

**ENDÜSTRİYEL ATIKSU ARITIMINDA KİMYASAL VE
ELEKTROKİMYASAL PROSESLERİN ETKİNLİĞİNİN
KARŞILAŞTIRILMASI:
DENİM ÜRÜN ÜRETİM SEKTÖRÜ**

*Murat SOLAK¹, Alp ÖZTÜRK²

¹*Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce,
TÜRKİYE*

Realkom Tekstil Ür. San. Paz. ve Dış Tic. A.Ş., Düzce, TÜRKİYE

* muratsolak@duzce.edu.tr

ÖZET- Denim üretim sektörü son yıllarda ülkemiz ve tüm dünyada artan talebe bağlı olarak sürekli gelişmektedir. Denim üretim miktarındaki artış, üretim sürecinde suyun kullanımında ve dolayısıyla atıksu miktarında artışa neden olmaktadır. Üretim süreçlerinde önemli miktarlarda ve yüksek kirletici içerikli atıksu üreten denim üretim şirketleri, hem üretim sürecinin sürdürülebilirliği hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından atıksu arıtımı için önlem almalıdır. Denim ürün üretiminden kaynaklanan atıksular, denim üretilmesi ve denim işlenmesi süreçlerinde oluşmaktadır. Denim kumaşın işlenmesi sırasında indigo boyalar; Denim ürününün (kot pantolon, kot etek) üretim sürecinde ürünün mukavemetini arttırmak, boyayı ürüne sabitlemek gibi bazı özellikleri elde etmek için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Denim ürünün işlenmesi sırasında yıkama makinelerine eklenen bu kimyasal maddeler nedeniyle KOİ ve renk değeri yüksek atıksu akımları oluşmaktadır. Bu çalışmada, denim kumaşı üretimi, işlenmesi ve durulama işlem süreçlerinde oluşan atıksuların kimyasal (kimyasal koagülasyon (KK)-oksidasyon (Ox)) ve elektrokimyasal prosesler (elektrokoagülasyon (EK)-elektrooksidasyon (EOx)) ile arıtımındaki karşılaştırmalar teknik açıdan değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Denim Ürün Üretim Sektörü, Kimyasal Atıksu Arıtımı, Elektrokimyasal Atıksu Arıtımı

**COMPARISON OF EFFICIENCY OF CHEMICAL AND
ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN INDUSTRIAL
WASTEWATER TREATMENT:
DENIM PRODUCT MANUFACTURING SECTOR**

ABSTRACT- The denim production sector has been growing steadily in recent years due to the increasing demand of our country and all over the world. The increase in the amount of denim production leads to an increase in the use of water in the production process, hence in the amount of wastewater. Denim production companies producing wastewater with considerable quantities and high pollutant content in their production processes, must take measures for wastewater treatment, both in terms of the sustainability of the production process and environmental

sustainability. Wastewater from denim production occurs during the process of producing and processing of denim. During the processing of denim fabric, indigo dyes; during the production process of the denim product various chemical substances are used in order to gain some properties such as increasing the strength of the product, fixing the dye on the product (jeans trousers, jeans skirt). Due to these chemical substances added to the washing machines during the processing of the denim, COD and color-rich wastewater streams are formed. In this study, the comparison between the chemical (chemical coagulation (CC)-oxidation (Ox)) and the electrochemical processes (electrocoagulation (EC)-electrooxidation (EOx)) of the wastewaters produced in the production of denim fabrics, processing and rinsing processes was evaluated from a technical point of view.

Key Words: Denim Product Manufacturing Sector, chemical wastewater treatment, electrochemical wastewater treatment.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tekstil ürün üretim sektöründe önemli bir yer tutan kot giysi üretimi gün geçtikçe artmaktadır. Hazır giyim ve konfeksiyon sektörü ihracat performans raporuna (2018) göre, Ülkemizin kot giysi toplam ihracat tutarı 458475 bin dolar, dokuma konfeksiyon ihracatı 1674494,7 bin dolar (Ocak-Mart 2018) olarak gerçekleşmiştir. Toplam dokuma konfeksiyon ihracatının % 27,4'ü kot giysi ihracatıdır [1]. Bu anlamda denim sektörü, ihracat rakamları bakımından tekstil sektöründe son derece önemli bir paya sahiptir.

Denim ürün üretimi genel olarak iplik üretimi, kumaş üretimi, denim kumaşının boyanması, bütünsel olarak elde edilen denim kumaşının kesim işlemi ile dikime hazırlanması, dikim işleminden sonra denim kumaşına istenilen özelliklerin kazandırılması için kimyasal yıkama, taşla yıkama, 1.cil ve 2.cil durulama işlemleri sonrası kurutma, ütülme ve paketleme süreçleri gelmektedir. Denim ürün üretimi ciddi miktarlarda su gerektirir. Boyama ve terbiye / yıkama işlemleri bu sektördeki başlıca atıksu kirliliği kaynaklarıdır ve ortaya çıkan atıksular büyük miktarlarda boyar madde ve alkali kimyasal içerir [2].

Denim üretim aşamalarından çıkan atıksular, konvansiyonel olarak kullanılan arıtma tesislerine gelmektedir. Öncelikle, taş/kimyasal yıkama ve durulama bölümlerinde gelen büyük boyuttaki (taş, iplik, yün vb.) maddeler kaba ızgara yapısında tutulurken, küçük boyuttaki (taş, iplik, elyaf vb.) maddeler tanbur elek yapısında tutulur. Dengeleme havuzuna alınan atıksu akımı, koagülasyon- flokülasyon-kimyasal çöktürme-biyolojik havalandırma-biyolojik çöktürme sonrası deşarj edilmektedir. Kimyasal çöktürme ve biyolojik çöktürme sonrası çıkan çamurlar ise filtre prese oradan da çamur bertarafına gönderilir. Bu tarz bir arıtma yaklaşımında amaç Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) değerlerini sağlamak ve ucuz maliyetle arıtım yapmaktır. Suyun tesiste kullanımı için ek arıtmaya ihtiyaç duyulabilir. Denim sektöründe kullanılan bu konvansiyonel arıtma metodu özellikle kimyasal yıkama ünitesinde kullanılan enzimlerden dolayı oluşan kompleks atıksu arıtımı için ileri arıtım tekniklerinin kullanımını zorunlu kılar. Büyük debiler SKKY' ni sağlamak adına kimyasal koagülasyon prosesi ile arıtma alternatif olabilecek niteliktedir. Elektrokimyasal yöntemler de arıtma veriminin yüksekliğine karşın yüksek debi ve kirlitici yüklerine cevap vermede zorlanabilir.

