

itüdergisi/e  
su kirlenmesi kontrolü  
Cilt:15, Sayı:1-3, 93-106  
2005

# Polyamid halı terbiyesi atıksularının karakterizasyonu ve biyolojik arıtılabilirliği

Günay YILDIZ\*, Derin ORHON, Emine UBAY ÇOKGÖR, Güçlü İNSEL

*İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul*

## Özet

*Polyamid esaslı halı işlem ve üretiminden oluşan atıksuların biyolojik arıtılabilirliğini değerlendiren bu çalışma, farklı atıksu akımları ve kompozit çıkış suyunun detaylı karakterizasyonu, kinetik tanımlaması ve respirometrik modellemesini içermektedir. Günümüze kadar yapılan endüstriyel atık sudaki çalışmaların çoğunluğu tesis dışına akan maddeleri ve genellikle de boru sonu yaklaşımını üzerinedir. Atıksuyun ortalama KOİ'si 1675 mg/l olup 1450-1900 mgKOİ/l aralığında değişmekte olup biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında açık renk boyama atıksuları kullanılmıştır. Organik maddenin %80-90'ı çözülmüş olmasına karşın çok az bir kısmı biyolojik olarak kolay ayrışabilen ve hemen hemen tamamı yavaş ayrışabilir formdadır. Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde respirometrik yöntem ve aerobik sistemdeki oksijen tüketim miktarı başlıca model parametresi olarak kullanılmıştır. Respirometrik değerlendirmeler çerçevesinde yavaş ayrışan fraksiyon en iyi şekilde ikili hidroliz mekanizması ile tanımlanmaktadır. Sürekli ve tam karışumlu aktif çamur sistemleri için dizayn uygulamaları, 10 günlük çamur yaşında pek yaygın olmayan 3 günlük uzun bir hidroliz bekletme süresini tanımlamaktadır.*

**Anahtar Kelimeler:** *Polyamid elyaf, halı üretimi, biyolojik ayrışabilirlik, atıksu karakterizasyonu, yavaş ayrışabilir KOİ, modelleme.*

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Günay YILDIZ. [günay\\_yildiz@yahoo.com](mailto:günay_yildiz@yahoo.com). Tel: (282) 653 73 90

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ İnşaat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Akrilik ve polyamid elyaf esaslı halı terbiyesi atıksularının karakterizasyonu ve biyolojik arıtılabilirliği" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 13.07.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 20.09.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## The characterization and biological treatability of polyamid fibre based carpet finishing waste waters

### Extended Abstract

Textile industry uses natural and artificial fibres and produces fabric and other textile products which contain also carpet material. So far, the majority of studies on industrial wastewaters has been conducted on plant effluents and mostly reflects an end of pipe approach. The results in the literature mainly report to what extent wastewaters are biodegradable but contain little or no information on the nature of biologically resistant compounds or COD fractions. Industrial wastewaters include a waste array of chemicals used in different steps of the manufacturing process. The impact of these chemical can best be envisaged in different wastewater streams are evaluated in terms of their individual biodegradation characteristics. Respirometric methods and the use of oxygen uptake rate in aerobic systems as a major model parameter has been a major asset in the identification of COD fractions with different biodegradation rates and in model evaluation and calibration of experimental data. These methods are especially useful in cases individual specific pollutants are hard to identify.

This paper evaluates biological treatability of wastewaters generated from polyamid based carpet processing and manufacturing. It involves detailed characterization, kinetic description and respirometric modelling of different wastewater streams and the composite effluent.

The average COD of the wastewater is measured as 1675 mg/l, varying in the range of 1450-1900 mg/l. Light color dyeing wastewaters are utilized for biological treatability due to a higher dye content associated with this process. COD fractionation indicates a 80-90 % soluble COD fraction, almost totally slowly biodegradable with a very small readily biodegradable portion. A dual hydrolysis mechanism best describes the biodegradation of the slowly soluble fraction, based on respirometric evaluations. Experimental results have been tested by a multi-component mathematical model using the endogenous decay approach and hydrolysis constants corresponding to the slowly biodegradable COD fractions have been evaluated using curve fitting. The very low rate coefficients characterizing the hy-

drolysis of the large part of the soluble COD bring interesting difficulties in the design of biological treatment systems. Design applications for continuous-flow activated sludge systems identify an unusually long hydraulic retention time of 3 days at a sludge age of 10 days.

Respirometric analysis of the main wastewater streams provided in dept information on the biodegradation characteristics, which could be translated into the composite plant effluent and confirmed by appropriate COD mass balance. The evaluation showed that acrylic and polyamid carpet finishing wastewater was quite different from domestic sewage and other textile effluents in terms of COD fractionation and biodegradation. It could be characterized by dual hydrolysis of soluble and particulate COD components occurring at much slower rates compared to other wastewaters. The hydrolysis rate of the particulate COD was almost comparable to endogenous decay. Furthermore, in biological treatability studies, respirometry based modeling showed that the acclimated biomass exhibited similar biological response to individual wastewaters originated from each process step compared to composite sample characterizing the overall process scheme of acrylic and polyamid carpet production.

On the other hand, simulation results on performance prediction and overall treatability indicate that slow hydrolysis of the major fraction of soluble COD, although rate limiting, does not pose a significant problem for effluent quality.

**Keywords:** Polyamid fibre, carpet manufacturing, biological treatability, wastewater characterization, slowly biodegradable COD, modelling.

## **Giriş**

Tekstil endüstrisinin ayrı bir dalını oluşturan halı üretiminde çoğunlukla polyamid, akrilik ve polyester gibi sentetik elyaflar ile bazı yün ve pamuk elyafları kullanılmaktadır. Halı üretimi; ağartma, kasarılama, karbonlama, boyama, baskı, reçine giderme, suya dayanıklılık veya ateşe dayanıklılık apresi, köpüklü ya da köpüksüz lateks veya jute ile kaplama gibi birim işlemlerin bir ya da birkaçını kapsamaktadır. Sadece halı kaplama işlemini içeren kuru işlemler de halı üretim kategorisi içine alınabilir. Halı üretiminde kullanılan baskın yüzey ipliği polyamid (nylon) olmakta bunu akrilik ve modakrilik takip etmektedir. Son iki tipteki elyaf kullanımı yaklaşık olarak polyamid kullanımına eşittir. Halılardaki bu elyafların boyanması, kumaşların boyanmasından bir miktar farklı olduğundan dolayı, bu elyaflar için boyama tanımları ayrı bir kategoride değerlendirilmektedir.

Katyonic yapıya sahip polyamid elyafı; amino-karboksilli asitlerin veya diaminler ile dikarboksilli asitlerin polikondensasyon sonucu üretilmektedir. Çeşitli tipte boyalar ile kolaylıkla boyanabilen polyamid elyaflar, içeriklerindeki karbon sayısına göre adlandırılırlar. Hidrofobik karakterlerinden dolayı, polimer zincirindeki NH-CO- ve NH<sub>2</sub>- gruplarının mevcudiyetine bağlı olarak dispers boyalar ile boyanabildikleri gibi asit, reaktif, 1:2 metal kompleks boyalarla da boyanabilirler. Boyamadan önce boyama prosesi sırasında oluşabilecek kırılmaları (abrajlari) azaltmak ve kullanılan malzemelerden kaynaklanacak çekmezlilikle ilgili farkları en aza indirebilmek amacıyla genellikle bir ön şartlandırma yapmak gerekmektedir. Polyamid elyaf terbiyesinde kullanılan genel yöntem; yıkama, iki defa durulama, boyama ve tekrar durulama şeklindedir. Polyamid elyaf yıkandığı zaman yaklaşık olarak %1 oranında çözünmesi nedeniyle diğer sentetik elyaflardan farklılık göstermektedir. Yıkama işleminde sabun ve soda kullanılmaktadır.

