

Tekstil Atık Sularında Renk Gidermede Kullanılan Koagulantlar: Nişasta ve CMPS'nin Floklaşmaya Etkisi

Cengiz Ayhan Zıba¹, Sümeyye Akarsu², Muhammed Arslantaş², Mustafa Dolaz^{1,2*}

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Üniversite Sanayi İşbirliği Merkezi (ÜSKİM), Kahramanmaraş, Türkiye.

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Avcılar Kampüsü, Kahramanmaraş, Türkiye.

ÖZET: Tekstil endüstrisi atık sularının önemli parametrelerinden biri olan renktir. Atık sularındaki boyarmaddeler ışık geçirgenliğini ve fotosentetik aktiviteyi azaltarak çözünmüş oksijen konsantrasyonunu düşürmektedir. Bu atık suların arıtımı, yüksek konsantrasyonda boyar madde, tekstil yardımcı kimyasalları ve kompleks yapıda bileşikler içerdiğinden oldukça zor ve problemlidir. Bu yüzden boyar madde ihtiva eden atık suların arıtımı adsorpsiyon, kimyasal ve fotooksidasyon gibi ileri arıtma teknikleri kullanılarak yapılmaktadır.

Bu çalışmada, Demir(II) sülfat ($FeSO_4$), Demir(III) klorür ($FeCl_3$), Polialüminyum klorür (PAC) ve Ferropak (PFAC) koagülantları ile Anyonik poliakrilamid (APA) floklaştırıcısı yanında Atık Patates Nişasta (APN) ve Karboksimetil Patates Nişasta (CMPS)'nin yardımcı koagülant etkisi araştırılarak, süre, hız, pH ve miktar optimizasyonu yapılmıştır. $FeCl_3$ ve APN'nin birlikte kullanılarak yapılan renk giderimi çalışmalarında 0,084 absorbans değeri ile en iyi sonuç elde edilmiştir. Böylece, tekstil fabrikasında nişasta içerikli haşıl yıkama atık suyunun arıtma tesisine iletilmesi renk giderimi üzerine etkili olacaktır. Arıtmada kullanılan kimyasalların yanında APN veya CMPS'nin bulunması, yüksek verimdeki renk giderimini daha ekonomik kılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Atık Su, Koagülant, Nişasta, Karboksimetil Nişasta

ABSTRACT: Color is an important parameter of textile industry wastewater. Dyestuffs in wastewater reduce its dissolved oxygen concentration, light permeability and photosynthetic activity. Treatment of such wastewater that includes high concentrations of dyes, potential textile chemicals and complex compounds is becoming increasingly problematic. Therefore, treatment of wastewater containing dyes is applied using advanced treatment techniques, such as adsorption, chemical and photooxidation.

In this study, the assistant coagulations of waste potato starch (APN) and carboxymethyl starch (CMPS) in addition to the coagulant effects of iron(II) sulfate ($FeSO_4$), iron (III) chloride ($FeCl_3$), poly aluminum chloride (PAC) and ferropac (PFAC) together with the flocculating effect of anionic polyacrylamide (APA) was investigated, and reaction conditions such as time, speed, pH and amount were optimized. The best result was obtained by an absorbance value of 0.084 in the color removal studies using $FeCl_3$ and APN together. Thus, the transferring of starch-containing water will have help to treatment of removing color in the textile factory. An availability of APN or CMPS, as well as the chemicals used in treatment, will reduce the costs of removing color from textile industry wastewater.

Keywords: Wastewater, Coagulant, Starch, Carboxymethyl Starch

1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirlenmesinde en büyük payı endüstriyel kirlenme kaynakları almaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin artışı ve farklılaşması, atıkların içerik ve miktarlarında büyük değişimler yaratmıştır. Örneğin tekstil sektörünün yoğun olduğu bölgelerde boyama yapan fabrikaların atık suyundaki renk konsantrasyonunda orantılı olarak değişmektedir. Tekstil endüstrisi atık sularının önemli parametrelerinden biri renktir. Renk, alıcı ortamda ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi negatif olarak etkileyerek ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu azalmaktadır (Kocaer, 2002).