Denim ürün üretim sürecinde oluşan atıksuların niteliği üretim de kullanılan reçetelerin içeriğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Üretim süreçlerinde, potasyum permanganat, boyar maddeler, hidrojen peroksit, çeşitli enzimler ve asitler gibi birçok kimyasal madde kullanılmaktadır. Bu kimyasallar atıksu akımında yüksek KOİ ve renk içeriği oluşturmaktadır. Çalışma kapsamında ele alınan denim ürün üretim sektöründe oluşan atıksuların deşarj kriterleri SKKY Tablo 10.2: Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) kapsamında değerlendirilmektedir. Bu kapsamda deşarj parametreleri Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), amonyum azotu (NH₄-N), serbest klor, toplam krom, sülfür (S²⁻), sülfid, fenol, balık biyodeneyi (ZSF), pH ve renktir [3].

Üretim süreçlerinde oluşan ve deşarj kriterleri olarak yeralan kirlilik parametrelerinin giderimi için çeşitli arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. Bu arıtma teknolojilerinden kimyasal ve elektrokimyasal atıksu arıtma teknolojileri ucuz, işletiminin kolay olması bakımından tercih edilmektedir. Bu çalışma kapsamında denim ürün üretim sektörü açısından kimyasal ve elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerinin karşılaştırması yapılmıştır.

2. DENİM ÜRÜN ÜRETİM AŞAMALARI (DENIM PRODUCT MANUFACTURING STAGES)

Denim ürün (kot pantolon, kot etek, kot gömlek vb.) üretimi, pamuk ipliğinin üretimi, kot kumaşının üretimi ve kot ürünün üretimi olarak üç şekilde değerlendirilebilir.

2.1. DENİM İPLİK ÜRETİMİ (DENIM YARN PRODUCTION)

Denim iplik üretimi, pamuğun elde edilmesinden sonra, harman/hallaçlama, taraklama, Cer, fitilleme ve iplik makinesinde ipliğin elde edilmesi şeklindedir (Şekil 1) [4].

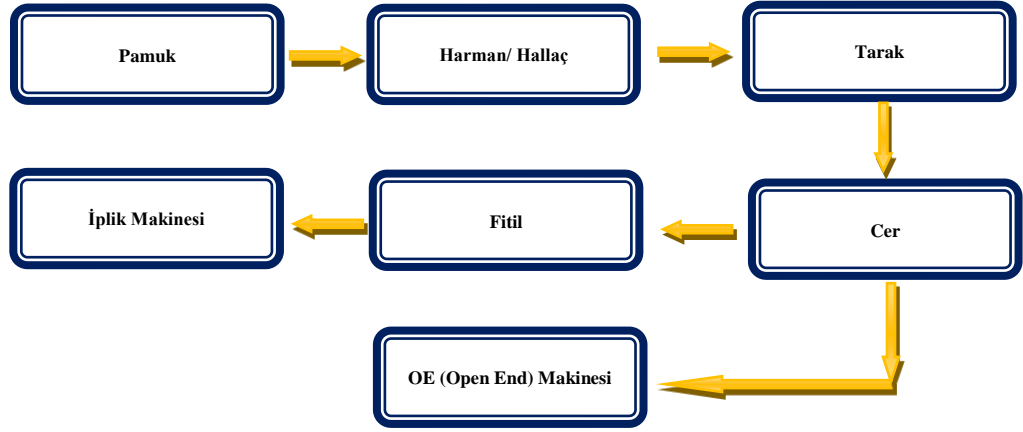
a. Harman/Hallaç işlemi: Bu proses, lif topaklarının açılması, yabancı maddelerin pamuk üzerinden temizlenmesi, hammaddenin homojen hale getirilmesi süreçlerinden oluşmaktadır [5].

b. Tarak İşlemi: Harman /hallaç prosesinde açılarak elyaf topakları haline getirilen elyaf malzemelerin tek lif haline gelinceye kadar açılması, pamukta bulunan kabuk ve çekirdek parçalarının uzaklaştırılması, elyafa uzunlamasına yön verilmesi amacıyla kullanılmaktadır [6].

c. Cer İşlemi: Tarak işleminden sonra bant düzgünsüzlüklerinin giderilerek, çekim sırasında oluşan uçucu kirliliklerin temizlenmesinin sağlandığı prosestir [7].

d. Fitol İşlemi: Cer işleminden gelen ipliklerin ring iplik makinesinde kullanımı için yeterli incelikte olmasının sağlandığı prosestir [8].

e. OE Makinesi: Lifleri düzenli bir şekilde bir araya getirilmesi ve istenilen numarada iplik elde edilmesini sağlayan prosestir [9].



Şekil 1. Denim İplik Üretimi Genel Aşamaları [4]

2.2. DENİM KUMAŞI ÜRETİMİ (DENİM FABRIC PRODUCTION)

Üretilen iplik sonrası halat sarma, halat boyama, halat açma, haşıllama, kurutma, dokuma ve terbiye işlemi sonucunda denim kumaşı elde edilmektedir (Şekil 2).

a. *Halat Sarma*: Çözümlü ipliğinin sarıldığı aşamadır. İplikler boyamaya hazır hale getirilir.

b. *Halat Boyama*: İndigo boya ile halat boyama işlemi gerçekleştirilir.