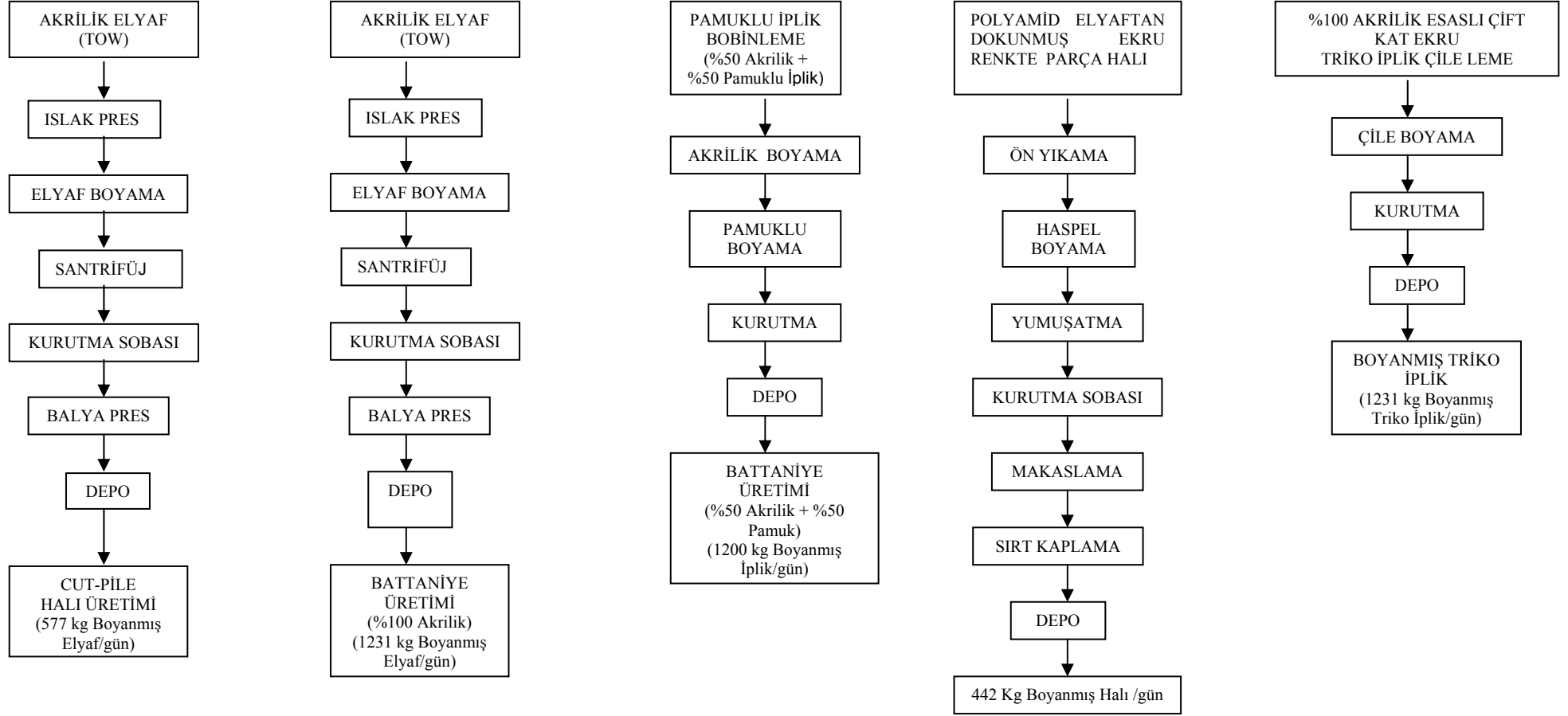
Bu çalışmada; polyamid elyaf esaslı halı terbiyesi yapan bir tesisin endüstriyel kirlenme bazında tanımlanması yapılarak gerek ayrık akımlar ve gerekse kompozit numune bazında biyo-

lojik arıtılabilirliği detaylı olarak araştırılmıştır. İncelenen tesisten farklı tarihlerde farklı reçetelerin uygulandığı polyamid elyaf esaslı halı terbiye proseslerinin her bir akımından tekil ve debi orantılı kompozit numuneler alınmış ve bu numunelerin konvansiyonel parametreler bazında atıksu karakterizasyonu ile birlikte biyolojik arıtılabilirliği incelenmiştir.

## **Tesisin üretim düzeni**

Çalışmada, Çerkezköy'de faaliyet gösteren ve duvardan duvara halı, battaniye ve iplik üretimlerinin gerçekleştirildiği bir tesis incelenmiştir. 325 000 m<sup>2</sup> açık alan üzerinde 65 000 m<sup>2</sup> alana yayılmış olan tesis, her yıl ortalama 10 000 000 m<sup>2</sup>'nin üzerinde halı, 1 000 000 adedin üzerinde battaniye ve yaklaşık olarak 6 500 ton iplik üretmektedir. İncelenen tesisin işletmelerinde boyahane, iplikhane, BCF iplik, tufting halı dokuma, Non-woven halı, battaniye üniteleri bulunmakta olup atıksu oluşumunun gerçekleştiği prosesler üretimde kullanılan elyaf tipi baz alınarak başlıca 5 grup altında toplanmış ve tesise ait genel üretim akım şeması bu alt prosesler bazında Şekil 1'de verilmiştir. Tesise ait alt proseslerden oluşan atıksuların üretim içindeki genel değerlendirmesi yapılarak Tablo 1'de özetlenmiştir. Farklı renklerde üretimlerin gerçekleştiği tesiste, kullanılan boyalar açık-orta ve koyu renk ve bunların kombinasyonları şeklindedir. Tesisin üretiminde baskın olan renk grupları üzerinde gerçekleştirilen çalışma sonuçları Tablo 2'de sunulmuştur. Tablo 1 incelendiğinde, genel üretim bazında polyamid elyaf esaslı halıların terbiye işleminin yaklaşık % 9'luk bir paya sahip olduğu, su tüketimi ve dolayısıyla atıksu oluşturma bazında ise yaklaşık %8'lik bir paya sahip olduğu anlaşılmaktadır. İncelenen tesis üretimi itibarıyla tekstil endüstrisi kategorisinin SKKY'nde yer alan halı terbiyesi ve benzerleri alt kategorisi için belirtilen standartları sağlamak zorundadır.

Tesise ait genel üretim akım şemasına bakıldığında, polyamid elyaf esaslı parça halı boyama proseslerinde boyanan parça halıların terbiye proseslerinin, literatürde tanımlanan entegre halı terbiyesi alt kategorisine uygun olduğu görülmüştür (ENCO, 2001).