Tekstil endüstrisinde iplikler, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmektedir. Bu sırada uygulanan başlıca

işlemler, haşılama, haşıl sökme, ağartma, merserize etme, boyama, baskı ve aprelemedir (Çalışır, 2010). Boyar madde; uygulandığı yüzey ile kimyasal veya fizikokimyasal olarak etkileşen, yüzeyde dekoratif ve koruyucu bir tabaka oluşturarak güzelleştiren maddeler olarak tanımlanabilmektedir (Dolaz, 2009). Bu boyar maddelerin eldesinde benzen, toluen gibi aromatik hidrokarbonlar ve anilin, benzidin, toludin, naftilamin gibi naftalinin türevleri kullanılmaktadır (İnci, 1990).

Sentetik boyar maddeler, tekstil sanayinde oldukça çok kullanıldığından tekstil atık sularının rengini değiştirerek yüksek KOİ, pH, sıcaklık ve toksik katı madde içeriğini artırmaktadır. Bu kirli atık sular, toksik özelliklerinden dolayı önemli bir çevresel problem oluşturmaktadır (Sangyong, 2003). Yüksek konsantrasyonlarda boyar maddeler, surfaktantlar ve

*Sorumlu Yazar: Mustafa DOLAZ, mdolaz@ksu.edu.tr

kompleks yapıda inorganik-organik bileşikler içerdiğinden karmaşık bir yapıdadır. Dolayısıyla boyar maddeler zor ayrıştırılabildiği için atık suların arıtımı problemlidir (Perkowski, 1996). Bu yüzden boyar madde ihtiva eden atık suların arıtımı adsorpsiyon, kimyasal ve foto oksidasyon gibi ileri arıtma teknikleri kullanılarak yapılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon arıtma performansı en yüksek olan ve en çok kullanılan yöntemdir (Rozada, 2002; Bernardo, 1997; Kılıç, 2008).

Adsorpsiyonla renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit ve odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorban maddeler de adsorpsiyonla renk gideriminde kullanılmaktadır. Ancak adsorpsiyonda ilk yatırım maliyeti yüksek olduğu ve adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerektiği için işletim maliyetini arttırmaktadır.

Günümüzde hala en yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma sistemi, aktif çamur ünitesidir. Aktif çamur ünitesine PAC ilavesi ile renk, fenol ve krezol gibi klasik aktif çamur sistemlerinde giderimi zor olan maddelerin arıtımında oldukça olumlu sonuçlar elde edilmiştir. PAC-aktif çamur olarak isimlendirilen bu sistemde, toz aktif karbon ilavesi ile toksik olan ve biyolojik parçalanabilirliği az olan organik maddeler aktif karbon üzerine adsorblanarak biyolojik sistemi etkilemeden giderilmekte ve sistem performansında artış meydana gelmektedir (Walker, 1997).

Kimyasal yöntemde floklaşma ve çökeltme ilave maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. En çok kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ bulunmaktadır. Bunların yanında $Ca(OH)_2$ gibi metal hidroksitlerde hem çöktürücü hem de koagülant olarak etki etmektedir (Lin, 1997). Son yıllarda organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi verimi ve daha az çamur oluşumunu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, boyar madde cinsi ve konsantrasyonu renk giderimini etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Çöktürme ve yumaklaştırma ile optimum koşullar sağlandığında yüksek oranda renk giderilmektedir (Park, 1999; Robinson, 2001).

Bu çalışmada, $FeSO_4$, $FeCl_3$, PAC ve PFAC koagülantları ile APA floklaştırıcısı yanında APN ve CMPS'nin yardımcı koagülant etkisi araştırılarak, süre, hız, pH ve miktar optimizasyonu yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan kimyasallar

Demir(II) sülfat ($FeSO_4$), Demir(III) klorür ($FeCl_3$), Polialüminyum klorür (PAC), Ferropak (PFAC), Anyonik poliakrilamid (APA), Atık patates nişasta (APN), Karboksimetil patates nişasta (CMPS).

2.2. Kullanılan cihazlar

Vise Stir JTM6 Jar Testi, Perkin Elmer Lamda 45 Spektrofotometre cihazı, Mettler Toledo pH metre, santrifüj cihazı, hassas terazi, otomatik pipet.

2.3. Ham atık suyun karakterizasyonu

Tekstil fabrikasından alınan çıkış atık suyunun, Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre renk parametresinin belirlenmesi için zorunlu dalga boyu olan 465 nm'de ölçülerek absorbans (A) 0,247 bulunmuştur. Ayrıca pH 10,5 ve sıcaklık 28 °C olarak laboratuvar ortamında belirlenmiştir.

