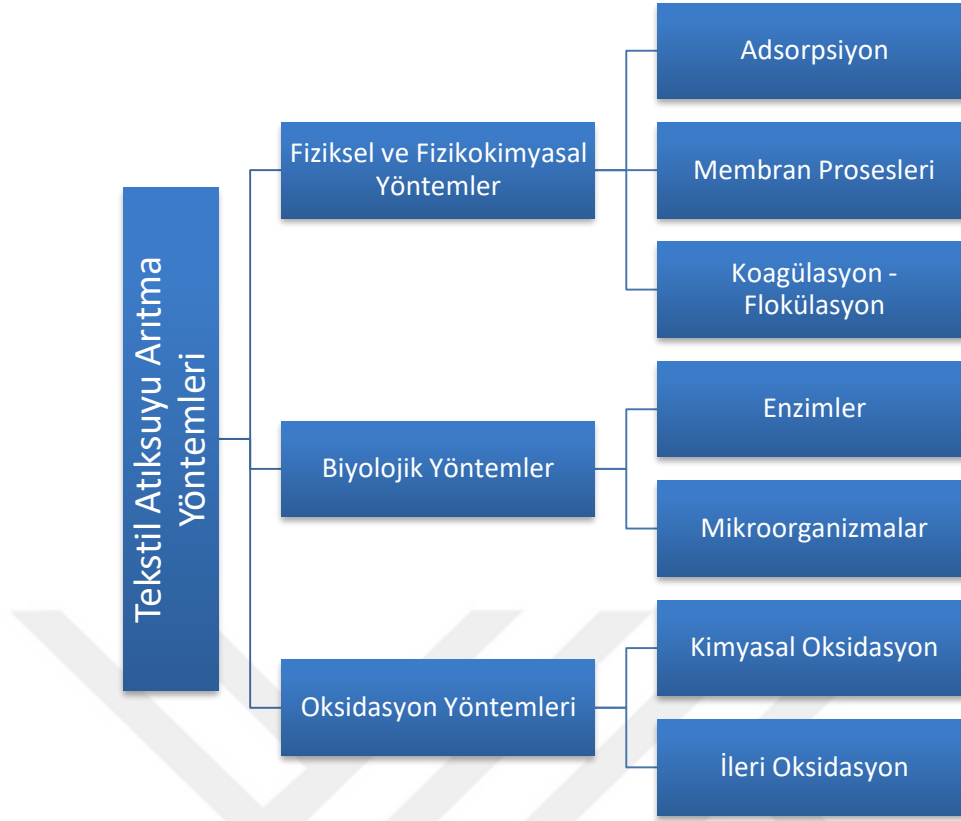
Genel Özellikler	Birim	Değer
Ph		3.85-11.40
Sıcaklık	°C	35-58
İletkenlik	Eİ	6.89
KOİ	mg O ₂ /L	250-990
BOİ	mg O ₂ /L	50-550
TSS	mg/L	100-700
Toplam PO ₄ ⁻¹	mg/L	4.0-12
SO ₄ ⁻²	mg/L	50-900

2.1.5. Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atıksularına sürekli denetim yapılması ve deşarj limitlerini temel oluşturan parametrelerin belirlenmesi için bu atıksularda bulunan tüm kirletici parametrelerin incelenmesi gereklidir. Bu durumda tekstil işleme ve üretim bakımından çok kapsamlı bir endüstri olduğu ve bu sebepten dolayı atıksu karakteristiklerinin çok değiştiği göz önüne alınmaktadır. Bu parametreler incelenirken bazı faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar;

- Seçilen kirletici parametre atıksu için özgün olmalı,
- Kirletici parametrelerin kaynağını biliniyor olmalı,
- Kirletici parametrelerin çevresel etkileri tespit edilmeli,
- Kirletici parametreler belli yöntemlerle arıtılabilir olmalıdır.

Tekstil işleme ve üretim sonucu oluşan atıksularının arıtma giderim veriminin artırılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma sistemleri tek tek uygulanacağı gibi art arda da kullanılabilir (Tünay, 1988). Tekstil fabrikalarından elde edilen atıksularının arıtımında fiziko-kimyasal, kimyasal ve biyolojik arıtımın yanında ileri oksidasyon prosesleri gibi yeni prosesler arıtma işlemi için kullanılmaktadır. Bu sebeple arıtma işlemi uygulamak için tek bir yöntem yoktur ve çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Arıtma işleminde yeterli verimi elde etmek için genellikle birkaç işlem kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan arıtma yöntemleri Şekil 2.5.'de gösterilmiştir (Holkar vd, 2016).

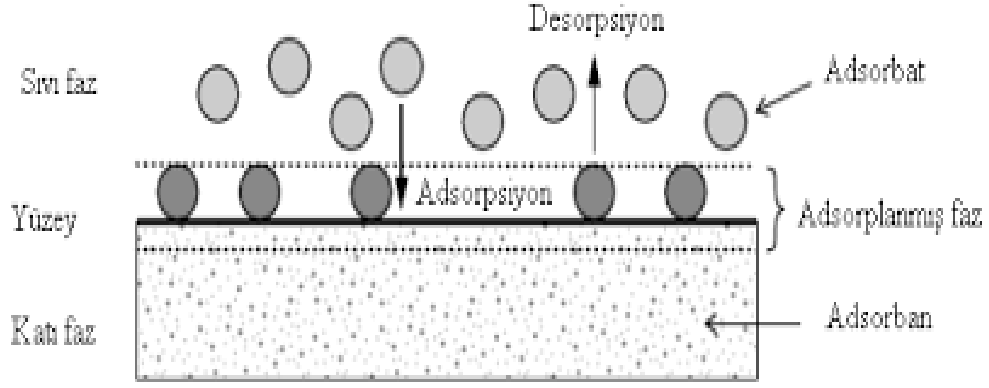


Şekil 2.5. Tekstil atıksularında uygulanan arıtma yöntemleri(Holkar vd., 2016)

2.1.5.1. Fiziksel ve Fizikokimyasal Yöntemler

➤ Adsorpsiyon:

Tekstil atıksuyu arıtımı için en fazla kullanılan yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, bir çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan fizikokimyasal bir ayırma işlemidir. Bu işlem sayesinde atıksuda bulunan kirleticiler adsorbe edilir ve atıksudan uzaklaştırılır. En çok kullanılan adsorban maddeler aktif karbon, silikon polimerleri ve kaolindir (Wang vd., 2016). Bu proses renk giderim bakımından oldukça önemlidir. Bu proses pH, adsorban maddenin yüzey alanı, temas süresi, partikül büyüklüğü ve sıcaklık gibi fiziksel ve kimyasal unsurlardan etkilenmektedir. Boya gideriminde en etkili olan ve en çok kullanılan adsorban madde aktif karbondur. Bu prosesin dezavantajları, bakım maliyetlerinin yüksek olması, adsorban maddelerin çevreye zararı olmadan imhası olarak sıralanabilmektedir (Karcher vd., 2002).

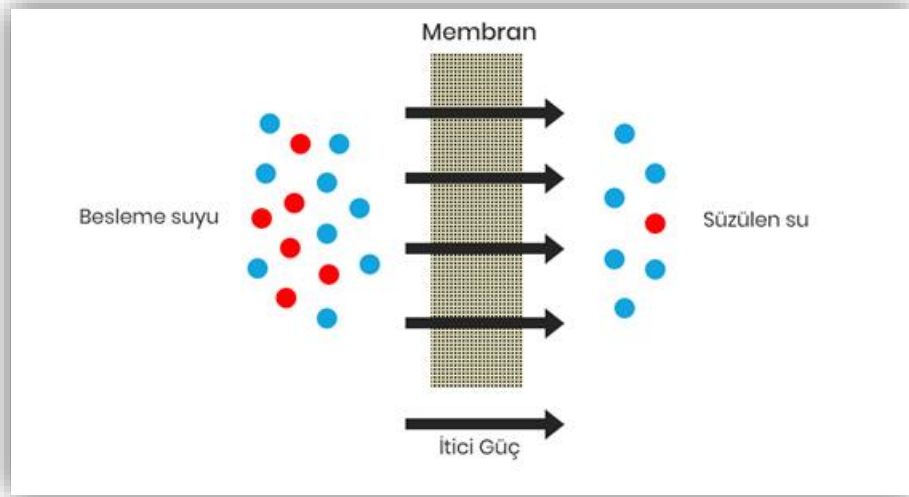


Şekil 2.6. Adsorpsiyon Mekanizması

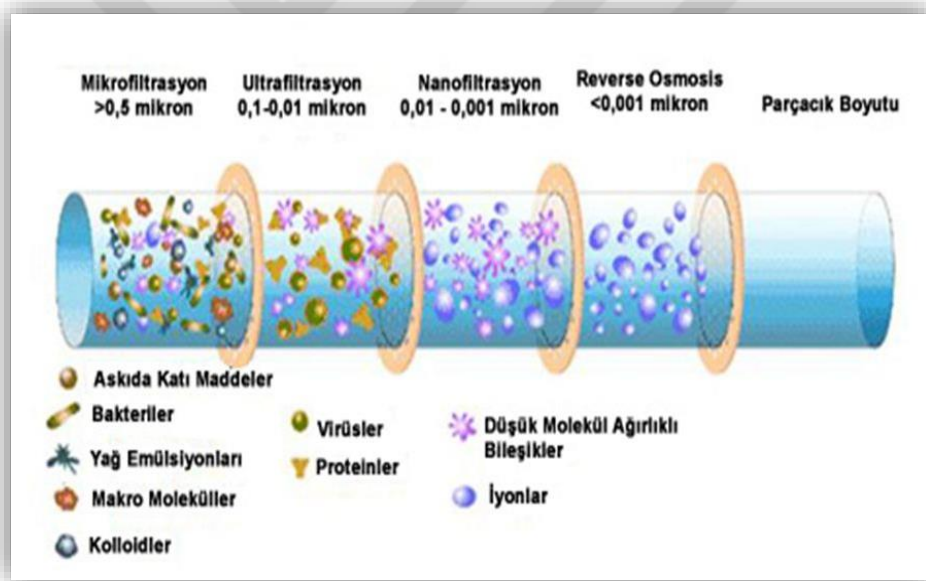
➤ **Membran Prosesleri:**

Membran; iki fazı ya da ortamı büyüklük veya boyut yapısına göre birbirinden ayırarak seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan bazılarının ise tutulmasını sağlayan ince ve geçirgen bir tabaka olarak tanımlanabilir. Membranlar yapı ve boyutlarına göre bileşenleri ayıran bir ara fazdır. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel özellikleriyle belirlenmekte olup basınç farkı, konsantrasyon (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkı gibi itici güçler yardımıyla gerçekleşmektedir. Membranların giderim verimliliğini seçicilik ve akı parametreleri belirler. Ayırma işlemini gözenekli membranlarda şekil, boyut ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlarda ise difüzyon ve sorpsiyon modeline göre kontrol edilmektedir. Son yıllarda membran prosesler tekstil, metal, boya, gıda endüstrisi gibi çok fazla su tüketiminin olduğu endüstrilerde atıksuların geri kazanımının yanı sıra kimyasal maddelerin geri kazanımı ve yeniden kullanımını sağlaması, az alan ve enerji gereksinimine sahip olması, işletme maliyetinin oldukça düşük olması gibi birçok nedenlerle endüstriyel alanda büyük bir öneme sahiptir.