Şekil 1. İncelenen tesiste atıksu oluşumunun gerçekleştiği başlıca alt prosesler

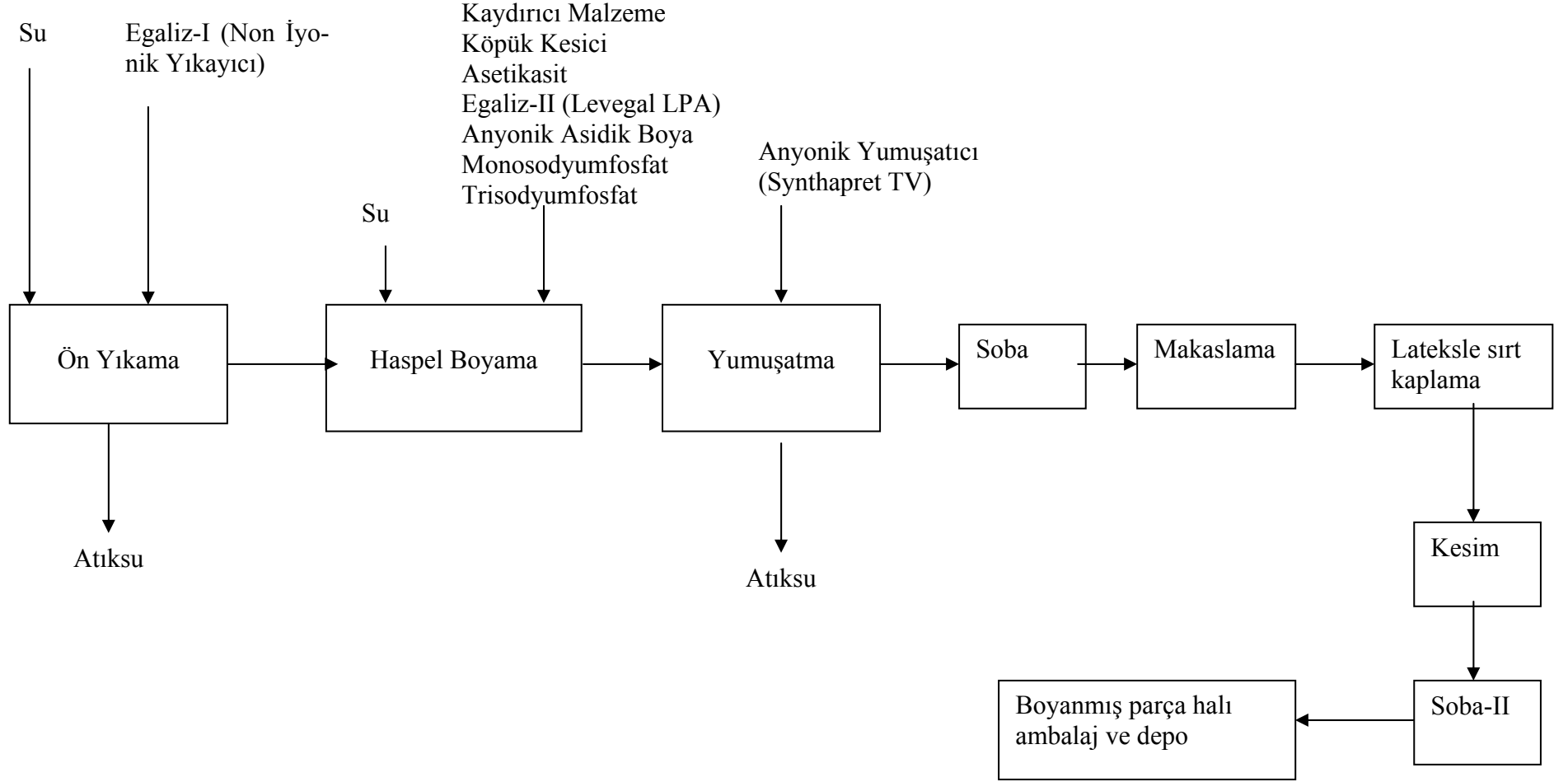
Tablo 1. İncelenen tesisin üretim ve atıksu miktarlarının alt prosesler bazında genel değerlendirmesi

PROSES	Ortalama Üretim (kg/gün)	Genel Üretim Bazında	Alt Prosesler Bazında	Atıksu Oluşumu		Toplam Atıksu Bazında	Alt Prosesler Bazında
		Üretimdeki %'si (%)	Prosesin Üretimdeki %'si (%)	(m <sup>3</sup> .gün <sup>-1</sup> )	(l/kg Materyal)	Prosesin Atıksu Oluşumu içindeki %'si (%)	Prosesin Atıksu Oluşumu içindeki %'si (%)
<b>AKRİLİK ELYAF</b>							
<i>Cut-Pile Halı</i>	577	12	19	9.7	16.8	4.2	10.6
<i>İplik Çile</i>	1231	26	40.5	61.3	49.8	26.4	66.8
<i>Battaniye</i>	1231	26	40.5	20.7	16.8	8.9	22.6
<b>ARA TOPLAM</b>	3039	64	100	91.7		39.5	100
<b>POLYAMİD ELYAF</b>							
<i>Cut-Pile Halı</i>	442	9.3	87.5	17.7	40	7.6	87.6
<i>Çile</i>	63	1.3	12.5	2.5	40	1.1	12.4
<b>ARA TOPLAM</b>	505	10.7	100	20.2		8.7	100
<b>PAMUKLU İPLİK (%50 Akrilik Elyaf + %50 Pamuk Elyaf)</b>							
<i>Battaniye</i>	1200	25.3	100	120	100	51.8	100
	1200	25.3		120		51.8	100
<b>GENEL TOPLAM</b>	4744	100		232		100	

### Polyamid elyaf esaslı halı terbiyesi

Aminokarboksilli asitlerin veya diaminlerle dikarboksilli asitlerin polikondensasyon sonucu üretilen ve katyonik yapıya sahip ekru renkteki poliamid elyaftan dokunmuş halde gelen parça halılar, öncelikle bir ön yıkama işlemine tabi tutulurlar. Bu sırada boyamayı engelleyecek maddeler varsa uzaklaştırmak amacıyla non-iyonik yıkayıcı ilave edilir. Daha sonra Haspel Boyama makinalarına alınır. Burada boyanın halı tarafından daha kolay absorbe edilmesini sağlamak üzere gerekli pH'ı ayarlamak için formikasit ilave edilir. Ardından katyonik bazik boya yapısında olan, büyük moleküllere sahip olduğundan boyadan önce verilerek elyafın tamamını kaplayan, kaynatma aşamasında boya molekülleri ile yer değiştirerek boyanın elyafa sıkı bir şekilde tutunmasını sağlayan ve diğer bir adı da boya frenleyici olan retarder ilave edilir. Tesis yetkililerinden alınan bilgiye göre normal bir boyamada, ilave edilen boyanın azami

%10'unun dışarı atılması gerekir ki istenen renk elde edilebilsin. Boyama işlemi bittikten sonra boyanmış parça halı non-iyonik yıkayıcı ile yıkanır. Yalnız bu yıkamanın sonuna doğru anyonik yumuşatıcı ilave edilerek çıkan yarı mamüle yumuşaklık kazandırılır. Bundan sonra sobada kurutulup, müşteri talebi doğrultusunda istenen hav kalınlığına göre makaslanır. Dokunmuş ipliklerin kullanımı sırasında açılmalarını önlemek için lateksle sırt kaplama yapıp tıpkı diğer proseslerdeki gibi sobada kurutulup yine talebe göre istenen ebatlarda kesilerek depoya gönderilir. Bu prosesin üretim akım şeması Şekil 2'de verilmiştir. Fabrika içinde geçmiş 2 yıllık üretim kapasiteleri göz önüne alınarak kullanılan boya miktarları Tablo 2'de sunulmuştur. Bu tablo değerlendirildiğinde; polyamid elyaf esaslı parça halı boyama prosesinde yaklaşık %59 oranı ile açık renk boyamanın hakim olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. Polyamid esaslı parça halı orta ve açık renk boyama prosesi genel üretim akım şeması