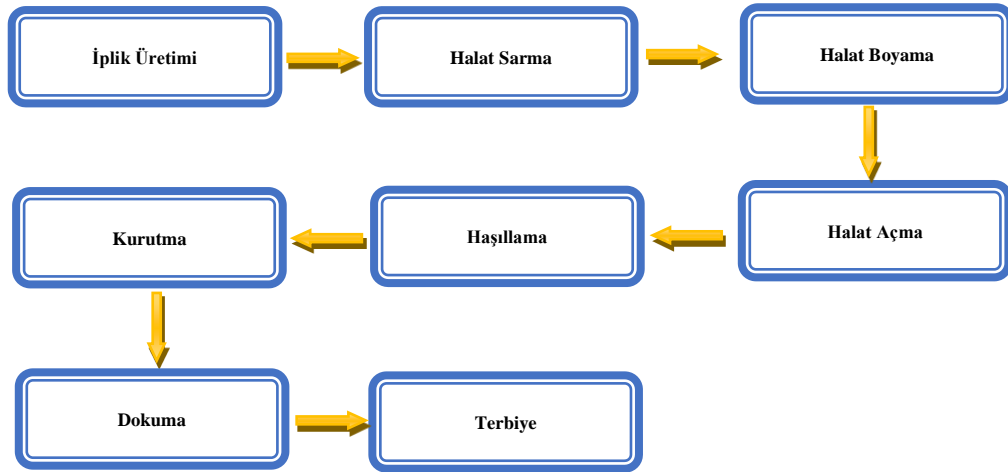
c. *Halat Açma*: Çözümler haşıla halat halinde değil tek tek girer. Bu yüzden haşıla hazırlık olarak halat açma işlemi yapılır [4].

d. *Haşıllama*: Denim işlemede, ipliklerin üzeri kuvvetlendirici bir filmle kaplanır. Daha sonra yıkama sırasında sıcak suda çözünbilmesi için suda çözünabilen indigo haşılı kullanılmaktadır [4].

e. *Kurutma*: Haşıllama sonrası kurutma işlemi uygulanır.

f. *Dokuma*: Dokuma aşamasında denim kumaşı normal kumaş tezgahlarında dokunur [10].

g. *Terbiye*: Bu aşamada dokuma işleminden gelen kumaşın yakılması, yıkanması, haşıl sökme vb. işlemler uygulanır [10].



Şekil 2. Denim Kumaş Üretimi Genel Aşamaları [4]

2.3. DENİM ÜRÜN ÜRETİMİ (DENIM PRODUCT MANUFACTURING)

Denim ürün (kot pantolon, kot etek vb.) üretimi genel aşamaları öncelikle denim kumaş üretim aşamalarından elde edilen denim kumaşının kesimhanede istenen ölçülere kesimi gerçekleştirilir. Daha sonra ön ve arka bölümleri birleştirilerek işlenmemiş denim ürün haline gelir. Bu aşamadan sonra, reçine, kuru işlem, yıkama, yıpratma, kimyasal sprey ve kalite kontrol aşamaları ile denim ürün ihracata hazırlanır (Şekil 3).

a. Reçine: Dikimden gelen denim ürün, üründe istenen özellikleri sağlaması adına oluşturulan reçine, sprey tabancaları ile denim ürünün yüzeyine püskürtülür. Daha sonra büzme işlemi yapılarak denim ürünün sabitlemesi için belirli sıcaklıktaki fırınlara gönderilir.

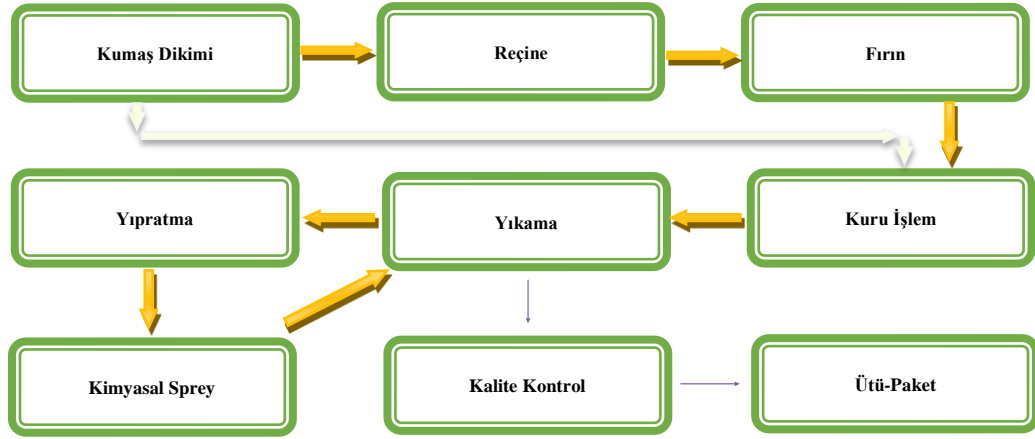
b. Kuru İşlem: Reçine işleminden sonra kuru işlem aşamasında şişme robotlar ve zımpara yardımıyla ürün istenilen özellik ve şekline göre işleme tabi tutulur. Kuru işlem; bıyık, zımpara, file, kılçık, yıpratma ve lazer bölümlerinden oluşur.

c. Yıkama: Yıkama bölümünde ham ürünler yıkama numunesine göre ve ürünle birlikte gelen reçeteler yardımıyla yıkanır. Bu işlem yıkama makinaları ve yıkama kimyasalları kullanılarak yapılır. Yıkanan ürünler kurutulur, kalite kontrol, kimyasal sprey veya yıpratma için kuru işlem bölümüne gönderilebilir.

d. Yıpratma: Yıkanıp kurutulmuş ürünlere zımpara ya da lazer makineleri ile yıpratma işlemi uygulanır.

e. Kimyasal Sprey: Yıkanıp kurutulmuş ürünler kimyasal atılmak üzere bu bölüme getirilir. Buradaki işlem her ürüne yapılmaz. Kimyasal işlemi biten ürünler tekrar yıkamaya gönderilir ve uygun kimyasallarla yıkanarak indirgenir ve kalite aşamasına gönderilir.

f. Kalite Kontrol: Sevkiyat öncesi son kontrolleri yapılan denim ürünü, kalite kontrolden geçerek ütü pakete gönderilirken, geçemeyen ürünler defoya ayrılır.