Ters osmoz, düşük molekül ağırlıklı çözülmüş maddelerin, kendiliğinden yarı geçirgen bir zardan geçmesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemle farklı konsantrasyonlarda olan iki çözelti çözüldüğü sıvıdan ayrılmaktadır. Bu membranlar çok ince bir maddeden oluşmaktadır ve çözeltiden inorganik ve organik maddeleri, bakterileri, istenmeyen molekülleri, iyonları ayırarak çözeltiyi saf hale getirir. Normal şartlarda suyun akışı osmotik basınç sayesinde osmotik denge sağlanana kadar saf su kısmından konsantre çözelti kısmına doğru akar. Ters ozmosda ise çözeltinin yoğun tarafından membrana basınç uygulanarak suyun çok yoğun ortamdan az yoğun ortama geçişi sağlanmaktadır. Bu akış osmotik basınç dengelene kadar devam etmektedir. Böylece giderilmesi istenen kirletici maddelerin membranda tutulmasını sağlayarak saf su elde edilmektedir (Muhiddin vd., 2002).



Şekil 2.7. Membran Şematik Görünümü



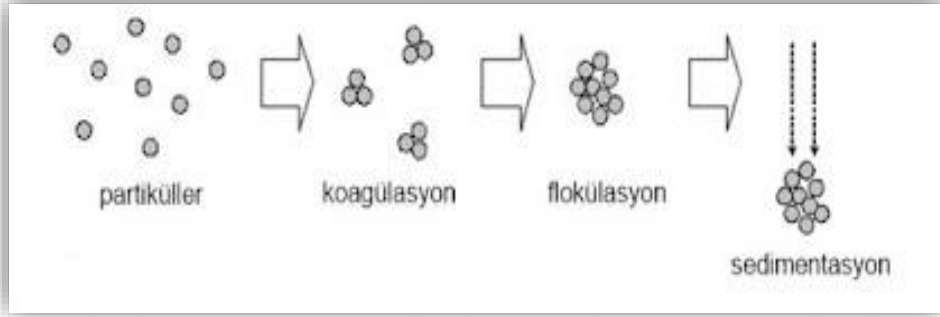
Şekil 2.8. Gözenek Boyutlarına Göre Membran Prosesler

➤ **Koagülasyon-Flokülasyon:**

Koagülasyon-flokülasyon prosesleri, tekstil endüstrisi atıksuyunda rengin giderilmesi için kullanılan yöntemlerden biridir (Liang vd., 2014).

Bu arıtma yöntemi ile askıda katı maddeler, renk, krom gibi maddelerin arıtımı sağlanmaktadır. Bu proseste konvansiyonel, hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çökeltme adımları izlenmektedir. Bu proseslerde kimyasal maddeler $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CaCl_2 yaygın olarak kullanılmaktadır. İnorganik flokleştiriciler pH'a karşı oldukça duyarlıdır. Her koagülant için

maksimum çökelmenin gerçekleştiği optimum pH değerinin belirlenmesi gereklidir. Koagülasyon-flokülasyon prosesi ile çözünmemiş boyaların neden olduğu renk giderimi sağlanmaktadır. Bunun yanı sıra reaktif boyalar ve bazı asidik boyaların flokülasyonunda yaklaşık % 20 artırım verimi sağlandığı için renk gideriminde istenilen verime ulaşamamaktadır (Renault vd., 2009).



Şekil 2.9. Koagülasyon-Flokülasyon Mekanizması

2.1.5.2. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtma yöntemleri tekstil atıksularının arıtımında sıkça kullanılmaktadır. Biyolojik arıtma yöntemlerinde, tekstil endüstrisi atık sularından sadece çözünmüş maddelerin giderimi sağlanır. Bu verimlilik mikroorganizma yükü oranına, sıcaklığa ve sistemdeki oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Biyolojik yöntemlerde oksijen ihtiyacı aerobik, anaerobik, anoksik ya da fakültatif ve bunların bir arada kullanıldığı yöntemlerden kaynaklanmaktadır. Bu yöntemlerle sentetik boyaların arıtımı ucuzdur, işletme maliyetleri düşüktür ve oluşan ürünler toksik özellikte değildir ve diğer bir avantajı ise bu prosesler sonucunda az çamur oluşmaktadır. Biyolojik prosesler genellikle KOİ ve askıda katı maddelerin gideriminde etkilidir. Tekstil atıksularında renk gideriminde büyük oranda yetersiz kalmaktadır. Bunun nedeni tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya bileşikleriydi ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da hiç bozunmamaktadır.

Tekstil atıksularında bulunan bazı boya maddeler mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak indirgenememektedir bunun yanı sıra bir kısmı adsorbe edilerek ortamda renk giderimi sağlanmaktadır. Düşük kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) olduğu tekstil atık sularının arıtılmasında aerobik yöntem kullanılmaktadır. Anaerobik işlemler eğer atıksuda biyolojik olarak bozunabilir organik bileşikler içeren maddeler varsa ve 3 g/L'den daha yüksek bir KOİ'ye sahipse kullanılmaktadır. Anaerobik arıtma sonucunda metanojenikbiyo-gazı oluşmaktadır. Anaerobik arıtma prosesinde, renk, organik halojenler ve ağır metallerin giderimi sağlanmaktadır.

Tekstil atıksularında yüksek bir renk konsantrasyonu tespit edilmesi durumunda anaerobik arıtmanın ardından, aktif çamur sistemi kullanılarak % 90'ın üzerinde KOI ve renk giderimi sağlanmaktadır. Yıkama atıksularından yağ ve deterjanlar gibi biyolojik olarak zor ayrışabilen maddeler de yüksek oranda giderilebilmektedir. Anaerobik proseslerde aerobik proseslerde parçalanamayan boyaların giderimi sağlanmaktadır. Fakat anaerobik proseslerde renk gideriminin sağlanabilmesi için ek olarak karbon kaynağına ihtiyaç vardır. Bu karbonun metan ve karbondioksit gazına dönüşmesi sonucunda elektronlar açığa çıkmaktadır. Reaktif boyalar bu elektronları son elektron alıcısı kullanmaktadır ve böylece bağın indirgenmesi sağlanmaktadır. Bu işlem oksijensiz ortamda gerçekleştiği için aerobik procesten önce anaerobik şartlarda bu bağın kırılması gerekmektedir. Anaerobik arıtım sonucunda toksik aromatik aminlerin oluşması bu prosesin dezavantajlarından biridir. Tekstil atıksuyunun arıtılabilmesi için biyolojik yöntemlerin faydaları; çevre dostu, düşük maliyetli, daha az çamur üretimi şeklinde sıralanabilmektedir (Holkar vd.,2016)

2.1.5.3. Kimyasal Yöntemler

➤ Oksidasyon Yöntemleri:

Bu yöntem uygulamadaki kolaylığı açısından boyar ve organik maddelerinin kimyasal yollarla gideriminde en çok tercih edilen metotlardır. Oksidasyon yöntemleri ileri oksidasyon işlemleri (İOP) ve kimyasal oksidasyon olarak iki sınıfa ayrılabilir. Bu yöntemler, kısmen ya da tamamen toksik maddeleri ve boyar maddeleri giderebilmektedir. Bu oksidasyon yöntemleri, ayrı ayrı ya da birlikte de kullanılabilir. Bu hibrit ileri oksidasyon işlemi (İOP) teknolojileri olarak tanımlanmaktadır (Holkar vd., 2016).

➤ Kimyasal Oksidasyon:

Kimyasal oksidasyon yöntemlerinde O_3 ve H_2O_2 gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Bu oksitleyici ajanlar, yüksek pH değerlerinde güçlü hidroksil radikalleri oluşturmaktadır ve bu radikaller yüksek oksidasyon potansiyelindedir. Böylece boyada bulunan çift bağları ve ayrıca aromatik boya halkaları gibi küçük grupları parçalayabilir ve bu sayede atık sularda bulunan rengi azaltır (Tehrani-Bagha vd., 2010).

Bu kimyasal yöntemler, çift bağlı boya moleküllerinde daha etkilidir. Bu oksitleyiciler hidroksil radikallerinin az oluşması sebebiyle ileri oksidasyon işlemine (İOP) kıyasla daha düşük bozunma hızına sahiptir (Holkar vd.,2016).

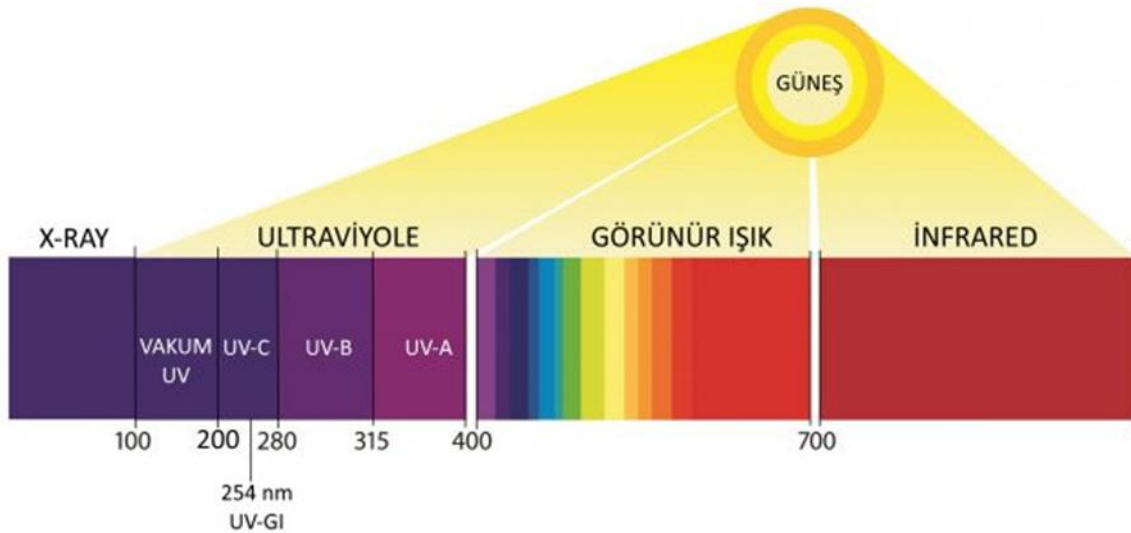
➤ İleri Oksidasyon Prosesleri:

Tekstil atıksuları içerdiği boyar madde ve kimyasallardan dolayı toksik özellikte olabilmektedir. Adsorpsiyon, membran işlemleri ve koagülasyon-flokülasyon prosesleri gibi fizikokimyasal prosesler ve biyolojik arıtma prosesleri, boyaların gideriminde etkili olurken, bu prosesler tekstil atıksularında bulunan toksik maddeler ve kalıcı organik bileşiklerin gideriminde etkili değildir (Khatri vd., 2018).