Tablo 2. İncelenen tesise ait proseslerde gerçekleştirilen boya tüketiminin genel değerlendirilmesi

PROSES	Boya Türü	Ortalama Üretim (kg/ay)	Boya Tüketimi (kg/ay)	Alt Prosesler Bazında Boya Tüketim %'si (%)	Genel Üretim Bazında Boya Tüketim %'si (%)	Proseslerdeki Boya Rengine Göre Tüketim Miktarı ve %'si					
						Açık		Orta		Koyu	
						(kg/ay)	(%)	(kg/ay)	(%)	(kg/ay)	(%)
<b>AKRİLİK ELYAF</b>											
Cut-Pile	*KBB	15 000	84	5.4	4.8	67.2	18.7	12.6	2.2	4.2	0.7
İplik Çile	*KBB	32 000	1330	86.2	76.3	266	74.1	532	91.2	532	88.6
Battaniye	*KBB	32 000	129	8.4	7.4	25.8	7.2	38.7	6.6	64.5	10.7
<b>ALT TOPLAM</b>		<b>79 000</b>	<b>1543</b>	<b>100</b>	<b>88.5</b>	<b>359</b>	<b>%100</b>	<b>583.3</b>	<b>%100</b>	<b>600.7</b>	<b>%100</b>
<b>Alt proses bazında boya rengine göre Genel üretim bazında</b>						%23.30	→	%37.80	→	%38.90	→%100
						%81		%90.90		%91.20	
<b>POLİAMİD ELYAF</b>											
Cut-Pile	**AAB	11 492	6.15	42.9	0.34	5.8	58.6	0.31	11.2	-	-
Çile	**AAB	1638	8.2	57.1	0.46	4.1	41.4	2.46	88.8	1.64	100
<b>ALT TOPLAM</b>		<b>13 130</b>	<b>14.35</b>	<b>100</b>	<b>0.8</b>	<b>9.9</b>	<b>%100</b>	<b>2.77</b>	<b>%100</b>	<b>1.64</b>	<b>%100</b>
<b>Alt proses bazında boya rengine göre Genel üretim bazında</b>						%69.10	→	%19.40	→	%11.50	→%100
						%2.20		%0.40		%0.25	
<b>PAMUKLU İPLİK</b>											
Battaniye	***RB	31 200	187	100	10.7	74.8	%100	56.1	%100	56.1	%100
<b>Alt proses bazında boya rengine göre Genel üretim bazında</b>						%40	→	%30	→	%30	→%100
						%16.80		%8.70		%8.50	
						%100		%100		%100	
<b>GENEL TOPLAM</b>		<b>123 330</b>	<b>1744</b>		<b>100</b>	<b>444</b>		<b>642</b>		<b>658</b>	

\*Katyonic bazik boya, \*\*Anyonik asidik boya, \*\*\*Reaktif boya

## Materyal ve metot

KOİ ölçümleri dışında tüm analizler Standart Metodlar (APHA,1998)'da belirtildiği şekilde yapılmıştır. KOİ ölçümleri ise ISO, 6060, (1986)'da belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

Durapore-mebran filtre kağıtları ile vakum filtrasyon sisteminde filtrelenen numuneler çözünmüş fraksiyon olarak tanımlanmıştır.

Biyolojik arıtılabilirlik amaçlı respirometrik çalışmalarda Manotherm RA-1000 cihazı kullanılmıştır. Hava debisi, OTH ölçümlerinin en az 6-7 mg/l çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile başlayacak şekilde ayarlanmış ve ölçümlerde ototrofik çoğalmadan kaynaklanan oksijen tüketimini engellemek amacıyla nitrifikasyon inhibitörü kullanılmıştır. Aklımasyon çalışmalarında fabrikanın arıtma tesisinin havalandırma ünitesinden alınan biyokütle ve arıtma tesisinin dengeleme havuzundan alınan ham atıksu kullanılmış

ve çamur yaşı 10 gün ve F/M oranı 0.7 mg KOİ/mg VSS olan doldur-boşalt bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Respirometrik çalışmalarda bu sistemden alınan kararlı hal koşullarındaki biyokütle kullanılmıştır.

Hidroliz, biyolojik olarak yavaş ayrışabilen organik maddelerin kullanım hızından dolayı hız sınırlayıcı adımı oluşturmaktadır. Atıksudaki farklı maddeler için önemli değişiklikler gösterdiğinden, hidroliz hızının tek bir değeri için, bu fraksiyonun karakterize edilmesi güç olmaktadır. Bu bileşen ile ilgili yeni yaklaşım, hızlı hidroliz olabilen organik madde ve yavaş hidroliz olabilen organik madde şeklinde iki alt bileşen olarak belirlenmesi yönündedir. Yavaş ayrışan organik maddenin hidroliz kademesinden geçerek kolay ayrışan substrata dönüşmesi ve bu şekli ile çoğalmada kullanılması günümüz aktif çamur modellerinde benimsenen bir yaklaşımdır. Yavaş ayrışan organik madde, hızlı ve yavaş

ayrışan bileşenler  $S_H$  ve  $X_S$  olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kolay hidroliz olabilen organik madde, bir model bileşeni olarak düşünüldüğünde, genellikle büyük bir kısmının çözünebildiği varsayılmaktadır. Giriş akımında toplam atıksuda ölçülen organik madde miktarı, çözünmüş (kolay ayrışan organik madde, yavaş ayrışan organik madde ve kalıcı organik madde) ve partiküler (yavaş ayrışan organik madde, ve kalıcı organik madde) bileşenlerinin toplamını yansıtmaktadır. Çok bileşenli içsel solunum yaklaşımı çerçevesinde, yavaş ayrışan organik madde fraksiyonları kütle dengesinden belirlenebilir (Orhon ve Artan, 1994).

Çözünmüş ( $S_{II}$ ) ve partiküler ( $X_{II}$ ) biyolojik olarak ayrışamayan, kalıcı organik maddelerin belirlenmesi amacıyla, %50 incelenen tesisin atıksu arıtma tesisinin dengeleme havuzundan alınan atıksu ve %50 glükoz ile çamur yaşı yaklaşık 10 gün ve F/M oranı 0.7 mgKOİ/mg UAKM olacak şekilde doldur-boşalt bir reaktörde beslenerek akilme edilmiştir. Her iki atıksu akımında da AKM konsantrasyonları son derece düşük olduğundan söz konusu akımların sadece çözünmüş inert fraksiyonlarını belirlemek üzere Germirli ve arkadaşları tarafından geliştirilen karşılaştırmalı metod kullanılmıştır (Germirli vd.,1991). Bu çerçevede sırasıyla 2l hacimli filtrelenmiş ön yıkama ve boyama + yumuşatma akımı atıksuları ile bu akımların çözünmüş KOİ değerleri birbirinden önemli ölçüde farklılık gösterdiği için bunların KOİ'lerine eşdeğer sentetik olarak hazırlanan glükoz reaktörlerine sırasıyla 50 mg UAKM/l ve 30 mg UAKM/l akilme olmuş biyokütle ile aşılama yapılarak, paralel kesikli reaktörlerde zamana karşı süzölmüş KOİ ölçümleri yapılmıştır. KOİ ölçümlerinin en düşük değere ulaştığı ve artık değişmediği noktada deneyler sonuçlandırılmış ve kalıcı maddeler kütle dengesi ifadeleri ile hesaplanmıştır.