Şekil 3. Denim Ürün Üretimi Genel Aşamaları

3. DENİM ÜRETİM SEKTÖRÜNDE KİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL ARITMA TEKNOLOJİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI (COMPARISON OF CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL WATER TREATMENT TECHNOLOGIES IN DENIM PRODUCTION SECTOR)

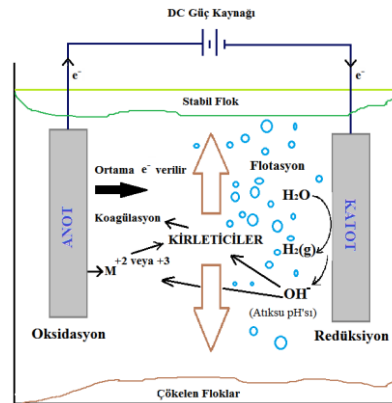
3.1. Koagülasyon-Elektrokoagülasyon Prosesleri Teknik Değerlendirmesi (Technical Evaluation of Coagulation-Electrocoagulation Processes)

Denim ürün üretimi, ipliğin üretimi, denim kumaşının üretimi ve üretilen kumaşın işlenmesi aşamalarından oluşmaktadır. Bu süreçlerde, denim üretimi açısından arıtma tesislerine gelen yükler, kimyasal işlemler ve su kullanımını gerektiren proseslerden kaynaklanmaktadır. Özellikle kot pantolon üretim süreçlerinde indigo boyar maddeleri arıtma tesisleri açısından problem oluşturabilmektedir. Denim boyama prosesinde en temel hammadde olan indigo mavisinin özelliği suda çözünmeyen ketonik grup (C-O) olmasıdır. Fakat, sodyum ditiyonit varlığındaki alkali çözeltilerde, indirgenmiş formu olan suda çözünür ve selüloz fiber ile kimyasal bileşik özelliği gösteren löko indigo boyaya (C-OH) dönüşür [11, 12]. İndigo içeren atıksu, kumaşın boyanması sırasında boyanın liflere sabitlenmemesi nedeniyle koyu mavi bir renk ile karakterize edilir [13, 14, 12]. Koagülasyon prosesi de bu tür atıksuların artımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kimyasal koagülasyon prosesi atıksu içerisinde kolloidal halde bulunan kirleticilerin, alüminyum sülfat, demir sülfat, alüminyum klorür, demir klorür gibi kimyasal maddeler ile biraraya getirilerek gerekli olması durumunda polimer ilavesi ile floküle edilerek giderildiği proseslerdir. Kirleticilerin gideriminde kimyasal seçiminden önce kolloidal yapıların yüzey yükünün zeta potansiyelinin belirlenmesi gerekmektedir. Buna bağlı olarak da kolloidin farklı pH değerlerindeki yüzey yükü tespit edilir. Atıksuyun içerisinde bulunan kolloidlerin farklı pH değerindeki yüzey yüküne göre kimyasal maddeler ilave edilir. Kot üretim sektöründe de kimyasal koagülasyon prosesi atıksu içerisinde bulunan partiküler kirleticileri gidermek için etkin bir prostestir. Denim boyama atıksularının solar tuz üretim atıksuları ile (koagülant olarak (Mg^{2+})) arıtıldığı

koagülasyon prosesinde 200 mg Mg^{2+} /L koagülant dozu ile bulanıklık ve renk giderim verimleri sırasıyla $> \% 95$ ve $> \% 80$ olarak tespit edilmiştir. Çalışmada, atıksudaki boyalar adsorplanmamış ve çökelmemiş olduğundan, zeta potansiyeli tüm iyon konsantrasyonlarında negatif yüzey yükü olarak belirlenmiştir. Zeta potansiyelindeki artışa bağlı olarak koagülasyon mekanizmasının yük nötralizasyonu ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Koagülant konsantrasyonunun artmasıyla birlikte zeta potansiyeli azalırken, arıtma veriminde önemli değişiklik olmamaya başlamıştır. Bu süreçten sonra da $Mg(OH)_2$ presipitatu varlığında sweep (süpürme) koagülasyon mekanizması etkin hale gelmiştir [12].

Kimyasal Koagülasyon prosesi özellikle denim üretimi atıksularının arıtımında kirletici giderim verimi açısından atıksu deşarj kriterlerini sağlayabilse de, çıkış suyunun tekrar kullanılabilirliği açısından tek başına yeterli bir proses olmayabilir. Bunun için hibrit prosesler kullanılması gerekebilir. Wang ve ark. (2008) 'nın kot yıkama atıksularının koagülasyon prosesi ile arıtılması üzerine yapmış oldukları çalışmada, polimerik demir sülfat (PFS) / kireç ile kimyasal koagülasyon prosesinin kullanımını sonucunda $\% 70$ KOİ giderim verimi sağlanırken, hibrit proses (koagülasyon-hidroлиз/asitleme-fenton oksidasyonu) ile KOİ giderim verimi $\% 95$ olarak belirlenmiştir. Kot yıkama atıksularının arıtılması için hibrit proses olarak kimyasal koagülasyon, hidroлиз / asitleme ve fenton oksidasyon proseslerinin kullanıldığı çalışmada, hibrit prosesin KOİ, BOİ, AKM, renk ve aromatik bileşikleri için ortalama giderim verimliliği, yaklaşık $\% 95$, $\% 94$, $\% 97$, $\% 95$ ve $\% 90$ olarak tespit edilmiştir. Çalışmada, kimyasal koagülasyon, hidroлиз/asitleme ve fenton oksidasyonun kullanıldığı hibrit prosesin kot pantolon yıkama atıksularından kirletici gideriminde kullanımının etkin bir proses olduğu belirlenmiştir [15].