Son yıllarda atıksulardan kalıcı organik kirleticilerin tamamen giderilmesi için daha etkili prosesler geliştirilmeye başlanmıştır. Bu proseslerden en etkili ileri oksidasyon prosesleri (İOP'ler)dir (Moreira vd.,2017). İleri oksidasyon prosesleri (İOP'ler), geliştirilen prosesler içerisinde umut verici, verimli ve çevre dostu yönüyle tercih edilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP'ler), hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) gibi güçlü oksitleyici ajanın yerinde üretilmesi ve kullanılması prensibine dayanır (Pera-Titus vd.,2004).

➤ UV Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri (Fotokatalitik oksidasyon):

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesinde temel olarak iki parametre önemlidir. Bunlardan birincisi ışık diğeri ise bu ışık ile radikal oluşturacak ya da radikale dönüşecek maddedir. Güneş ışınları; kızıl ötesi, görünür ışık ve morötesi UV ışınlar biçiminde bulunmaktadır. Ultraviyole (UV) ışık 100 ila 400 nm arasında elektromanyetik bir radyasyondur. Bu spektrum dört bölgeye ayrılmaktadır. Bunlar UV-A (315–400 nm), UV-B (280–315 nm), UV-C (200–280 nm) ve vakum UV (100–200 nm) şeklinde ayrılmıştır. Şekil 2.5 'de UV spektrum dalga boyları gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Işığın Dalga Boyu Spektrumu

Vakum-UV: Dalga boyu 100-200 nm arasında olan radyasyondur ve bu içeriğin en önemli özellikleri havada fazla hareket edememesi ve böylelikle oksijen moleküllerine çarparak ozon yapısına dönüştürmesidir.

UV-C: Dalga boyu 200-280nm arasında olan radyasyondur ve sağlık açısından en tehlikeli olmakla beraber ciddi problemler oluşturmaktadır. Tamamı atmosferde ozon ve oksijen tarafından emilmektedir.

UV-B: Bu bandın dalga boyu 280-315 nm aralığındadır. Bu bant aralığı oldukça tehlikelidir ve UV ışımının yaklaşık %5'ini oluşturmaktadır. Cilt üzerinde güneş yanıklarının ve cilt kanserinin temel nedeni bu ışımadan kaynaklanmaktadır.

UV-A: Bu kısımda dalga boyu 315-400 nm arasında olan radyasyondur. UV bölgedeki ışımının yaklaşık %95'ini oluşturmaktadır ve nu bölgenin en yaygın ışınımıdır. Bu ışınım türü ozon tabakasından geçmektedir. Bu aralıktaki dalga boyu bandı deriyi geçerek dokulara ulaşabilir özelliktedir. Erken cilt yaşlanması, kanser gibi etkileri vardır.

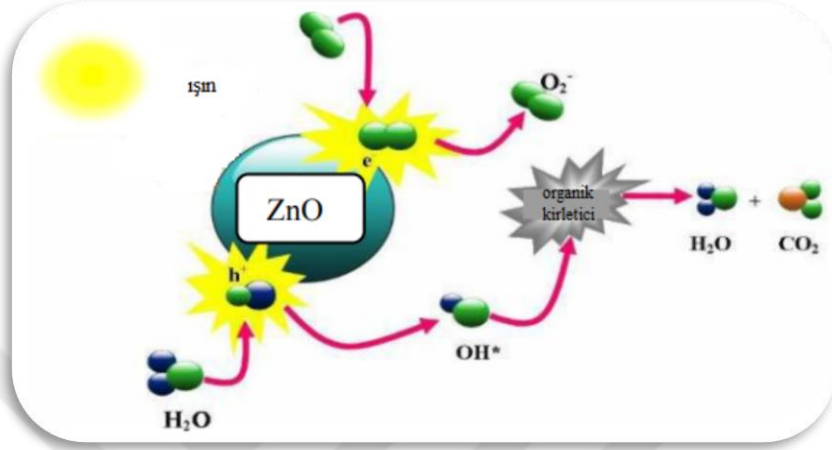
Tekstil endüstrisi atıksularında boyar maddeler başlıca kirleticilerden biridir. Bu sebeple boyahanelerinde çok fazla miktarda su tüketilen tekstil endüstrisi gibi tesislerde atıksularının ileri düzeyde arıtımı oldukça önemlidir. Bu atıksuların uygun şekilde arıtılmaması insan yaşamında ve ekolojik çevrede toksik ve kanserojenik etkilere neden olmaktadır. Boya maddelerinin kompleks yapıları atıksuların arıtımını oldukça zorlaştırmaktadır ve bu nedenle klasik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Son yıllarda, bir ileri arıtım tekniği olan fotokatalitik yöntem boya giderimi konusunda ilgi çekmeye başlamıştır. Fotokatalitik sistem 1976 yılında suda bulunan düşük konsantrasyonlar da organik kirleticileri (pestisitler, herbisitler) atıksudan uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Temel olarak fotokatalitik sistem suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışık ya da görünür ışığı kullanarak yarı iletken maddelerin birlikte kullanımına dayanır (Özkal ve Meriç Pagano, 2016 ; Bekbölet ve Şen Kavurmacı, 2021).

Fotokatalitik oksidasyon sistemleri, organik kirleticilerin tamamının giderilmesi için kullanılan bir prostedir. Bu sistemlerde ZnO, SnO₂, CdS, WO₃ ve TiO₂ gibi yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletken maddeler kullanılmaktadır (Kumar vd., 2021).

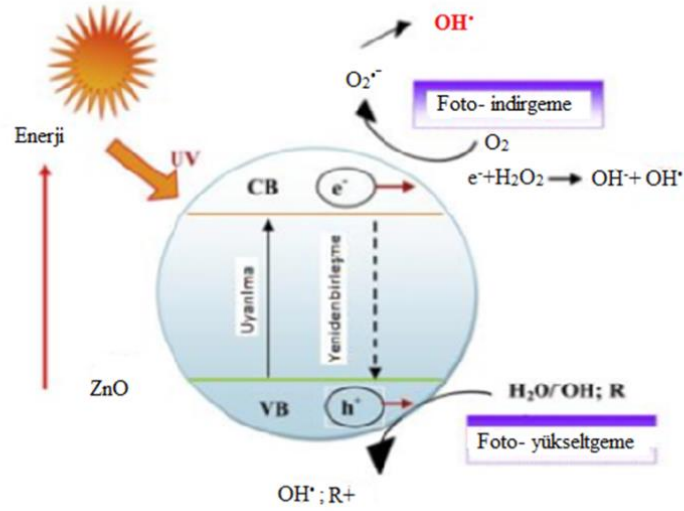
Fotokatalitik Membran Prosesler:

ZnO, maliyetleri düşürmek ve organik moleküllerin parçalanmasında asidik ve bazik ortamlarda daha verimli olduğu için, daha fazla araştırmada keşfedilmiştir. Böylece ZnO'in, ultraviyole radyasyonu altında fotokatalitik degradasyon sürecinde TiO₂'den daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. ZnO, TiO₂'den daha yüksek performansa sahip olduğu için güneş spektrumu absorpsiyonuna yardımcı olmaktadır. Bir dizi araştırma, ZnO'in bazı boyalardaki sulu çözeltilerinin fotokatalitik degradasyonu TiO₂ yapısından daha iyi performansa sahip olduğunu göstermiştir (Yassitepe vd., 2008).

Son yıllarda, ZnO fotokatalizörünün kullanıldığı ileri oksidasyon teknolojilerinin güneş enerjisi çevriminde ve çevresel atıksu arıtmada ne kadar faydalı olduğu bahsedilmektedir. Fotokatalitik süreç, bir fotokatalizör (örneğin ZnO) tarafından fotoenerjinin tutulması ve elektron uyarımı üretmesi ile tamamlanır. Literatür, eksik elektron çiftlerinin nasıl çalıştığını açıklar.



Şekil 2.11. Fotokatalitik oksidasyonun genel mekanizması (Esen, 2011)



Şekil 2.12. Fotokatalitik oksidasyon genel mekanizması (Büyükpınar, 2011)





- e - : İletkenlik elektron bağı
- p + : Pozitif hol

ZnO, UVA etkisi ile değerlik bandından aldığı bağı bir elektron yükseltir. Daha sonra, yükselen elektron ile değerlik bağında bir boşluk oluşturur (Eşitlik 2.1 ve 2.2). Değerlik bandında oluşan boşluklar (Eşitlik 2.3) su ile (Eşitlik 2.4) reaksiyona girerek OH radikali oluşturur kirlenici maddeyi oksidasyona uğratar. Kirlenici yapının oksidasyona uğraması, fotokatalitik oksidasyon sırasında oksijen yapısının indirgenmesinden daha yavaş gerçekleşmektedir. Böylece elektronların tüketimi fotokatalitik oksidasyonun verimliliğini arttırmaktadır (Jimoh vd., 2014).

Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir. Fotokataliz temel olarak birbirinden ayrı 5 adımda gerçekleşmektedir.

- a- Elektronların sıvı fazdan katalizör yüzeyine hareketi
- b- Reaktantların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu şeklinde
- c- Adsorplanan yüzeyde fotokatalitik reaksiyonların gerçekleşmesi
- d- Ara ürünlerde desorpsiyon
- e- Ürünlerin yüzeyden ayrılması (Ceyhan, 2011).

Atıksuda bulunan boyar maddenin fotokatalitik olarak parçalanması için bant enerji boşlukları son derece önemlidir. İşlemin etkinliği için foton enerjisinin katalizörün bant enerji boşluğu seviyesinden daha fazla veya ona eşit olması gerekmektedir. Molekül uyarıldığında bu işlem sonlanmaktadır. Uyarılmış yarı iletkende elektron ve elektron boşluğu çiftleri oluşmaktadır. Bu işlemin tersine çevrilmesi ve elektron ile ortaya çıkan elektron boşluğunun yeniden birleştirilmesi durumunda arıtma işlemleri azalır. Literatürde, bant boşluğu seviyesi 2.0 ila 3.3 eV arasında olan yarıiletkenlerin atıksu arıtmada fotokatalizör olarak etkili olduğu belirlenmiştir (Talarposhti vd., 2001).

Fotokatalitik sistemlerin kullandığı membran prosesler, metal, anorganik veya organik polimerlerden oluşan belirli maddelerin hareketini kısıtlayan bir maddedir. Gaz, katı ve sıvı ayırımı ve sıvı ve sıvı ayırımı gibi ayırma işlemleri için kullanılmaktadır. Membranlar ile moleküller ve partikül maddeler; yapıları, ağırlıkları ve boyutları sebebiyle bu süreçte tutulur (Li vd., 2019).

Su ve düşük molekül ağırlıklı bileşikler bir membrandan geçerken kolloidler ve makro moleküller tutulur. Endüstride ve günlük hayatta, organik bileşiklerin çoğu, ekosistemlerin sağlığını doğrudan etkileyen ve insan yaşamı için tehdit oluşturan inatçı ve toksiktirler. Bununla birlikte, Fotokatalitik teknolojiler ile entegre membran ayırma son zamanlarda birçok araştırmacının ilgisini çekmiş ve su ve atıksu arıtımında uygulanmıştır. Fotokatalitik reaksiyon ve membran ayırmayı entegre ederek artan ilgiyle birlikte birçok araştırmacı tarafından farklı türde entegre sistemler geliştirilmiştir (Sarasidis vd., 2010).