### **Deneysel sonuçlar ve değerlendirme** **Atıksu karakterizasyonu ve kirlenme** **profilleri**

Polyamid elyaf esaslı parça halı boyama prosesinin açık ve orta renk sınıfına giren boyama reçetelerinin uygulandığı proseslerin her bir ayrık akımından numuneler alınmış ve numuneler

üzerinde konvansiyonel karakterizasyon çalışması gerçekleştirilerek bu doğrultuda proses ve kirlenme profilleri oluşturulmuştur. Bu çalışmalara ilişkin sonuçlar sırasıyla Tablo 3-6'da sunulmuştur.

Polyamid halı boyama prosesinin açık ve orta renklerini temsil eden atıksu karakterizasyon değerleri incelendiğinde, orta rengin aksine açık renk boyama prosesinde gerek ayrık akımlar ve gerekse kompozit numune bazında en yüksek KOİ değeri gözlenmiştir. Bunun nedeninin bu reçetede boyanan parça halı ağırlığı düşük olmasına karşın kullanılan yardımcı kimyasalların miktarının diğer reçetelerle aynı olmasından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Bu durumda elyafa nüfuz edemeyen fazla kimyasalların atıksuya karışması dolayısıyla KOİ değerini arttırdığı ve böylece diğer reçetelere kıyasla daha yüksek KOİ değerlerinin gözlemlendiği düşünülmektedir. Tesiste polyamid boyamada kullanılan boya tüketimlerine bakıldığında en fazla tüketimin genelde açık renkler üzerine yoğunlaştığı görüldüğünden, biyolojik arıtılabilirlik esaslı karakterizasyon çalışmalarında açık renk boyama (Bej-Tempo) prosesinden oluşan atıksular incelenmiştir. Polyamid elyaf esaslı halı boyama prosesine ait ayrık akımların pH değerinin 7 ila 8 arasında olduğu, özellikle açık renk boyama prosesinin ön yıkama adımının diğer orta renk boyama prosesinden gerek toplam ve gerekse çözünmüş KOİ bazında önemli bir farklılık sergilediği ancak kompozit akım bazından toplam KOİ ile çözünmüş KOİ arasındaki farkın orta renk boyama prosesi karakteri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Tablo 3). Açık ve orta renk boyamaların yapıldığı polyamid esaslı halı boyama prosesi ayrık akımlar bazında incelendiğinde sadece orta renk boyama prosesine ait ön yıkama atıksuyunun geri kazanım/yeniden kullanıma daha uygun olabileceği ve gerek ayrık akımlar gerekse kompozit numunelerin AKM değerinin evsel atıksulara kıyasla nispeten düşük olduğu anlaşılmaktadır. Kirlenme profillerine bakıldığında, orta renk boyama prosesinde ayrık akımlardan gelen KOİ bazında kirlilik yükü nispeten birbirine yakınken açık renk boyama prosesinde bu anlamda en yüksek kirlilik yükünün ön yıkama prosesinden kaynaklandığı görülmektedir.



Halı son işlemler üretimi prosesleri, tekstil üretiminin diğer alt kategorilerindeki üretimlere çok benzemektedir. Ancak, l/kg işlenen hammadde bazında oluşan atıksu miktarı, diğer tekstil alt kategorilerindekine oranla daha düşüktür. Amerika’da 37 adet halı üretimi yapan fabrikanın ortalama atıksu oluşum miktarı 47 l/kg (8,3-160 l/kg) olarak hesaplanmıştır (Veldhuisen, 1991). İncelenen tesisin polyamid elyaf esaslı halı üretim prosesi için elde edilen proses profili değerlerinin bu aralıkta kaldığı ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Diğer yandan Türkiye’de 1984 yılında, “Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi” kapsamında tekstil endüstrisi altkategorileri üzerinde yürütülen çalışmada (Tünay vd.,1984) ve IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) direktiflerine göre 2003 yılında tekstil endüstrisi için hazırlanan BREF (Best available techniques reference documents) çalışmasında, halı terbiyesi atıksuları alt kategorisi için elde edilen veriler ile incelenen tesisten elde edilen veriler karşılaştırıldığında; su kullanımı ve dolayısıyla atıksu oluşumu ile özellikle konvansiyonel bir kirletici olarak KOİ parametresinin gerek konsantrasyon ve gerekse yük bazında bu literatürlere göre nispeten düşük kaldığı gözlemlenmiştir.

### Biyolojik arıtılabilirlik sonuçları

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan atıksu ile ilgili karakterizasyon bilgileri Tablo 6’da özetlenmiştir.

Giriş akımında toplam atıksuda ölçülen organik madde miktarı çözünmüş (kolay ayrışan organik madde, yavaş ayrışan organik madde ve kalıcı

organik madde) ve partiküler (yavaş ayrışan organik madde ve kalıcı organik madde) bileşenlerinin toplamını yansıtmaktadır.

Bu bileşenlere ait matris gösterimi ve deney sonuçları ise sırasıyla Şekil 3-5 ve Tablo 7- 8’de sunulmuştur. Bu sonuçlar ve elde edilen OTH grafikleri incelendiğinde, çözünmüş formda bulunan bu KOİ bileşenlerinin ikili hidroliz mekanizması ile hidrolize olduğu, birinci kademe hidroliz hız sabitinin ( $k_{h1}$ ) literatürdeki diğer değerlere kıyasla yüksek olduğu ve ikinci kademe hidroliz hız sabiti ( $k_{h2}$ ) değerinin ise oldukça düşük değerlere sahip olduğu, kolay ayrışabilen organik madde miktarının her üç atıksu akımında da oldukça düşük değerlerde kaldığı görülmüştür. Ancak, hızlı hidroliz olabilen yavaş ayrışabilir çözünmüş KOİ fraksiyonu ( $S_{H1}$ ), ikinci kademe hidroliz olabilen çözünmüş fraksiyona ( $S_{H2}$ ) göre düşük olduğundan gerek ayrık akım ve gerekse kompozit numune bazında biyolojik arıtılabilirlik güçleşmektedir. Bu durumun özellikle bu akımlarda kullanılan boya ve non-iyonik yıkayıcının organizma üzerinde inhibisyon etkisi yaratmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Her üç akıma ait atıksu karakterizasyonu incelendiğinde, KOİ’nin büyük bir bölümünün çözünmüş formda olduğu görülmüş ve bu nedenle inert fraksiyonu belirleme çalışmalarında partiküler inert maddenin belirlenmesine yönelik herhangi bir deneysel çalışma yürütülmemiştir. Bu anlamda her üç akıma ait çözünmüş inert KOİ fraksiyonlarına bakıldığında bu değerlerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 3. Açık, orta ve koyu renk polyamid esaslı parça halı boyama prosesi atıksularının ayrık akım bazında detaylı karakterizasyonu