Elektrokoagülasyon prosesi, su/atıksu ortamına daldırılmış Al (Alüminyum), Fe (Demir) gibi elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı DC güç kaynağı ile su ortamına elektrik akımı verilmesi ve verilen akımın yoğunluğuna, çözelti pH'sına göre çözünen elektrot materyali ile kirleticilerin biraraya gelerek giderilmesini sağlayan bir prosesdir [16]. Prosesi etkileyen önemli parametreler atıksu pH değeri, akım yoğunluğu, elektroliz süresi, kullanılan elektrotların türü, iletkenlik olarak sıralanabilir. EK prosesinde gerçekleşen reaksiyonların şematik gösterimi Şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 4. EK prosesinin şematik gösterimi

Kirletici gideriminde etkin olmaları, ucuz ve kolay temin edilebilmeleri açısından EK prosesinde en çok kullanılan elektrot türleri Al ve Fe elektrotlarıdır. Al elektrot kullanılması durumunda anot ve katotta aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Eşitlik 1-3) [17].

Anotta



Katotta

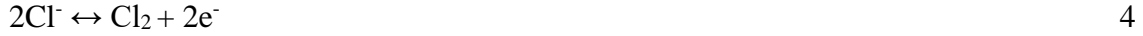


Çözeltide



Yeni oluşmuş amorf $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ “sweep flokları” çözülmüş organik bileşiklerin hızlı adsorpsiyonu için yararlı olan ve kolloidal partikülleri yakalayan geniş yüzey alanına sahiptir. Sonuç olarak, bu floklar çökeltim veya flotasyon prosesleri ile sulu çözeltilerden kolaylıkla giderilebilir [18].

Anot potansiyelinin yüksek olması durumunda, Cl^- ’ün doğrudan oksidasyonu ile anotta aşağıda görülen ikincil reaksiyonlar oluşmaktadır [19].

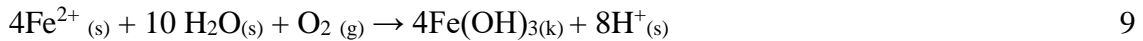


Üretilen klor, pH değerinin 3-4 değerlerinden daha yüksek olması durumunda dismutasyon (kimyasal bir reaksiyon sonucu aynı maddeden, yapı olarak iki farklı ürünün meydana gelmesi olayı) reaksiyonuna uğrar.



Elektrolitik sistemde demirin oksidasyonu sonucu, demir hidroksit, $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ($n=2$ veya 3 olabilir) üretilir (20; 21; 22). $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ’nin üretimi için iki mekanizma ileri sürülmektedir (Eşitlik 8-15).

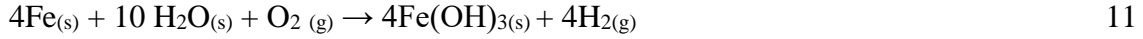
1. Mekanizma



Katotta



Çözeltide



2. Mekanizma

Anotta



Katotta



Çözeltide



EK prosesi ile partiküler kirleticilerin giderim mekanizması aşağıdaki basamaklarla özetlenebilir.

a) Solüsyon içerisinde akımın geçmesi ve kullanılan elektrodun çözünmesi ile üretilen iyonların etkileşimi sonucu meydana gelmiş yüklü türler etrafındaki difüze çift tabakanın sıkıştırılması.

b) Kullanılan elektrotların elektrokimyasal olarak çözünmesi ile üretilen zıt iyonların sebep olduğu, atıksu içerisindeki mevcut iyonik türlerin yük nötralizasyonu (Bu zıt iyonlar, elektrostatik partiküllerin içsel itme kuvvetini azaltmasından dolayı Van der Waals kuvvetleri baskın hale gelerek koagülasyon prosesini etkin hale getirir).

c) Flok yapısı ve koagülasyon sonucundaki flok oluşumu, kompleksleşmeyen kolloidal partikülleri yakalayan ve köprü kuran çamur tabakası oluşumu [22].

Demir elektrotların kullanıldığı EK prosesi ile iplik üretim sanayiinde kullanılan indigo boya atıksularının arıtımının yapıldığı çalışmada, optimum pH 7,58, giriş debisi 1 L/dk. ve uygulanan voltaj ise 101 V olarak tespit edilmiştir. Optimize edilen değerlerde renk giderim verimi % 93,77 iken, KOİ giderim verimi % 92,07 olarak tespit edilmiştir. Bu anlamda EK prosesinin indigo boya içeren atıksuların arıtımında etkin bir proses olduğu görülmektedir [23].

KK ve EK prosesleri için KOİ giderim verimi açısından pH önemli bir parametredir. KK prosesinde kirleticiler için kimyasal madde otomatik dozlanırken, EK prosesinde kullanılan elektrotların çözünmesiyle elde edilen koagülant ile kirleticiler giderimi gerçekleştirilmektedir. KK prosesinde maliyeti oluşturan unsurlar koagülant madde, asit/baz, gerekli ise yardımcı koagülant (polielektrolit), EK prosesinde harcanan elektrotlar, enerji maliyeti, gerekli ise iletkenlik artırıcı kimyasallar (Cl^- iyonları) olarak sıralanabilir. Denim sektörü açısından bakıldığında, yüksek debilerde atıksu oluşumu sözkonusudur. Bu yüzden, EK prosesi kullanıldığında sistem kontrolü zor olabilir. Katot elektrotta gerçekleşecek pasivasyon, elektrot materyalinin değişimi, enerji kesintisi gibi faktörler gözönüne alındığında KK prosesinin işletim ve bakımının daha kolay olacağı

düşünülmektedir. EK prosesinin önemli avantajlarından biri, atıksu deşarj pH değerini nötralize etme yeteneğinin olmasıdır. KK prosesinde pH ayarlamasına gerek duyulurken, EK prosesinde gerek duyulmamaktadır. Denim ürün üretim sektöründe KK ve EK prosesi kendi başlarına yüksek giderim verimleri sağlasalar da, arıtılan atıksuyun tekrar üretim süreçlerinde kullanımı açısından ek arıtma yapılması gerekmektedir.