FMR'ler fotokatalizin membran prosesleri ile birleştirildiği hibrit reaktörlerdir. FMR'lerde iki süreç aynı anda gerçekleşir;

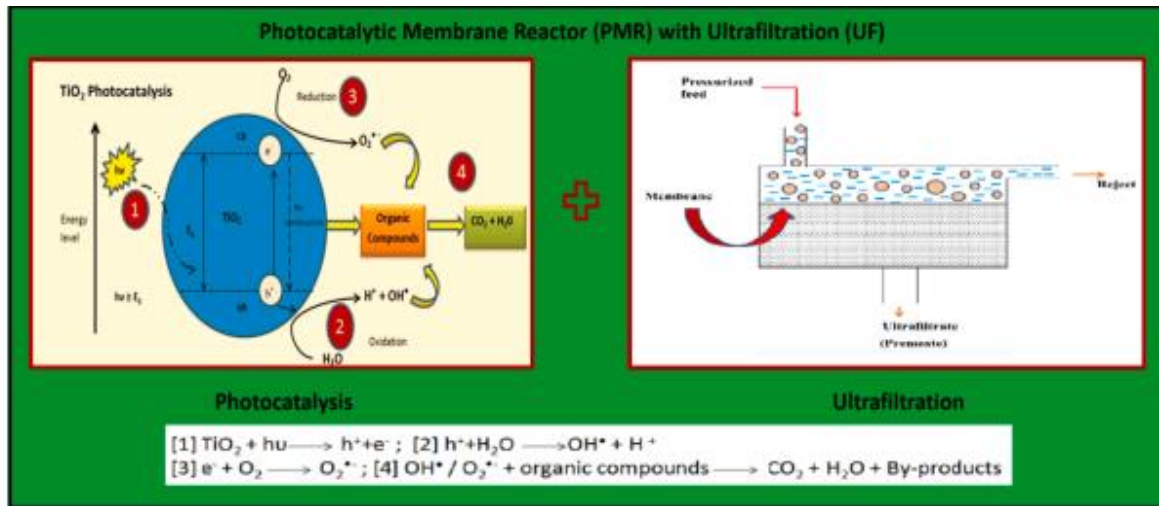
- (i) kirleticilerin fotokatalizörlerle birlikte ışık kaynağı tarafından oksidasyonu,
- (ii) (ii) fotokatalizörlerin reaksiyonda tutulması ve ayrıca membran tarafından bazı seçici organik türlerin reddedilmesi

FMR'ler fotokatalizi mikrofiltrasyon (MF) ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF) gibi basınçlı membran prosesleriyle birleştirir. FMR'lerde membran ikili bir rol oynar. Bunlar;

- (i) fotokatalizör için basit bariyer ve
- (ii) (ii) bozunacak bileşik moleküller için seçici bariyer olmaktadır.

Dolayısıyla, bu birleştirme teknolojisi bozunma verimliliğini artırabilir ve çok iyi kalitede atıksu elde edebilir. FMR'ler geleneksel fotoreaktörlere göre çeşitli avantajlar sunmaktadır;

- (i) fotokatalizör reaksiyon ortamında membran aracılığıyla tutulur,
- (ii) moleküllerin reaktörde kalma süresi kontrol edilebilir,
- (iii) reaksiyon karışımından eşzamanlı katalizör ve ürün ayrımı sağlar, böylece sürekli bir proses ortamı yaratılır,
- (iv) Katalizörü arıtılmış çözeltilerden uzaklaştırmak için gerekli olan koagülasyon flokülasyon sedimantasyon gibi ek işlemlerden kaçınılabilir.
- (v) Fotokatalizörün daha sonraki çalışmalarda yeniden kullanılması sağlanır (Mozia, 2010).



Şekil 2.13. Bir FMUR'da yer alan süreçleri gösteren şematik diyagram (Rani vd., 2021)

Fotokatalitik reaktörlerin tasarımı kullanılan reaktörün şekline (dead end ya da çapraz akış, kesik ya da sürekli akış vb.), membranın türüne (MF, UF, NF, vb.), membran modülüne (flat sheet,

hollow fiber, batık vb.) veya ışık kaynağının türüne göre farklılık gösterir. Fotokatalitik membran reaktörlerin yapısal şekli, ışık kaynağı ile çevrili olan fotoreaktör ünitesi ile çevrelenmiştir. Ortaya çıkan bu teknolojinin en önemli avantajı ise fotokatalizörlerin membran kirliliği ve yıpranmasına sebebiyet vermemesi olmuştur (Mozia, 2010).

Fotokatalitik ve membran teknolojilerinin bir arada kullanımı son yıllarda oldukça gözde teknoloji olarak önümüze çıkmaktadır. Çünkü kirleticilerin arıtımı ve fotokatalitik parçalanması esnasında, kirleticilerin fotodegradasyon ile kirlenmeme eğilimi ve ticari uygulamalarında esneklik sağlaması gibi birçok faydası vardır. Bu her iki teknolojinin bir arada kullanılması iki sistemin sinerjisinden yararlanılarak çok etkili bir sistem oluşturabilmektedir. Fotokatalitik oksidasyon ve UF'nin birleştirilmesi son yıllarda büyük ilgi görmüş ve UF prosesinde membran kirlenmesi ve atıkların bertaraf edilmesi sorununu çözmeye veya hafifletmeye faydaları nedeniyle su ve atıksu arıtımında en umut verici teknolojilerden biri olduğu kanıtlanmıştır (Solio vd., 2015).

2.1.6. Tekstil Atıksularının Arıtım Performansları

Tekstil atıksularının proseslere göre arıtım performansları ve verimleri Tablo 2.4' de verilmiştir.

Tablo 2.6. Tekstil Atıksularının Arıtımında Çeşitli Proseslerin Performans Etkinlikleri (Lim vd., 2010)

Proses	Performans
Koagülasyon/Flokülasyon	Çok büyük miktarda çamur oluşur. Renk gideriminde etkili değildir.
Adsorpsiyon Prosesi	Renk gideriminde umut verici sonuçlar sağlanmıştır.
Oksidasyon/İleri Oksidasyon Prosesi	Hem KOİ hem de renk gideriminde oldukça başarılı bir prosestir. %80-90 verimle KOİ %85-95 verimle renk
Membran Prosesler	Genellikle NF ve TO renk, organik madde ve iletkenlik gideriminde ve su geri kazanımında etkili bir prosestir.
Koagülasyon/ Flokülasyon /Çökelme ve MF Prosesi	%80-90 KOİ verimi sağlanmıştır.
Aerobik Arıtma ve NF İle Arıtma	>%85 KOİ , >%90 renk, yaklaşık %50 iletkenlik verimi sağlanmıştır.
Anaerobik Arıtma ve NF ile Arıtma	>%85 KOİ , >%90 renk, yaklaşık %50 iletkenlik verimi sağlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışma

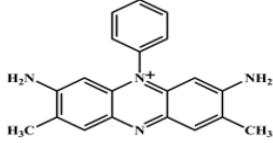
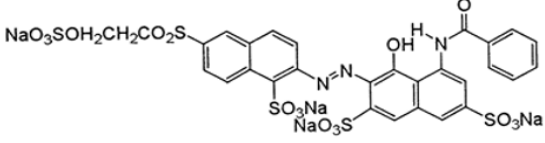
Tekstil atıksuları, tekstil fabrikalarında üretim sonucu oluşan ve suyun kirletici maddelerle kontamine olduğu atık sulardır. Bu atık sular çevreye arıtılmadan verildiğinde, su kaynaklarının kirlenmesine, toprak kirliliğine, su canlıları ve ekosistemler üzerindeki etkilerine, sağlık sorunlarına ve biyoçeşitlilik kaybına sebep olmaktadır. Atıksuların arıtılması, kimyasal kullanımının sınırlanması, geri dönüşüm ve yeniden kullanım gibi yöntemlerle tekstil endüstrisinin çevresel etkisi en aza indirilmektedir.

Bu tez çalışmasında; tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Reaktif Red 180(RR180) ve Safranin boyar maddelerinin sulu çözeltilerden giderilmesi için fotokatalitik oksidasyon prosesi kullanılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde ZnO katalizörü kullanıldı ve boyar maddelerin giderim verimleri için farklı optimizasyon koşulları incelenmiştir. RR180 ve Safranin boyar maddelerin arıtımında sırasıyla pH optimizasyonu (6, 8 ve 10), miktar optimizasyonu (0.25, 0.5, 0.75, 1 g/L) ve boya konsantrasyon (25, 50, 75 mg/L) optimizasyonu denendikten sonra optimum sonuçlar ile tekrar kullanım çalışmaları yapılmıştır. Sistemden alınan 5 mL'lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 6000 rpm'de 5 dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan numunelerin analizleri anında yapılmıştır. Sentetik boyar maddelerin sulu çözeltileri çalışıldıktan sonra gerçek boyahane atık suyunun fotokatalitik oksidasyon ve fotomembran prosesinde arıtımı gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı alınan numunelerin renk ve KOİ analizleri yapılmıştır.

3.2. Kullanılan Materyaller

Fotomembran prosesinde; fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizör, UVA lamba, RR180 ve Safranin boya çözeltisi, Ultrafiltrasyon(UF150) hallow fiber membran, HCl ve NaOH kullanılmıştır. Safranin ve RR180 boyar maddelerinin özellikleri Tablo 3.1. de verilmiştir.

Tablo 3.1. Safranin ve RR180 boyasının kimyasal özellikleri

Boya	Safranin	Reactive Red 180 (RR180)
Kimyasal Yapısı		
Form	C ₂₀ H ₁₉ CIN ₄	C ₂₉ H ₁₉ N ₃ Na ₄ O ₁₇ S ₅
MW (g/mol)	350,84	933,76
λ _{max} (nm)	640	520
Charge	Cationic	Anionic
Color index	C.I. 50240	C.I.181055

3.3. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde farklı aşamalarda çeşitli amaçlar için kullanılan diğer ekipmanlar aşağıda Tablo 3.2. de sunulmaktadır.

Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

Adı	Markası	Bulunduğu yer
Hassas terazi	UHAUS CORP ADVENTURE	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Spektrofotometre	HACH DR3900	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Santrifüj	HETTICH MICRO 22R	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Manyetik karıştırıcı/Isıtıcı	EdmündBühlerGmbH	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

3.4. Çözelti Hazırlama

RR180 ve Safranin boyalarından stok çözelti hazırlamak için hassas terazide 1 g boya tartılıp 1000 mL distile suda 1 gece boyunca karıştırıldı. Elde edilen 1000 mg/L stok boya çözeltisi deneylerde kullanılmak üzere karanlık dolaba bırakıldı. Stok boya çözeltilerine deney şartlarında belirlenen boya konsantrasyonların ayarlanması için distile su ile seyreltilerek deneylerde kullanılmıştır.