	ORTA RENK (K. Bej-Ayıışığı-21/04/2003)					ORTA RENK (Vizon-Tempo-24/12/2003)					AÇIK RENK (Bej-Tempo-17/12/2003)							
	pH	KOİ Top. Çöz. (mg/l)	AKM (mg/l)	TDS (mg/l)	EC (µs/cm)	pH	KOİ Top. Çöz. (mg/l)	AKM (mg/l)	TDS (mg/l)	EC (µs/cm)	pH	KOİ Top. Çöz. (mg/l)	AKM (mg/l)	TDS (mg/l)	EC (µs/cm)			
Numunenin alındığı Yer	8	1040	700	20	595	925	7.2	1305	895	15	625	975	8.1	2750	2500	45	600	935
Ön Yıkama	6.4	1840	1310	50	1065	1660	7.3	1660	1280	35	1085	1690	7.6	1030	820	25	1090	1700
Boyama + Yumuşatma	7.1	1440	1005	35	830	1290	7.2	1485	1040	25	860	1340	7.3	1890	1660	30	845	1320
Kompozit																		

Tablo 4. Polyamid esaslı parça halı boyama prosesi proses ve kirlenme profili (Orta Renk-Vizon-Tempo)

Numunenin alındığı Yer	Boyanan Parça Halı (kg)	Su Kullanımı		Atıksu Oluşumu		KOİ		Proseslerin Kirliliğe Katkı %'si	
		(l/kg Parça Halı)	(m <sup>3</sup> )	(l/kg Parça Halı)	(m <sup>3</sup> )	(mg/l)	(kg/ (g/kg Parça Halı))		
Ön Yıkama,	480	29.2	14	29.2	14	1305	18.3	38.1	44
Boyama + Yumuşatma	480	29.2	14	29.2	14	1660	23.2	48.4	56
Toplam	480	58.5	28	58.5	28	1485	41.5	86.5	100

Tablo 5. Biyolojik Arıtılabilirliği incelenen polyamid esaslı parça halı boyama prosesi proses ve kirlenme profili (Açık Renk-Bej-Tempo)

Numunenin alındığı Yer	Boyanan Parça Halı (kg)	Su Kullanımı		Atıksu Oluşumu		KOİ		Proseslerin Kirliliğe Katkı %'si	
		(l/kg Parça Halı)	(m <sup>3</sup> )	(l/kg Parça Halı)	(m <sup>3</sup> )	(mg/l)	(kg/ (g/kg Parça Halı))		
Ön Yıkama,	416	33.7	14	33.7	14	2750	38.5	92.6	73
Boyama + Yumuşatma	416	33.7	14	33.7	14	1030	14.4	34.6	27
Toplam	416	67.5	28	67.5	28	1890	53	127	100

Tablo 6. Polyamid elyaf açık renk (Bej-Tempo) boyama prosesi ayrık akım atıksularının konvansiyonel karakterizasyonu

Parametreler (mg l <sup>-1</sup> )	Ön Yıkama Prosesi	Boyama+ Yumuşatma Prosesi	Kompozit
Toplam KOİ	2750	1030	1890
Çözünmüş KOİ (AP40)	2630	960	1850
Çözünmüş KOİ (0,45)	2500	820	1660
AKM (AP40)	45	25	30
AKM (0.45)	80	60	80
TKN	-	-	25
NH <sub>3</sub> -N	-	-	2
TP	-	-	41
pH	8.2	7.6	7.3

Tablo 7. Aktif çamur modelinin ikili hidrolize göre matris sunumu

Bileşen→	1	2	3	4	5	Proses Hızı
Proses↓	S <sub>S</sub>	S <sub>H1</sub>	S <sub>H2</sub>	X <sub>H</sub>	S <sub>0</sub>	ML <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup>
Büyüme	$-\frac{1}{Y_H}$			1	$-\frac{(1-Y_H)}{Y_H}$	$\hat{\mu} \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H$
Hidroliz 1	1	-1				$k_{h1} \frac{S_{H1} / X_H}{K_X + S_{H1} / X_H} X_H$
Hidroliz 2	1		-1			$k_{h2} \frac{S_{H2} / X_H}{K_X + S_{H2} / X_H} X_H$
Ölüm				-1	-(1-f <sub>E</sub> )	b <sub>H</sub> X <sub>H</sub>
Parametre, ML <sup>-3</sup>	KOİ		KOİ	Hücre KOİ	O <sub>2</sub>	

Tablo 8. Ayrık akımların KOİ bileşenlerinin deneysel belirlenmesi

	Giriş KOİ		KOİ Bileşenleri								Kaynaklar	
	C <sub>T1</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	S <sub>T1</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	X <sub>T1</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	S <sub>I1</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	S <sub>I1</sub> /C <sub>T1</sub> (%)	X <sub>I1</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	X <sub>I1</sub> /C <sub>T1</sub> (%)	S <sub>S1</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	S <sub>S1</sub> /C <sub>T1</sub> (%)	S <sub>H1</sub> (mg l <sup>-1</sup> )		S <sub>H2</sub> (mg l <sup>-1</sup> )
Polyamid Halı Terbiyesi												
Ön Yıkama	2750	2500	250	110	4	20	2	0	0	173	2217	Bu çalışma
Boyama + Yumuşatma	1030	820	210	140	14	100	12	100	10	116	464	
Kompozit	1890	1660	230	125	7	50	6	12	0.6	40	1485	
Pamuklu Terbiyesi	2310	1900	400	170	7	*	*	420	18	1310	-	Germirli Babuna vd., 1998
Polyester Terbiyesi	1985	1485	500	415	21	*	*	300	15	770	-	Germirli, Babuna vd., 1998
Tekstil Org. San. Bölgesi	935	580	355	20	2	*	*	140	15	420	-	Orhon vd., 2002
Evsel Atıksu	450	155	295	18	4	*	*	40	9	97	-	Orhon vd., 1997