3.2. Oksidasyon-Elektrooksidasyon Prosesleri Teknik Değerlendirmesi (Technical Evaluation of Oxidation-Electrooxidation Processes)

Oksidasyon prosesi, atıksu akımlarındaki kirleticilerin, fenton, O₃ (Ozon), H₂O₂ (hidrojen peroksit) gibi oksidasyon potansiyeli yüksek oksidantların atıksu ortamına ilavesiyle kirleticilerin giderildiği proseslerdir. Atıksu arıtımında kullanımı son derece yaygındır. Aşağıdaki tabloda genel olarak ileri oksidasyon prosesleri görülmektedir (Tablo 1) [24]. Atıksu karakterizasyonuna göre aşağıdaki proseslerden bir ya da bir kaç birliktelikte etkin şekilde uygulanabilir.

Tablo 1. İleri Oksidasyon Prosesleri [24]

İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)				
<u>Ozon merkezli</u>	<u>UV merkezli</u>	<u>Elektrokimyasal İOP</u>	<u>Katalitik İOP</u>	<u>Fiziksel İOP</u>
O ₃	UV/H ₂ O ₂	BDD elektrotlar	Fenton	Elektron bağlı
O ₃ /H ₂ O ₂	UV/O ₃	SnO ₂ -bağlı elektrotlar	Foto-fenton	Ultrason
O ₃ /katalist	UV/peroksidisülfat	PbO ₂ bağlı elektrotlar	UV-katalist	Plazma
	UV/Cl ₂	TiO ₂ elektrotlar		Mikrodalga

Oksidasyon proseslerinden etkin olarak kullanılan fenton prosesi, asidik şartlarda, Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi ile hidroksi radikallerin oluştuğu prostestir (Eşitlik 16).



Fenton prosesi H₂O₂/Fe⁺² oranına bağlı olarak farklı arıtma tekniklerini oluşturabilir. Fe⁺² miktarının H₂O₂'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır. Fenton oksidasyonunda optimum pH değerinin 3 olduğu belirtilmektedir. Düşük pH'larda [Fe⁺²(H₂O)]⁺² oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir [25].

Kesikli olarak işletilen homojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri olan O₃/H₂O₂/UV prosesi ile % 97 KOİ, % 99 renk giderim verimi pH'nın 3 ve hidrojen peroksit dozunun 25 mg/L olduğu değerlerde elde edilmiştir. H₂O₂/UV, O₃/UV proseslerinin her ikisinde de KOİ'de % 91'in ve renkte ise % 96'nın üstünde giderme verimleri sağlanmıştır [26].

Renkli tekstil atıksularının arıtımında kullanılan, ozonlama yöntemi gaz olarak verilmesi bakımından bir avantaj sağlarken, bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir [27; 28]. Fenton oksidasyonu prosesinde, çözünmüş çözünmemiş tüm boyar maddelerin gideriminde etkili, ancak çamur üretimi fazladır. Fotokimyasal oksidasyonda çamur üretimi düşük olmasına karşın,

yan ürün oluşumu fazladır. Hipoklorid azo boyalarında bozunmayı artırır ancak, aromatik aminlerin su ortamına salınımı gibi bir dezavantaja sahiptir [28]. En yaygın kullanılan oksidantlardan biri de hidrojen peroksittir. Bu ajanın UV ile aktive edilmesi gerekir [28; 29]. Yapılan çalışmalarda indigo boyalı kot üretim atıksularından hidrojen peroksit-UV kombinasyonu ile uygulanan ileri oksidasyon prosesi ile renk giderim veriminin oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Rengi giderilmiş kottaki FTIR spektrumuna bakıldığında, OH⁻ ve OOH⁻ radikallerinin üretimini takip eden fotoliz reaksiyonlarının olduğu sonucuna ulaşılmıştır [30].

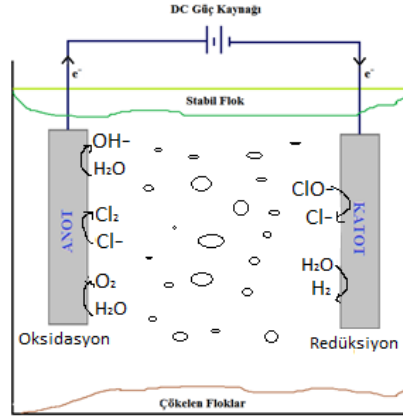
Tekstil endüstrisinin önde gelen alt sektörlerinden biri olan kot üretimi, hem boyama hem de terbiye işlemlerinden kaynaklanan yüksek kirlilik yüküyle önemli miktarlarda atıksu üreten bir sektördür. Bu nedenle atıksu üretimini ve kirlilik yükünü azaltmak için daha çok temiz üretim çalışmaları yapılmalıdır [31].

Elektrooksidasyon prosesi, atıksu içerisindeki kirleticilerin, DC güç kaynağı ile atıksu ortamına daldırılmış çözünmez elektrotlardan titanyum [31], platin [31], paslanmaz çelik [32], camı karbon/PbO₂ [33], bor kaplı elmas [33], grafit [34] gibi elektrotlar ile okside edildiği prodestir.

Elektrooksidasyon, anot elektrot yüzeyinde üretilen hidroksi radikaller ile doğrudan oksidasyon ya da klorin, hipokloröz asit ve hipoklorit veya hidrojen peroksit/ozon gibi oksidantların elektrotlarda oluşturduğu dolaylı oksidasyon olarak gerçekleşir [35]. EOx prosesinde gerçekleşen reaksiyonların (Eşitlik 17-23) şematik gösterimi Şekil 5'te görülmektedir.



Anodik oksidasyon yani doğrudan elektrooksidasyon dolaylı oksidasyon prosesine göre ilave kimyasal gerektirmeksizin gerçekleştiğinden ikincil bir kirlenmeye neden olmaması gibi bir avantaja sahiptir [36].