3.5. Analiz Metodu

Deneylerden alınan numunelerdeki boyar madde konsantrasyonlarının saptanması amacıyla UV-VIS spektrofotometrede 25 mg/L konsantrasyonundaki boyar madde sulu çözeltilerinin 200-900 nm arasında maksimum absorbans yaptığı dalga boyları belirlenmiştir. Boyaların maksimum absorbans dalga boyları görünür bölge için $\lambda_{max}=520$ nm (reactive red 180), $\lambda_{max}=640$ nm (safranin), olarak tespit edilmiştir. Reactive Red 180 boyasının kalibrasyon eğrisi için hazırlanan numuneler Şekil 3.1.'de verilmektedir. Safranin boyasının kalibrasyon eğrisi için hazırlanan numuneler Şekil 3.2.'de verilmiştir. Bu şekillerde gösterilen numunelerin maksimum dalga boyunda konsantrasyon – absorbans arasında kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Bu grafikler yardımıyla boyaların konsantrasyon değerleri spektrofotometre ile ölçülmüş ve boya giderim verim hesaplamaları yapılmıştır.

Belirlenen konsantrasyon değerlerinden boyar maddelerin renk giderim verimleri denklem (1) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% giderim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; renk giderim verimini (%), C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve t anındaki boyar madde konsantrasyonlarını ifade eder.



Şekil 3.1. RR180 kalibrasyon eğrisi için hazırlanan numuneler



Şekil 3.2. Safranin kalibrasyon eğrisi için hazırlanan numuneler

3.6. Deney Düzenegi

Fotokatalitik oksidasyon sistemi 1L atıksu hacimde çalışılmıştır. Sistem içerisinde 1 tane 8W'lık UVA lamba bulunmaktadır. Lambanın bulunduğu haznenin dışında bir tane daha hazne bulunmakta ve o hazneye atık su konulmaktadır. Işık yoğunluğunu dağıtmamak amacıyla reaktörün etrafı alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Reaktörde havalandırma difüzör sistemi ile alt kısımdan yapılmaktadır. Reaktörün üst kısmından belirlenen aralıklarda numune almak için giriş kısmı bulunmaktadır.

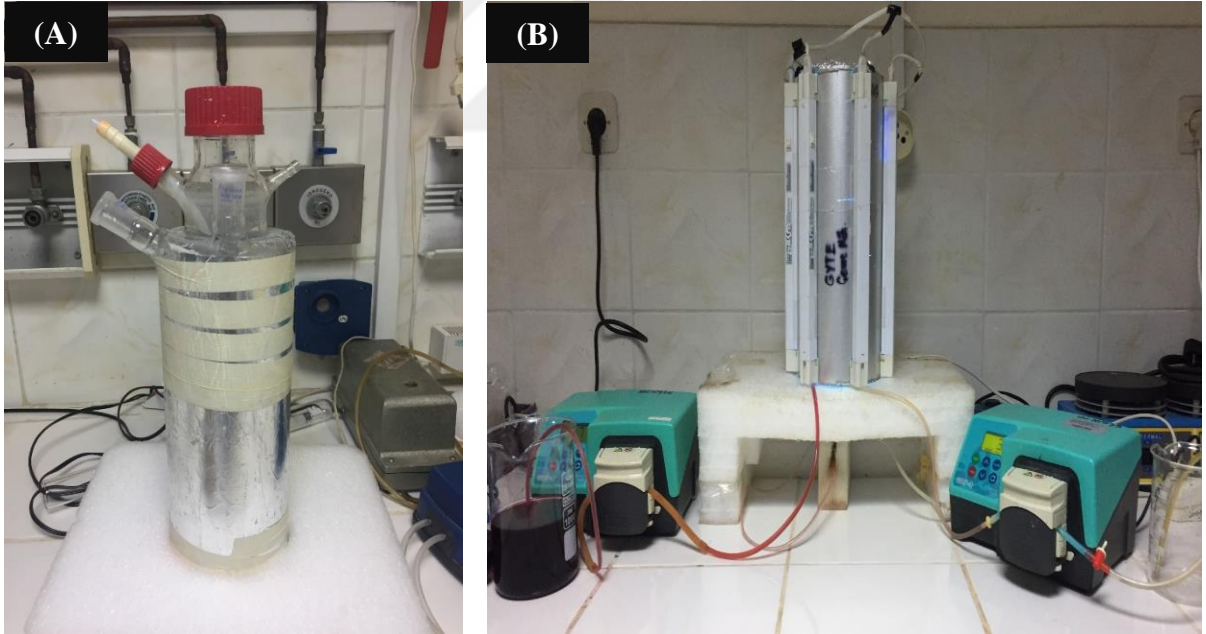
Fotomembran prosesinde ise gerçek tekstil atık suyun arıtımı sağlanmıştır. Fotomembran prosesi 300 mL kapasiteli sütun şeklindeki bir kesikli pireks foto-reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon sürecini beslemek ve hızlandırmak için reaktöre 150 mL/dak'lık bir akış hızında ortam havası üflendi. Pyrex sütunlu foto reaktör, 365 nm'de dalga boyları yayan altı UVA tipi lambayla çevrelendi. Lambalar, eşit yansıma sağlamak için alüminyum folyo kaplı bir tüpün içine altıgen bir konumda yerleştirildi. Lambaların ışık yoğunluğu, pireks reaktörünün içindeki bir UV ışık

ölçer kullanılarak $3,5 \text{ mW/ cm}^2$ olarak ölçüldü. Reaktörün sıcaklığı (250 mL çalışma hacmi) soğutulmuş hava ile $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ civarında tutuldu.

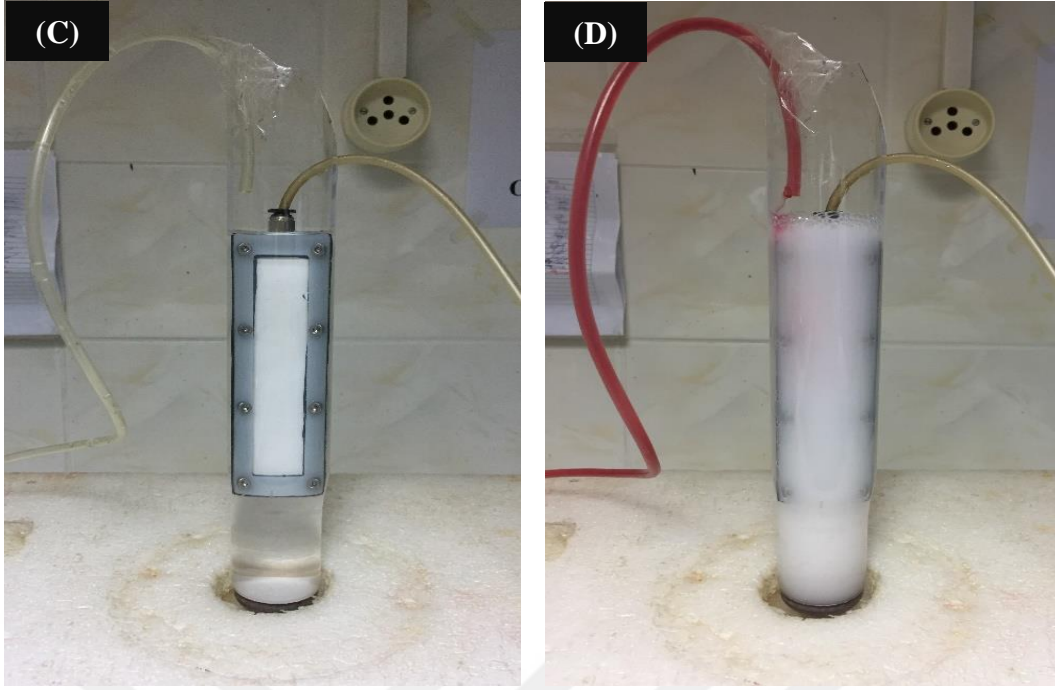
Kullanılan membran modülü 16 cm^2 alana sahiptir. Kullanılan membran türü UF150 flat sheet membrandır. Membran özellikleri Tablo 3.3. de verilmiştir. Reaktöre peristaltik pompa ile boyahane atık suyu verilmiştir. Sistemde hidrolik kalış süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Membrandan peristaltik pompa yardımıyla arıtılan su başka bir kaba aktarılmıştır. Katalizör membran sayesinde sistem içerisinde kalmaktadır.

Tablo 3.3. UF150 membranın karakterizasyonu

UF150	Değer
Aktif katman	PES
Destek katman	PET
MWCO	150 kDa
Gözenek boyutu	$0,04 \text{ }\mu\text{m}$
Su akısı	$>280 \text{ (L/(m}^2\text{.h bar))}$



Şekil 3.3. Deney düzeneğinin görünümü A) Fotokatalitik sistem, B) Fotomembran sistemi

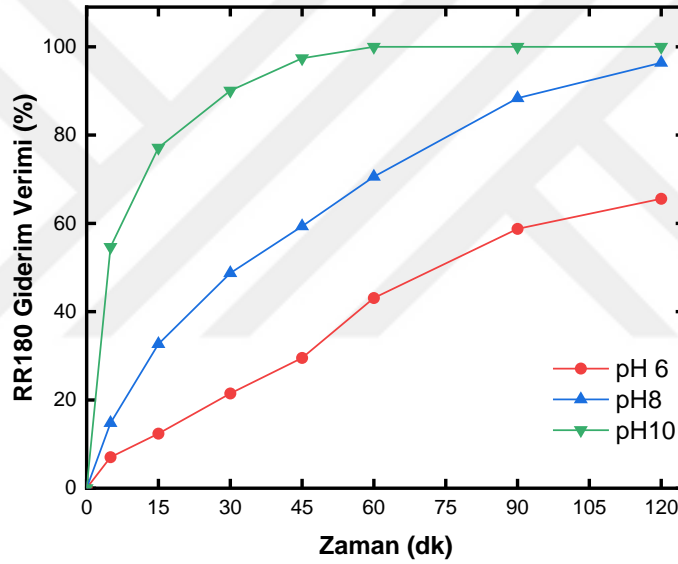


Şekil 3.3. Fotomembran sisteminin iç görünümü **C)** Sistemin çalışmadan önceki görünümü, **D)** Sisteme atık su girişi ve havalandırma şekli

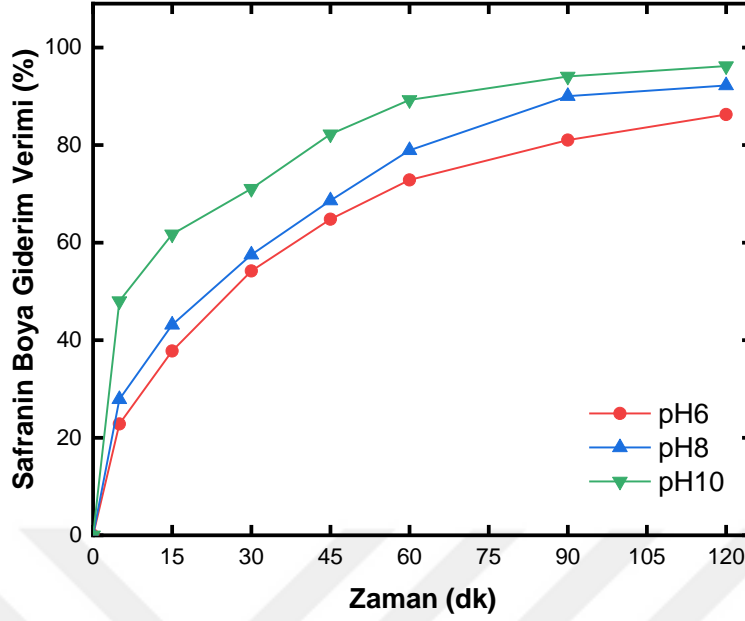
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. pH Optimizasyonu

Bu çalışmada RR180 ve Safranin sulu boya çözeltilerinin farklı pH durumları üzerinde giderim verim etkisi incelenmiştir. Her iki boyada da optimum şart olarak 25 ppm boya çözeltisi, 0.5 g ZnO, 1L hacim ve 2 saat deney süresi olarak belirlenmiştir. pH optimizasyonu 6, 8 ve 10 olarak belirlenmiştir. Zamana bağlı numune alınarak spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır. Zamana bağlı RR180 boya giderim verim grafiği Şekil 4.1. de verilirken, zamana bağlı Safranin boya giderim verim grafiği Şekil 4.2. de verilmiştir. RR180 boya gideriminde pH 6, 8 ve 10 da sırasıyla %62, %98 ve %100 giderim verimi elde edilmiştir. Safranin boya gideriminde ise sırasıyla %85, %96 ve %97 giderim verimi elde edilmiştir.