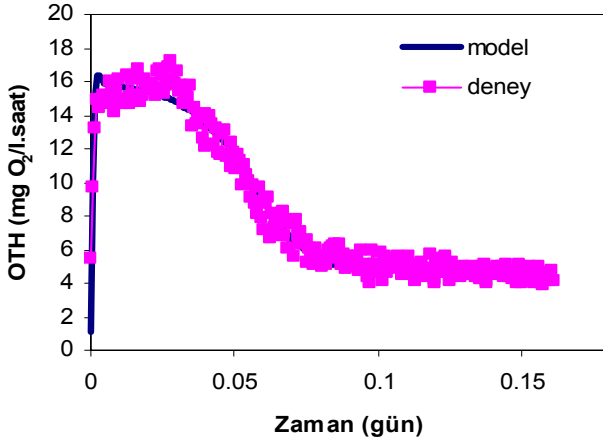
\*ölçüm yapılmadı

Tablo 9. Kinetik ve stokiometrik katsayıların deneysel belirlenmesi

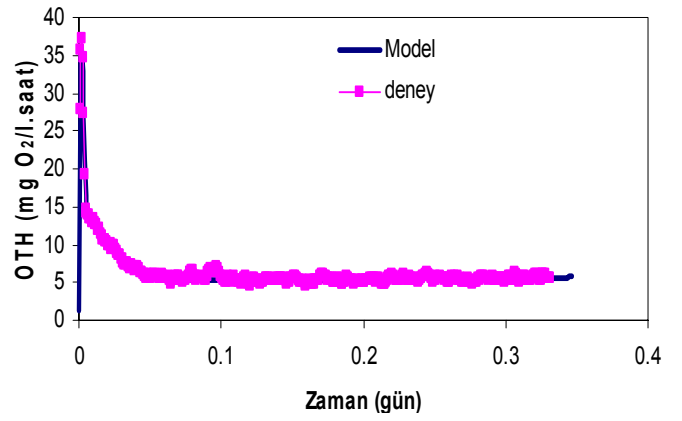
Atıksu Tipi	Y <sub>H</sub> (g hücre KOİ/g KOİ)	$\hat{\mu}$ (g <sup>-1</sup> )	K <sub>S</sub> (mg l <sup>-1</sup> )	b <sub>H</sub> (g <sup>-1</sup> )	k <sub>h1</sub> (g <sup>-1</sup> )	k <sub>h2</sub> (g <sup>-1</sup> )	K <sub>X</sub> (g KOİ/g hücre KOİ)	Kaynaklar
Polyamid Halı Terbiyesi								
Ön Yıkama	0.66	6	1	0.1	3.12	0.73	0.025	Bu çalışma
Boyama+Yumuşatma	0.66	6	1	0.1	4.6	0.33	0.1	
Kompozit	0.66	6	1	0.1	3.5	0.72	0.04	
Pamuklu Terbiyesi	0.62	3.2	13	0.19	0.8	-	0.7	Germirli Babuna vd., 1998
Polyester Terbiyesi	0.69	5.3	25	0.12	3.8	-	0.65	Germirli Babuna vd., 1998
Tekstil Organize Sanayi Bölgesi	0.62	3.9	10	0.18	2	-	0.40	Orhon vd., 2002
Evsel Atıksu	0.67	4.9	6	0.15	2.5	-	0.45	Orhon vd., 1997

Tablo 10. Farklı çamur yaşları için polyamid elyaf esaslı açık renk parça halı boyama prosesi kompozit akım atıksuyunun TKR'den çıkış çözünmüş KOİ bileşenlerinin hidrolik bekletme süresine göre değişimi ( $S_{H1}=125 \text{ mg/l}$  ve  $S_{S1}=0$  olarak alınmıştır)

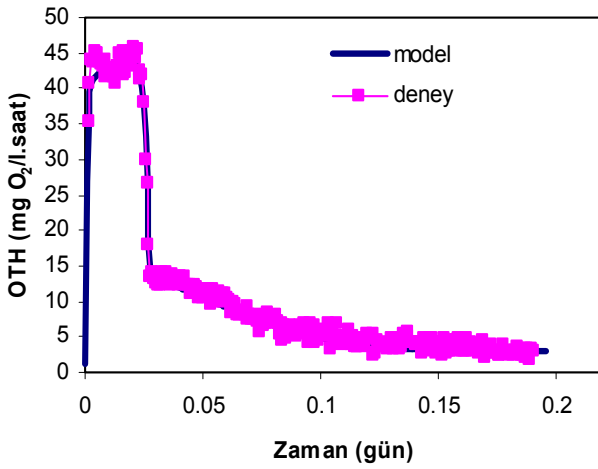
$\theta_x$ (gün)	$\theta_H$ (gün)	$\bar{X}$ ( $\text{mg/l}^{-1}$ )	$S_T$ ( $\text{mg/l}^{-1}$ )	$S_P$ ( $\text{mg/l}^{-1}$ )	$S_{H1}$ ( $\text{mg/l}^{-1}$ )	$S_{H2}$ ( $\text{mg/l}^{-1}$ )
5	0.5	4125	460	8.0	0.90	326
5	1	2305	319	8.9	0.45	184
5	2	1225	233	9.5	0.28	98.4
5	3	835	202	9.7	0.15	67
10	1	3930	266	14	0.45	127
10	1.7	2395	217	14.7	0.30	77
10	2.2	1870	200	14.6	0.21	60.6
10	3	1390	185	14.7	0.15	44.9



Şekil 3. Polyamid elyaf esaslı açık renk parça halı boyama prosesi ön yıkama akımı atıksuyu OTH profilinin model simülasyonu



Şekil 5. Polyamid elyaf esaslı açık renk parça halı boyama prosesi kompozit akımı atıksuyu OTH profilinin model simülasyonu



Şekil 4. Polyamid elyaf esaslı açık renk parça halı boyama prosesi boyama + yumuşakımı atıksuyu OTH profilinin model simülasyonu

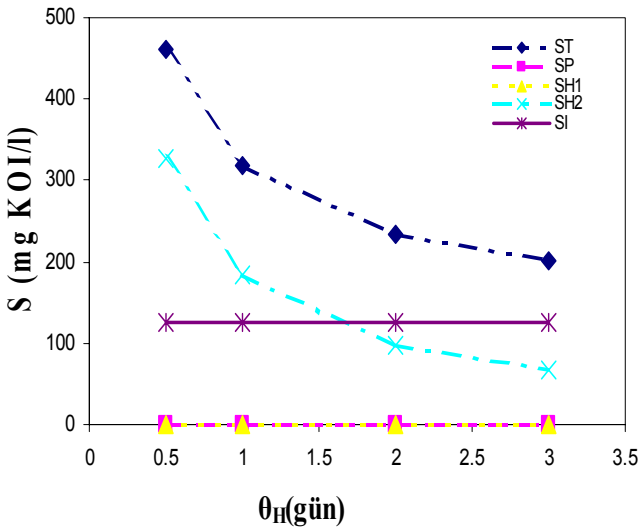
### Model simülasyonu ve değerlendirilmesi

Literatürde farklı substratlar farklı parçalanma hızlarına göre sınıflandırılırlar ve bundan dolayı aktif çamur sistemlerinde biyolojik olarak yavaş ayrışan substratın biyolojik olarak parçalanma kinetikleri hidroliz mekanizması ile temsil edilir. Bu yaklaşımda; hidroliz hızı iki kinetik sabitin büyüklüğüne bağlıdır. Bunlar sırasıyla;  $k_h$  (maksimum hidroliz hızı) ve  $K_x$  (hidroliz için yarı doyumluk sabiti)'dir.

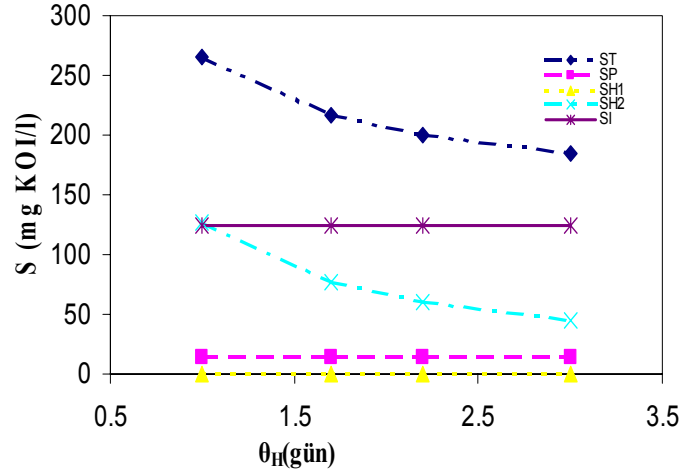
Bu sabitlerin nümerik değerleri atıksuya özeldir ve özellikle endüstriyel atıksularda önemli değişimler gösterirler. Genellikle aerobik koşullarda  $k_h$  ve  $K_x$ 'in deneysel değerlendirmesinde uygulanan prosedür; model değerlendirmesi ve respirogramların eğriye uydurulmasını kapsar.