Şekil 5. EOx Prosesinin Şematik Gösterimi [30]

Elektrooksitasyon proseslerinden elektro-fenton, foto-elektro fenton, sono-elektro fenton, biyo-elektro fenton gibi prosesler de boya içeren atıksuların arıtımında etkin şekilde kullanılan proseslerdir [37]. İndigo boya içeren asidik çözeltilerden elektrooksitasyon reaktöründe platin veya bor kaplı elmas anot ve oksijen difüzyon katodunun kullanıldığı elektrofenton ve fotoelektrofenton prosesleri ile yapılan çalışmada, bu proseslerin büyük oksidasyon kabiliyetinin suyun oksidasyonundan anot yüzeyinde hidroksi radikallerin büyük oranlarda üretilmesine ve katalitik Fe^{+2} ile katodik üretilen hidrojen peroksit arasındaki fenton reaksiyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir [38].

Elektrooksitasyon ve Kimyasal koagülasyon hibrit prosesleri ile tekstil atıksularının arıtılabilirliğinin araştırıldığı çalışmada, KK prosesi ile pH 9,3, 600 mg/L'lik alüminyum sülfat ile % 93 bulanıklık, % 53 KOİ, % 24 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. KK prosesi sonrası elde edilen atıksudan, akım yoğunluğunun 15 mA/cm^2 , pH değerinin 5,6 olduğu, 45 dakikalık elektroliz süresinde EOx prosesi ile % 100 renk, % 93,5 KOİ ve % 75 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışma sonuçlarından da görüldüğü üzere, koagülasyon prosesinin kendi başına atıksuyun üretim süreçlerinde tekrar kullanılabilirliği açısından farklı proseslerle birlikte kullanılması gerektiğini ortaya koymaktadır [39]. Elektrokoagülasyon, elektrokimyasal fenton, elektro-fenton ve peroksi-koagülasyon prosesleri ile tekstil atıksularının arıtımında en yüksek KOİ giderim verimleri (% 82 - % 64 arasında) sırasıyla; elektrokimyasal fenton > elektrokoagülasyon > peroksi-koagülasyon > elektrofenton prosesi olarak belirlenmiştir [40].

Denim ürün üretimi sektörü atıksularının arıtımında kompleks organik maddeler problem oluşturabilmektedir. Oksidasyon prosesleri çözülmüş organik maddelerin giderimi açısından son derece etkin bir prostedir. Oksidasyon prosesinde temel amaç reaktörde üretilen hidroksil radikaller ile kompleks organik maddelerin parçalanmasını sağlamaktır. Kimyasal oksidasyon prosesinde oksidant atıksuya harici olarak ilave edilirken, EOx prosesinde oksidasyon çözülmüş elektrotlar vasıtasıyla sağlanır. EOx prosesinde doğrudan (elektrotlar tarafından gerçekleştirilen) ve dolaylı (atıksu içerisindeki oksidant maddelerin varlığında) oksidasyon olmak üzere iki tür oksidasyon gerçekleşebilir. Yüksek debilerde atıksu üreten denim sektöründe işletim ve bakım kolaylığı açısından Ox prosesi EOx prosesine göre tercih edilebilir. Denim sektörü atıksularından KOİ ve renk giderim verimleri açısından Ox ve EOx prosesleri etkin ve birçok arıtma tekniğine alternatif olabilecek nitelikte proseslerdir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA (CONCLUSION AND DISCUSSION)

Yapılan tüm bu değerlendirmeler ışığında;

- Denim ürün üretimi süreçleri, iplik üretim, iplikten denim kumaş üretimi ve denim kumaştan denim ürün (kot pantolon, kot etek vb.) üretimi aşamalarından oluşmaktadır. Boyama, kimyasal yıkama, durulama gibi prosesler atıksu kaynağını oluşturmaktadır. Kullanılan kimyasal maddeler neticesinde yüksek renk ve KOİ değerine sahip atıksular oluşmaktadır.
- Denim ürün üretim sektörü atıksularının arıtımında koloidal kirleticilerin gideriminde koagülasyon, elektrokoagülasyon, çözülmüş ve kompleks organik maddelerin gideriminde oksidasyon, elektrooksidasyon proseslerinin kullanımının uygun olacağı düşünülmektedir. Kimyasal koagülasyon prosesi denim ürün üretim sektöründe işletimi kolay, uygulanabilir bir prosestir.
- Kimyasal prosesleri etkileyen en önemli parametreler pH, koagülant dozu, koagülant türü; elektrokimyasal prosesler için pH, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve elektrot türüdür.
- Elektrokimyasal (EK ve EOx) arıtma teknikleri debilerin düşük, kirleticilerin yüksek olduğu ve kesikli işletilen denim üretim fabrikalarında kullanımının daha uygun olacağı düşünülmektedir.
- Arıtma tekniği geliştirilirken, kot işlemede kullanılan boyar maddelerin, enzimlerin ve diğer kimyasal maddelerin kot yıkamada kullanılan suyun optimizasyonun da yapılması, hem arıtma veriminin artması, hem de arıtılan suyun üretim süreçlerinde tekrar kullanımı açısından olumlu sonuçlar verebileceği düşünülmektedir.
- Denim üretim sektöründen kirlilik gideriminde koagülasyon-elektrokoagülasyon, oksidasyon-elektrooksidasyon arıtma teknikleri ile yüksek oranda kirletici giderim verimi sağlanabilse de, arıtılan suyun tekrar kullanımı/geri kazanımı açısından birden fazla arıtma tekniğinin kullanımı yani hibrit tekniklerinin kullanılması daha uygun olacaktır.

TEŞEKKÜR: Araştırma konusunda bilgilerini esirgemeyen Realkom Tekstil Ür. San. Paz. ve Dış Tic. A.Ş. firmasına teşekkürlerimizi sunarız.

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1]. Anonim, (03.08.2018) [Online]. Erişim: <https://www.ihkib.org.tr/fp-icerik/ia/d/2018/04/20/hazirgiyim-ve-konfeksiyon-sektoru-ocak-mart-2018-201804201212360750-B4412.pdf>.
- [2]. R. Rathinamoorthy, T. Karthik, Sustainability in Denim, The Textile Institute Book Series, 2017, Pages 197-234.
- [3]. Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği (SKKY), Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı: 25687.