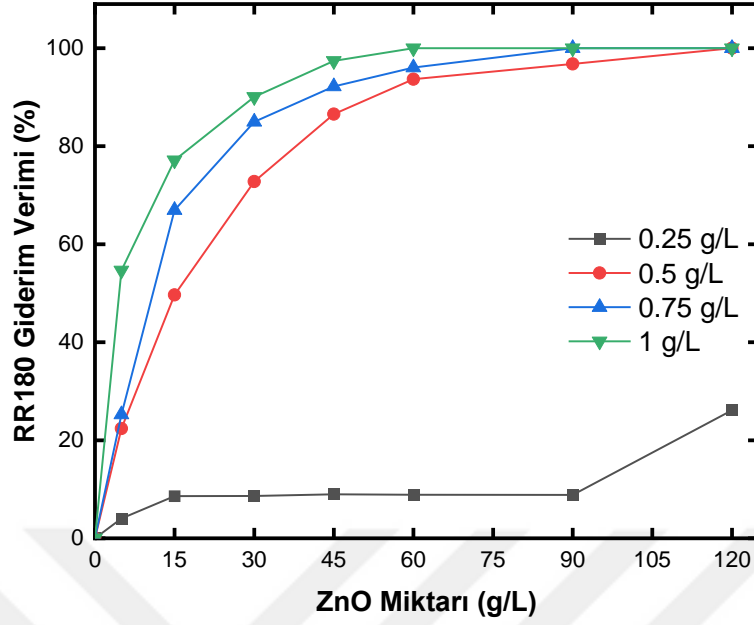
Şekil 4.1. RR180 boyanın zamana bağlı giderim verim grafiği



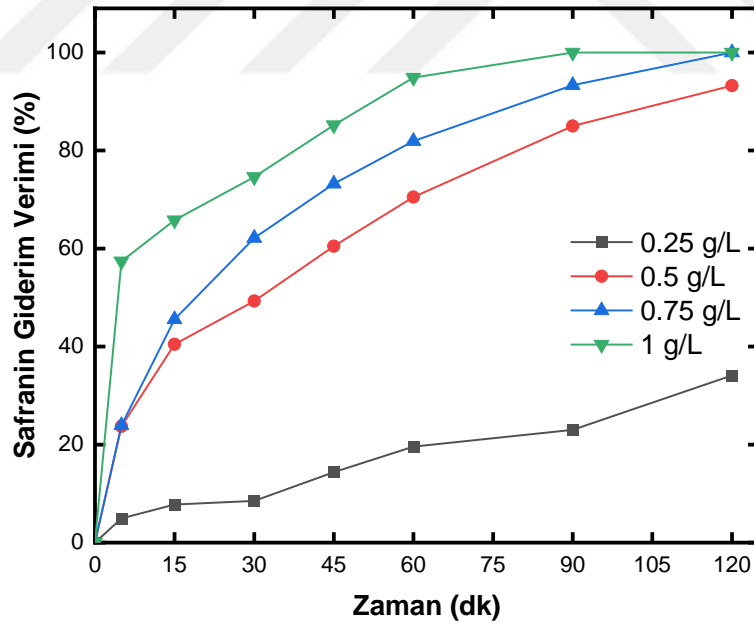
Şekil 4.2. Safranin zamana bağlı giderim verim grafiği

4.2. Miktar Optimizasyonu

Boyaların pH optimizasyonu ayarlandıktan sonra miktar optimizasyonu belirlenmiştir. Her iki boya için en iyi giderim verimi pH10' da elde edilmiştir. Bu nedenle miktar optimizasyonuna RR180 ve Safranin boya için pH10'da devam edilmiştir. Miktar optimizasyon çalışması 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 g/L ZnO olarak çalışılmıştır. RR180 miktar optimizasyon grafiği Şekil 4.3. de verilirken, Safranin miktar optimizasyon grafiği Şekil 4.4. de verilmiştir. RR180 boya için 0.25 g/L de %28 giderim verimi elde edilirken; 0.5, 0.75 ve 1 g/L de ise %100 giderim verimi elde edilmiştir. Safranin boya için 0.25 ve 0.5 g/L için sırasıyla %36, %97, 0.75 ve 1 g/L de ise %100 giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.3. RR180 miktar optimizasyon grafiği



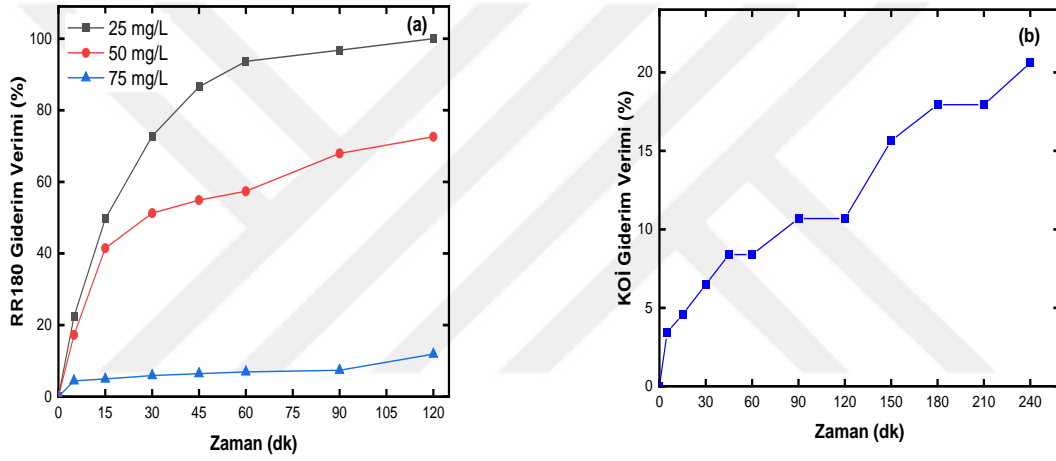
Şekil 4.4. Safranin miktar optimizasyon grafiği

4.3. Konsantrasyon Optimizasyonu

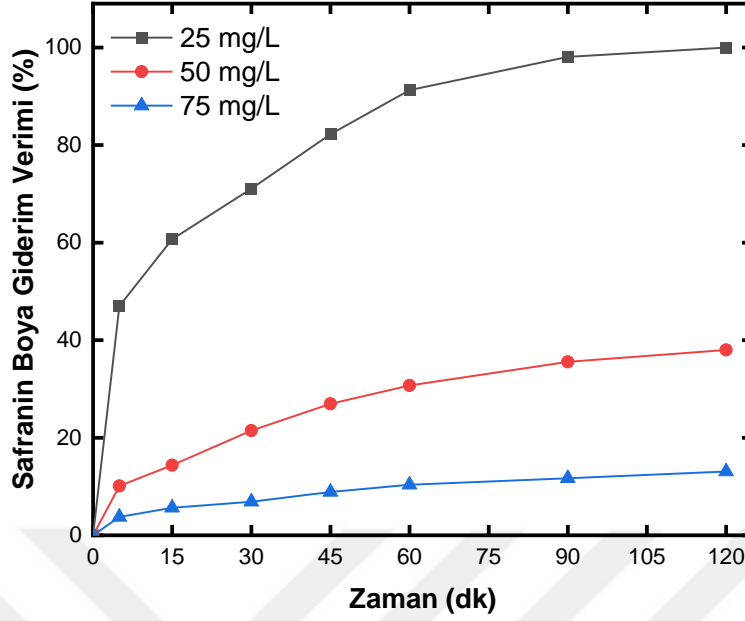
pH ve miktar optimizasyonu belirlendikten sonra farklı boya konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. RR180 için optimum koşullar; pH 10, 0.5 g/L ZnO, 1000 mL hacim olarak belirlenmiştir.

25, 50 ve 75 mg/L konsantrasyonlarda çalışılan RR180 boyasının giderim verimi sırasıyla %100, %74 ve %12 olarak elde edilmiştir. RR180 boyanın zamana bağlı boya konsantrasyon grafiği Şekil 4.5a. da verilmiştir. RR180 boyanın fotokatalitik oksidasyon prosesinde optimum koşullar altında KOİ giderim verim grafiği Şekil 4.5b. de verilmiştir. KOİ analiz sonuçları 4. saatte alınan numune de %20 giderim verimine ulaştığını göstermiştir.

Safranin boya çalışması için optimum koşullar; pH10, 0.75 g/L ZnO, 1000 mL hacim olarak belirlenmiştir. 25, 50 ve 75 mg/L konsantrasyonlarda çalışılan Safranin boyasının giderim verimi sırasıyla %100, %39 ve %17 olarak elde edilmiştir. RR180 boyanın zamana bağlı boya konsantrasyon grafiği Şekil 4.5. te verilmiştir.



Şekil 4.5. RR180 boya konsantrasyon optimizasyon grafiği

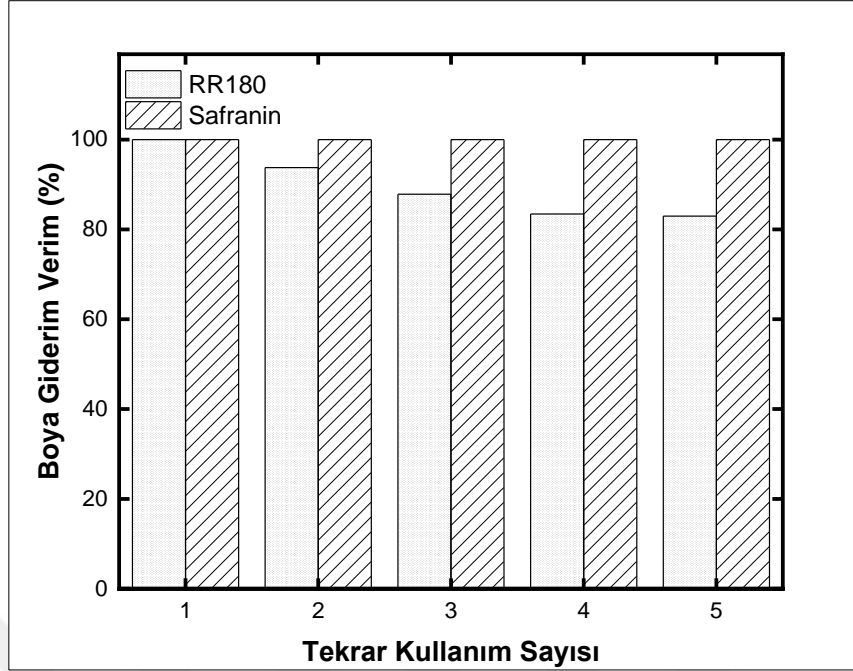


Şekil 4.6. Safranin boyanın konsantrasyon optimizasyon grafiği

4.4. Tekrar Kullanım Çalışması

pH, miktar ve konsantrasyon optimizasyonlarında en iyi koşullar belirlendikten sonra tekrar kullanım çalışması yapılmıştır. RR180 boyada ; pH10, 0.5 g/L ZnO, 25 ppm boya konsantrasyonu, 1000 mL hacim olarak belirlenip tekrar kullanım çalışması bu şartlarda gerçekleştirildi. Tekrar kullanım 5 kez yapılmış olup RR180 5. kullanımda %82 giderime kadar düşmüştür.