Modelleme çalışmalarında kullanılan içsel solumun modelinin matris gösterimi Tablo 7’de sunulmuştur. Polyamid esaslı parça halı boyama prosesi ayrık akımları üzerinde gerçekleştirilen respirometrik deney sonuçları kullanılarak Aquasim programı yardımıyla kinetik ve stokiometrik katsayılar belirlenmiş ve Tablo 9’da sunulmuştur. İncelenen atıksu üzerinde elde edilen modelleme çalışmaları sonucu elde edilen dönüşüm oranının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Maksimum spesifik çoğalma hızı değerinin literatür değerlerinden yüksek, yarı doygunluk sabiti değerinin ise düşük kaldığı görülmüştür. Buradan elde edilen katsayılar kullanılarak TKR’de kompozit atıksuyu üzerinde tasarım esaslı bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmalar sonunda atıksuyun  $S_{S1}$  yanında  $S_{H1}$  ve  $S_{H2}$  bileşenlerini içerdiği ve alıcı ortama deşarj standartlarında 24 saatlik kompozit numune için SKKY’de belirtilen 200 mg/l toplam KOİ değerini sağlamak üzere çamur yaşı 5 gün olan bir sistemde 3 gün ve çamur yaşı 10 gün olan için ise sırasıyla 2,2 güne yakın bir hidrolik bekleme süresi gerektiği görülmektedir. Yani pratik olarak ikinci kademe yavaş ayrışabilir çözülmüş KOİ ( $S_{H2}$ ) de çözülmüş inert KOİ ( $S_{I1}$ ) olarak değerlendirilebilir. Bu çalışma ile ilgili veriler Tablo 10 ve Tablo 11 ile Şekil 6 ve Şekil 7’de sunulmuştur.

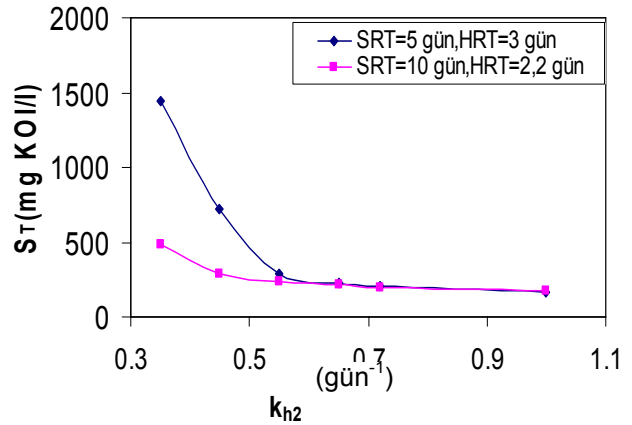


Şekil 6.  $\theta_x=5$  gün için polyamid elyaf esaslı açık renk parça halı boyama prosesi kompozit akım atıksuyunun TKR’den çıkış çözülmüş KOİ bileşenlerinin hidrolik bekleme süresine göre değişimi



Şekil 7.  $\theta_x=10$  gün için polyamid elyaf esaslı açık renk parça halı boyama prosesi kompozit akım atıksuyunun TKR’den çıkış çözülmüş KOİ bileşenlerinin hidrolik bekleme süresine göre değişimi

Çözülmüş formda yavaş ayrışan hidroliz katsayısı ( $k_{H2}$ ) değerinin çıkış atıksuyu kalitesine etkisini belirlemek üzere bir çalışma gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Tablo 11 ve Şekil 8’de sunulmuştur.



Şekil 8. Polyamid elyaf esaslı açık renk parça halı boyama prosesi kompozit akım atıksuyunda çamur yaşına bağlı olarak toplam çözülmüş KOİ değişimi üzerine yavaş ayrışan hidroliz katsayısı ( $k_{H2}$ ) değerinin etkisi

Bu veriler çıkış suyu kalitesi üzerine incelenen katsayının etkisinin çok büyük olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu nedenle değişik zamanlarda alınacak temsil edici numunelerde detaylı

deneysel ve modelleme çalışmalarının yapılması ve  $k_{H2}$  için geçerli aralığın bulunması önerilmektedir.

Tablo 11. Polyamid elyaf esaslı açık renk parça halı boyama prosesi kompozit akım atıksuyunda çamur yaşına bağlı olarak çıkış toplam çözünmüş KOİ değişimi üzerine hidrolizin etkisi

$S_T$ (mg $l^{-1}$ )	1442	720	291	222	202	169
$k_{h2}$ (gün $^{-1}$ )	0.35	0.45	0.55	0.65	0.72	1
$\theta_X = 5$ gün						
$\theta_H = 3$ gün						
$S_T$ (mg $l^{-1}$ )	481	292	238	212	200	177
$k_{h2}$ (gün $^{-1}$ )	0.35	0.45	0.55	0.65	0.72	1
$\theta_X = 10$ gün						
$\theta_H = 2.2$ gün						

## Kaynaklar

- APHA, AWWA ve WPCF, (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20<sup>th</sup> Edn., Am. Publ. Hlth Assoc., Am. Wat. Works Assoc., Wat. Pollut. Control Fedn., Washington, D.C..
- Ekama, G.A., Dold, P.L. ve Marais, G.v.R., (1986). Procedure for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. *Water Science and Technology*, **18**, 6, 91.
- ENco, D.A., (2001). *BAT in wool and wool blend carpet yarn wet processing. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques (BAT) for the Textile Industry*, European commission. Brüksel.
- Germirli, F., Tünay O. ve Orhon, D., (1990). An overview of the textile industry in Turkey-pollution profiles and treatability characteristics, *Water Science and Technology*, **22**, 9, 265-274.
- Germirli, F., Orhon, D. ve Artan, N. (1991). Assessment of the initial inert COD in industrial wastewaters., *Water Science and Technology*, **23**, 4-6, 1077.
- Germirli Babuna, F., Orhon, D., Ubay Çokgör, E. ve İnsel, G. (1998). Modelling of activated sludge for textile wastewaters, *Water Science and Technology*, **38**, 4-5, 9.
- IPPC, (2003). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques (BAT) for the Textile Industry, European commission, Brüksel.
- ISO 6060, (1986). Water quality-determination of the chemical oxygen demand. International Organization for standardization, Ref No. ISO 6060, 1986 (E), İsviçre.
- Orhon, D. ve Artan, N., (1994). *Modelling of Activated Sludge Systems*, Technomic Press, Lancaster, PA.
- Orhon, D., Germirli Babuna, F., ve İnsel G., (2001). Characterization and modelling of denim processing wastewaters for activated sludge, *Journal of Chemical Technics in Biotechnology*, (in press).
- Orhon, D., Ateş, E., Sözen, S. ve Ubay Çokgör, E. (1997). Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters, *Environmental Pollution*, **95**, 2, 191.
- Orhon, D., Kabdasli, I., Cokgor, EU., Tünay, O., Artan, N., (2002). Experimental assessment of optimum operation strategy for large industrial wastewater treatment plants, *Environmental Engineering Science*, **19**, 1, 47-58.
- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Türkiye, (1988). 04.09.1988 Tarih ve 19919 sayılı Resmi Gazete.
- Tünay, O., Orhon, D., Artan R., (1984). T.C. Başbakanlık Çevre Müdürlüğü Endüstriyel atıksuların kontrol ve kısıtlama esasları projesi gelişme raporu, İTÜ, İstanbul.
- Veldhuisen, Van D.R., (1991). Technical and Economic Aspects of Measures to Reduce Water Pollution from the Textile Finishing Industry, Commission des Communautés Européennes, Direction Générale Environnement, Securite Nucleaire et protection Civile, 175 pages, Luxemburg: office for official publications of the European Communities.