[4]. A. Kunt, “Denim Kumaşlarda konfeksiyon sonrası yapılan işlemlerin kumaş mekaniği üzerine etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İTÜ, İstanbul, Türkiye, 2004.

[5]. Anonim, (03.08.2018) [Online].

Erişim: <https://www.derstekstil.name.tr/harman-hallac-makinesi.html>

[6]. Anonim, (03.08.2018) [Online].

Erişim:

http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Tarak%20Makinesi.pdf

[7]. Anonim, (03.08.2018) [Online].

Erişim:

http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Cer%20Makinesi.pdf

[8]. Anonim, (03.08.2018) [Online].

Erişim:

http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Fitil%20%28flayer%29%20Makinesi.pdf

[9]. Anonim, (03.08.2018) [Online].

Erişim: <https://www.derstekstil.name.tr/open-end-iplik-makinesi.html>

[10]. E. Koç, Ç. Ayyıldız, (2012). Denim Kumaş Üretim Esasları, Dünya ve Türkiye’deki Ticaret Durumu, *The Journal of Textiles end Engineer*, ss. 59-60.

[11] F.M.M. Paschoal, G., (2005). Tremiliosi-Filho, Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Índigo Blue a partir de efluentes industriais, *Química Nova*, c. 28, ss. 766-772.

[12]. L.F. Albuquerque, A.A. Salgueiro J.L. de S. Melo, O. Chiavone-Filho, (2013). Coagulation of indigo blue present in dyeing wastewater using a residual bittern, *Separation and Purification Technology*, 104, ss. 246-249.

[13]. A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S.G. Moraes, N. Durán, (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova*, 25, ss. 78-82.

[14]. B. Manu, (2007). Physico-chemical treatment of indigo dye wastewater, *Color. Technol.*, 123, ss. 197-202.

[15]. X. Wang, G. Zeng, J. Zhu, (2008). Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 153, ss. 810-816.

[16]. M. Solak, (2007). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Mermer İşleme Atıksularının Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği ABD, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye.

- [17]. X. Chen, G.C. Chen, P.L. Yue, (2000). Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, c. 19, ss. 65-76.
- [18]. M. Bayramođlu, M. Eyvaz, M. Kobya, (2007). Treatment of the Textile Wastewater by Electrocoagulation: Economical Evaluation, *Chemical Engineering. Eng. J.*, c. 128, ss. 155-161.
- [19]. N. Adhoum, L. Monser, (2004). Decolourization and Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, c. 43, ss. 1281-1287.
- [20]. P.N. Endyuskin, S.V. Selezenkin, K.M. Dyumaev, (1983). Electrochemical purification of wastewaters from production of organic-dyes, *Journal of Applied Chemistry*, c. 56, ss. 1100-1102.
- [21]. A.E. Wilcock, (1992). Textile Chem., *Colorist*, c. 11, ss. 24-29.
- [22]. M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, (2001). Electrocoagulation (EC) Science and Applications, *Journal of Hazardous Materials*, c. 84, ss. 29-41.
- [23]. K. Hendaoui, F. Ayari, I. B. Rayanaa, R. B. Amar, F. Darragi , M. Trabelsi-Ayadi, (2018). Real indigo dyeing effluent decontamination using continuous electrocoagulation cell: Study and optimization using Response Surface Methodology, *Process Safety and Environmental Protection*, 116, ss. 578-589.
- [24]. D.B. Miklos, C.Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, *Water Research*, 139, ss. 118-131.
- [25]. E. Gürtekin, N. Şekerdağ, (2008). Bir İleri Oksidasyon Prosesi : Fenton Proses, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, c. 14, s. 3, ss. 229-236.
- [26]. M. Yalılı Kılıç, K. Kestiođlu, (2008). Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması, Uludađ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, c. 13, s. 1, ss. 67.
- [27]. Y. Xu, R.E. Lebrun, (1999). Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane, *Separ. Sci. Technol.*, 34, ss. 2501-2519.
- [28]. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, ss. 247-255.
- [29]. Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, (1997). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments*, 37, ss. 335-356.

- [30]. I. Ebrahimi, M. P. Gashti, M. Sarafpour, (2018). Photocatalytic discoloration of denim using advanced oxidation process with H₂O₂/UV”, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 360, ss. 278-288.
- [31]. E. K. Morali, N. Uzal, U. Yetis, (2016). Ozonation pre and post-treatment of denim textile mill effluents: Effect of cleaner production measures, *Journal of Cleaner Production*, 137, ss. 1-9.
- [32]. A. Valiuniene, G. Baltrunas, V. Kersulyte, Z. Margariana, G. Valincius, (2013). The degradation of cyanide by anodic electrooxidation using different anode materials, *Process Safety and Environmental Protection*, 91, ss. 269-274.
- [33]. M. R. Farinos, L.A.M. Ruotolo, (2017). Comparison of the electrooxidation performance of three-dimensional RVC/PbO₂ and boron-doped diamond electrodes”, *Electrochimica Acta*, 224, ss. 32-39.
- [34]. P. Krawczyk, T. Rozmanowski, B. Gurzęda, M. Osińska, (2016). Process of phenol electrooxidation on the expanded graphite electrode accompanied by the in-situ anodic regeneration, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, ss. 228-234.
- [35]. H. Särkkä, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, (2015). Recent developments of electro-oxidation in water treatment-A review, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, ss. 46-56.
- [36]. B. A. Fil, (2014). Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrooksidasyon Yöntemiyle Arıtılması, Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.
- [37]. P.V. Nidheesh, Minghua Zhou, Mehmet A. Oturan, (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 197, ss. 210-227.
- [38]. C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A. V. Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, ss. 93-104.
- [39]. E. GilPavasa, I. Dobrosz-Gómez, M. Ángel Gómez-García, (2018). Optimization of sequential chemical coagulation - electro-oxidation process for the treatment of an industrial textile wastewater, *Journal of Water Process Engineering*, 22, ss. 73-79E.
- [40]. F. Ghanbari, M. Moradi, (2015). A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, c. 3, ss. 499-506.