Safranin boyada optimum koşullar; pH10, 0.75 g/L ZnO, 25 ppm boya konsantrasyonu, 1000 mL hacim olarak belirlenmiş ve tekrar kullanım çalışması bu şartlarda gerçekleştirilmiştir. 5. kullanımda bile %100 giderim elde edildi. RR180 ve Safranin tekrar kullanım sonuçları Şekil 4.7. de verilmiştir.



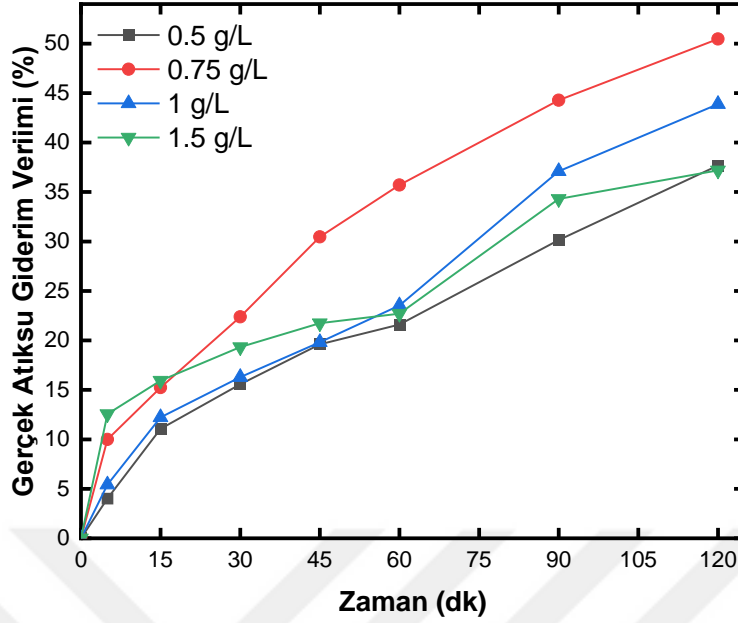
Şekil 4.7. Safranin ve RR180 boyanın tekrar kullanım grafiği

4.5. Tekstil Atık Suyun Fotokatalitik ve Fotomembran Prosesi ile Arıtımı

Azo boya ların sulu çözeltilerden giderim verimleri fotokatalitik proses ile sağlanmıştır. Sistemde ZnO katalizörü kullanılmış olup optimum koşullar belirlenmiştir. Tekstil fabrikasından çıkan yüksek renk konsantrasyonuna sahip boyahane atıksuların arıtımı ayrı olarak fotokatalitik ve fotomembran sistemine tabi tutulmuştur. Boyahane atıksuyunun orijinal pH'ı 10.45, Pt/Co konsantrasyonu 1000 ppm'dir.

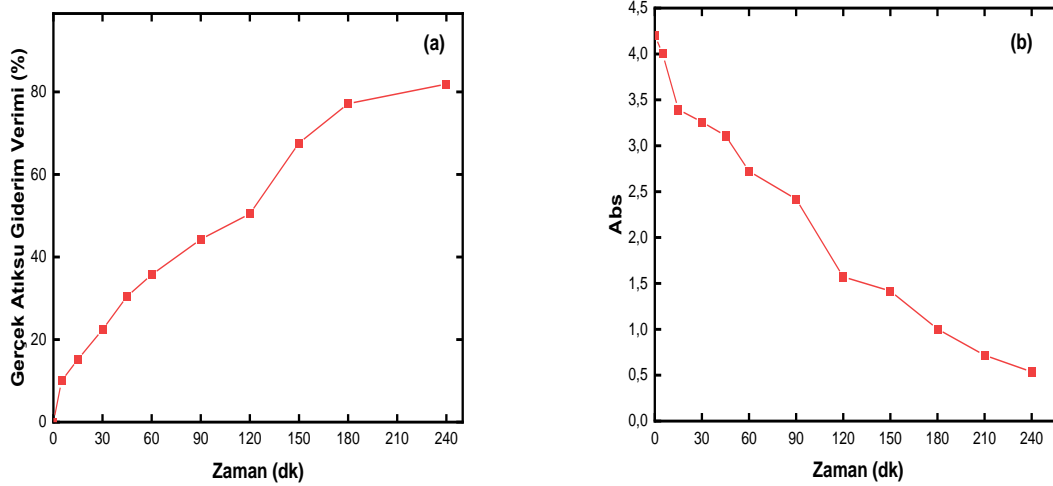
Fotokatalitik sistemde 0.75 g/L ZnO miktarı, 4 saat deney süresi belirlenerek çalışma yapıldı. Fotomembran sisteminde ise 0.75 g/L ZnO miktarı, 2 saat hidrolük kalış süresi belirlenerek çalışma gerçekleştirildi. Zamana karşı numune alınarak spektrofotometrede ölçüm yapıldı.

İlk olarak boyahane atıksuyun arıtımı için fotokatalitik sistem kullanılmıştır. 0.5, 0.75, 1 ve 1.5 g/L ZnO olacak şekilde miktar optimizasyon çalışmaları yapıldı. Zamana bağlı giderim verimleri Şekil 4.8. de verilmiştir. Deney süresi 2 saat olarak ayarlanmıştır. 0.5, 0.75, 1 ve 1.5 g/L ZnO miktarında sırasıyla %38, %52, %44 ve %36 giderim verimi elde edilmiştir. 1 ve 1.5 g/L miktarda giderim verimlerinin düşmesinin sebebi ZnO katalizörü reaktörde fazla olunca ışık yoğunluğunun etki etmemesinden kaynaklı olmaktadır.



Şekil 4.8. Boyahane atıksuyu miktar optimizasyon grafiği

Şekil 4.9'da boyahane atıksuyunun fotokatalitik sistem ile 4 saat boyunca zamana karşı giderim verimleri, Şekil 4.9b de ise zamana karşı absorbans değerleri verilmiştir. Boya giderimi 240. dk'da 140 ppm'e düşerek %86 giderim verimi elde edilmiştir.

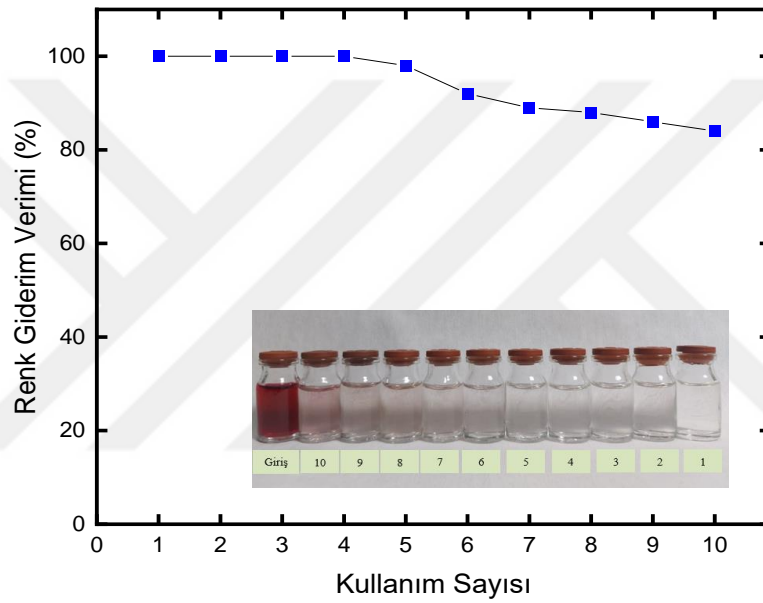


Şekil 4.9. a) Boyahane atıksuyu renk giderim verimi, b) Boyahane atıksuyu absorbans değerleri

Fotomembran deney çalışmalarında materyal metot 3.6. bölümünde şekil 3.3b.'de yer alan reaktör kullanılmıştır. Fotomembran sisteminde, boyahane atıksuyunun arıtımı için 0.75 g/L ZnO miktarı, 2 saat deney süresi belirlenerek çalışmalar gerçekleştirildi. Reaktörde 250 mL boyahane atık suyu kullanılmıştır. Fotomembran sisteminin hidrolik kalış süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

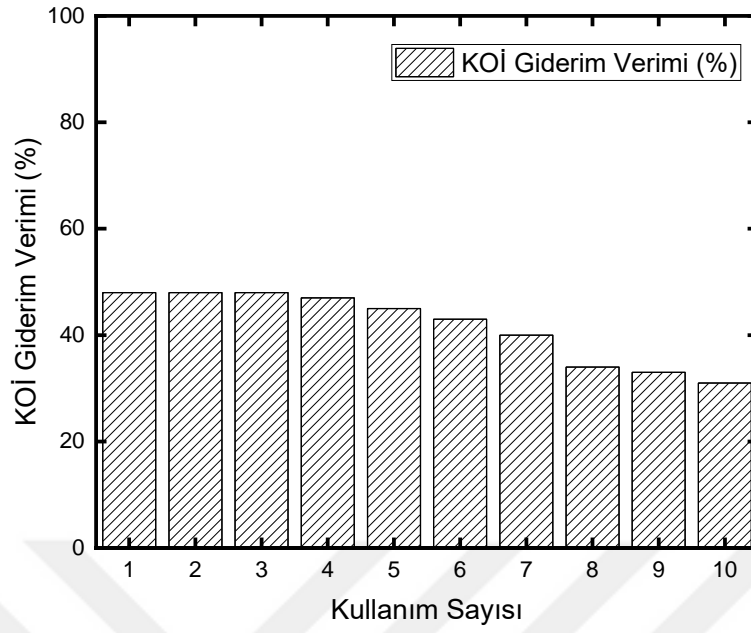
Sistemde toplam 2.5 L atıksu 0,75 g/L katalizör ile arıtılmıştır. Bu aşamada ZnO katalizörünün tekrar kullanımı sağlanmış ve katalizörde hiçbir kayıp gerçekleşmemiştir.

4. arıtıma kadar %100 giderim verimi elde edilirken, 5, 6, 7, 8 ve 9. arıtımda %96, %92, %88, %87 ve %85 giderim verimi elde edilmiştir. Boyahane atık suyundan renk giderim verim grafiği Şekil 4.10. da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Fotomembran sistemi ile boyahane atık suyundan renk giderim verim grafiği

Boyahane atık suyunun KOİ giderim verimi fotomembran prosesi ile araştırılmıştır. Boyahane atık suyunun KOİ değeri 208 mg/L dir. İlk 3 kullanıma kadar %48 giderim verimi elde edilirken 10. kullanımda %31 giderim verimi elde edilmiştir. KOİ giderim verim grafiği Şekil 4.11. de verilmiştir.



Şekil 4.11. Fotomembran sistemi ile boyahane atık suyundan KOİ giderim verim grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde çok fazla kullanılan anyonik ve katyonik boya­ların (RR180 ve Safranin) fotokatalitik oksidasyon prosesi ile sulu çözeltilerden giderimi gerçekleştirildi. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde katalizör olarak ZnO kullanılmıştır. Sonraki aşamada tekstil fabrikasının boyahane kısmından çıkan atıksuyun arıtımı hem fotokatalitik oksidasyon hem de fotomembran prosesi sağlanarak arıtım yöntemleri incelenmiştir.

Çalışmada 25 ppm konsantrasyonda hazırlanan RR180 ve Safranin boyası sistemde 1L hacimde çalıştırılmıştır. pH, miktar, konsantrasyon optimizasyonları sırasıyla yapılmıştır. pH optimizasyonu 6, 8 ve 10, miktar optimizasyonu 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 g/L, boya konsantrasyonu ise 25, 50, 75 ppm koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en iyi sonuçlar ile tekrar kullanım çalışması yapılmıştır. RR180 boyasını sulu çözeltilerden giderme işleminde en iyi koşullar pH10, 0,5 g/L ZnO miktarı, 25 ppm boya konsantrasyonu olarak elde edilmiştir. Safranin boya gideriminde ise optimum koşullar pH10, 0,75 g/L ZnO miktarı, 25 ppm boya konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. RR180 ve Safranin sulu çözeltileri için optimum koşullarda 2 saatin sonunda %100 giderim verimi elde edilmiştir.

Tekstil fabrikasından çıkan yüksek renk konsantrasyonuna sahip atık suların arıtımı ayrı olarak fotokatalitik ve fotomembran sistemine tabi tutuldu. Orijinal pH'ı 10.45, Pt/Co konsantrasyonu 1000 ppm olan atıksu, fotomembran sisteminde 0.75 g/L ZnO miktarı, 2 saat deney süresi olarak çalışıldı. Renk gideriminde %100, KOİ gideriminde %48 giderim verimi elde edildi. Fotokatalitik sistemde ise pH'ı 10.45, Pt/Co konsantrasyonu 1000 ppm olan atıksu 4 saat sonunda renk gideriminde %86, KOİ' de %20 giderim verimi elde edildi.

Dünyada ve ülkemizde çok sayıda bulunan tekstil fabrikalarından çıkan atıksuların arıtımı çevre ve canlıların yaşamı için büyük bir öneme sahiptir. Her geçen gün üretim ve tüketimin arttığı toplumumuzda üretimin sebebiyet verdiği yüksek kirlilik ve renk yüküne sahip atıksuyun arıtımı deşarj standartlarına bağlı olarak yapılmalıdır. Bu tezde atıksuyun arıtımı fotokatalitik oksidasyon ve fotomembran sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar membran ile birleştirildiğinde giderim veriminin arttığını göstermektedir. Fotokatalitik ışık kaynağı değiştirilerek veya farklı membran türü seçilerek giderim verim değişkenlikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

Abdel-Halim, E. S., & Al-Deyab, S. S. (2013). One-step bleaching process for cotton fabrics using activated hydrogen peroxide. *Carbohydrate polymers*, Vol. 92, No. 2, pp. 1844-1849.

Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., & Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of hazardous materials*, Vol. 141, No. 1, pp. 77-85.

Aydiner C., Kaya Y., Gönder, Z.B., ve Vergili, İ., (2009), “Tekstil Boyama Atıksularından Su ve Tuz Geri Kazanımında Farklı Membran Proseslerinin Kullanımı”, Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu, İstanbul, Türkiye, 2-3 Kasım.

Büyükpınar, Ç. (2011). Yüzeyi farklı karboksilik asitlerle modifiye edilerek yeni tio2 fotokatalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonu.

Fazal, T., Mushtaq, A., Rehman, F., Khan, A. U., Rashid, N., Farooq, W., ... & Xu, J. (2018). Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 82, No. 3, pp. 3107-3126.

Fiziksel, B. T. A. S., & ARITIMI, K. (2009). Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Beden Eğitimi ve Spor Anabilim Dalı, Kütahya, Türkiye.

Gürtekin, E., & Şekerdağ, N. (2008). Color removal from textile wastewater with fenton process. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Vol. 26, No. 3, pp. 216-226.

Hussain, T., & Wahab, A. (2018). A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 198, No. 3, pp. 806-819.

İLERİ, S., & KARAER, F. (2011). Tekstil işletmesi atıksularında fenton prosesi ile akut toksisite giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, Vol. 16, No. 2, pp. 1-10.

Lee, J. W., Choi, S. P., Thiruvengkatchari, R., Shim, W. G., & Moon, H. (2006). Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and pigments*, Vol. 69, No. 3, pp. 196-203.

Li, D., Tong, Y., Huang, J., Ding, L., Zhong, Y., Zeng, D., & Yan, P. (2011). First observation of tetranitro iron (II) phthalocyanine catalyzed oxidation of phenolic pollutant assisted with 4-

aminoantipyrine using dioxygen as oxidant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 345, No. 1-2, pp. 108-116.

Liang, H., Zhou, S., Chen, Y., Zhou, F., & Yan, C. (2015). Diatomite coated with Fe₂O₃ as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 49, No. 1, pp. 105-112.

Liang, C. Z., Sun, S. P., Li, F. Y., Ong, Y. K., & Chung, T. S. (2014). Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, Vol. 469, No. 1, pp. 306-315.

Lim, S. L., Chu, W. L., & Phang, S. M. (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource technology*, Vol. 101, No. 19, pp. 7314-7322.

Liu, B., Wu, J., Cheng, C., Tang, J., Khan, M. F. S., & Shen, J. (2019). Identification of textile wastewater in water bodies by fluorescence excitation emission matrix-parallel factor analysis and high-performance size exclusion chromatography. *Chemosphere*, Vol. 216, No. 1, pp. 617-623.

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of environmental management*, Vol. 182, No. 19, pp. 351-366

Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, Vol. 4, No. 1, pp. 22-26.

Kav, M. F. (2011). Adana organize sanayi bölgesi atık su arıtma tesisi çıkış sularının ileri arıtma yöntemleri (Fizikokimyasal yöntemler: pıhtılaştırma yumaklaştırma perlit filtrasyon) kullanılarak tekstil endüstrisinde proses suyu olarak geri kazanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.

Khatri, J., Nidheesh, P. V., Singh, T. A., & Kumar, M. S. (2018). Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 348, No. 1, pp. 67-73.

Kocabaş, A. M. (2008). Improvements in energy and water consumption performances of a textile mill after bat applications, Master's thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.

Kocaer, F. O., & Alkan, U. (2002). Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Vol. 7, No. 1, pp. 47-55.

Kositzi, M., Poullos, I., Samara, K., Tsatsaroni, E., & Darakas, E. (2007). Photocatalytic oxidation of cibacron yellow LS-R. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, No. 3, pp. 680-685.

Meltem, B. (2019). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler, zararlı kimyasal içerikleri ve ozon oksidasyonu ile arıtılmalarının koi ve renk bileşenleri üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye.

Moreira, F. C., Boaventura, R. A., Brillas, E., & Vilar, V. J. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 202, No. 1, pp. 217-261.

Mozia, S. (2010). Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and purification technology*, Vol. 73, No. 2, pp. 71-91.

Mozia, S., Tomaszewska, M., & Morawski, A. W. (2007). Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation—Effectiveness of removal of three azo dyes from water. *Catalysis Today*, Vol. 129, No. 1-2, pp. 3-8.

M. Saleh, M. Yalvaç, H. Arslan, M. Gün. (2019). Malakit Yeşil Boyanın Sulu Çözeltilerden İstilacı *Centaurea Solstitialis* Tesisi Kullanılarak Uzaklaştırılması ve Tepki Yüzey Metodu ile Optimizasyon: Kinetik, İzoterm ve Termodinamik Çalışma, *Europ. J. Sci. Teknoloji*. Vol. 17, No. 1, pp. 755–768.

E. (2002). Deniz Suyundan Tatlı Su Eldesinin Teknik ve Ekonomik Analizi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, Vol. 7, No. 1, pp. 147-160.

Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and pigments*, Vol. 68, No. 2-3, pp. 133-142.

Ozkal, C. B., Koruyucu, A., & Meric, S. (2016). Heterogeneous photocatalytic degradation, mineralization and detoxification of ampicillin under varying pH and incident photon flux conditions. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, No. 39, pp. 18391-18397.

Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., & Esplugas, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 47, No. 4, pp. 219-256.

Ravi Kumar, M. N. V., Rajakala Sridhari, T., Durga Bhavani, K., & Dutta, P. K. (1998). Trends in color removal from textile mill effluents. *Colourage*, Vol. 45, No. 8, pp. 176-177.

Renault, F., Sancey, B., Badot, P. M., & Crini, G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, Vol. 45, No. 5, pp. 1337-1348.

Selen, V., TANYILDIZI, A., & Dursun, G. (2018). Reactive Red 195 Boyarmaddesinin TiO₂/UV-C Prosesi Kullanılarak Fotokatalitik Degradasyonunun İncelenmesi. *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Vol. 5, No. 8, pp. 125-134.

Suresh, S., (2014), “Treatment of textile dye containing effluents”, *Curr. Environ. Eng.*, Vol. 1, No. 1, pp. 162-184.

Turkten, N., Karatas, Y., & Bekbolet, M. (2021). Preparation of PANI modified ZnO composites via different methods: Structural, morphological and photocatalytic properties. *Water*, Vol. 13, No. 8, pp. 1025.

Tünay, O. (1996). *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul, Türkiye.

Tünay, O. (1988). *Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan yöntem ve yaklaşımlar*. Vol. 1, *Tekstil ve Teknik İstanbul*, pp. 98-101.

UNEP, I. (1994). *The textile industry and the environment* (Vol. 16). Technical Report. Thailand.

Varadarajan, G., & Venkatachalam, P. (2016). Sustainable textile dyeing processes. Vol. 14, *Environmental chemistry letters*, pp. 113-122.

Wang, Z., Xue, M., Huang, K., & Liu, Z. (2011). Textile dyeing wastewater treatment. Vol. 5, *Advances in treating textile effluent*, pp. 91-116.

Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.4, No. 1, pp. 762-787.

Waring, D. R., & Hallas, G. (Eds.). (2013). *The chemistry and application of dyes*. Springer Science & Business Media.

Welham, A. (2000). The theory of dyeing(and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol.116, No. 5, pp. 140-3.

Yang, X. Y., & Al-Duri, B. (2001). Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, Vol.83, No. 1, pp. 15-23.

Yassitepe, E., Yatmaz, H. C., Öztürk, C., Öztürk, K., & Duran, C. (2008). Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, Vol.198, No. 1, pp. 1-6.