2.4. Çözeltilerin hazırlanışı

$FeSO_4$, $FeCl_3$, PAC ve PFAC koagülantların her birinden % 0,1'lik, APN ve CMPS'den ise % 0,05'lik stok çözeltileri hazırlandı.

2.5. Koagülant optimizasyonu

pH ve sıcaklık değerleri belirlenen 250 mL tekstil atık suyundan dört ayrı 500 mL'lik behere alınarak pH değeri 7,8'e ayarlandı. Her bir bu atık suyuna, 0,5 mL, 0,75 mL, 1,0 mL, 1,25 mL ve 1,50 mL ayrı ayrı $FeSO_4$, $FeCl_3$, PAC ve PFAC koagülant stok çözeltilerinden ilave edildi. 1 dakika 120 rpm'de hızlı karıştırılmadan sonra 1 mL APA floklaştırıcı olarak her birine eşit miktarlarda ayrı ayrı eklendi. Bu çözelti 30 dakika 60 rpm'de karıştırıldıktan sonra 15 dakikada çökmesi sağlandı (Şekil 1).



Şekil 1. Jar Testinde atık su numunelerinin çöktürülmesi

Sonra her bir beherden 15 mL numune alınarak, 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi. Süzüntüden alınan numuneler spektrofotometrede absorbans değerleri okundu 1 mL $FeCl_3$ miktarıyla ve 1 dakika 120 rpm'de karıştırma hızıyla yapılan deneylerden en iyi sonuçlar elde edildi. Atık suyun absorbans değeri 0,114 ölçüldü (Tablo 1).

Tablo 1. Koagülant miktarları ve Absorbans (A) değerleri

Koagülant (mL)	Şahit*	PFAC (A)	FeSO ₄ (A)	PAC (A)	FeCl ₃ (A)
0,00	0,247	-	-	-	-
0,50	-	0,121	0,122	0,119	0,120
0,75	-	0,118	0,120	0,116	0,117
1,00	-	0,120	0,119	0,117	0,114
1,25	-	0,135	0,116	0,118	0,116
1,50	-	0,146	0,123	0,122	0,118

* Koagülant ilavesiz atık su

Yukarıda tarif edilen optimizasyonda kullanılan koagülantlardan FeCl₃ ile birlikte sırasıyla 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 mL ayrı ayrı APN ve CMPS ilave edilerek işlem basamakları tekrarlandı ve absorbans değerleri ölçüldü (Tablo 2).

Tablo 2. APN, CMPS ve FeCl₃ karışımı ile okunan absorbans değerleri

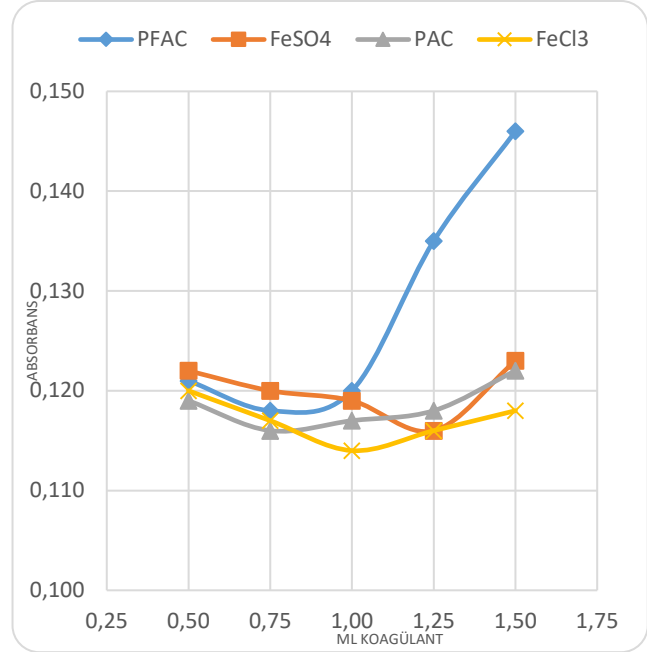
1 mL FeCl ₃		Absorbans (A)
APN (mL)	CMPS (mL)	
1,0	-	0,098
1,5	-	0,092
2,0	-	0,084
2,5	-	0,085
3,0	-	0,086
-	1,0	0,112
-	1,5	0,104
-	2,0	0,101
-	2,5	0,102
-	3,0	0,104

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

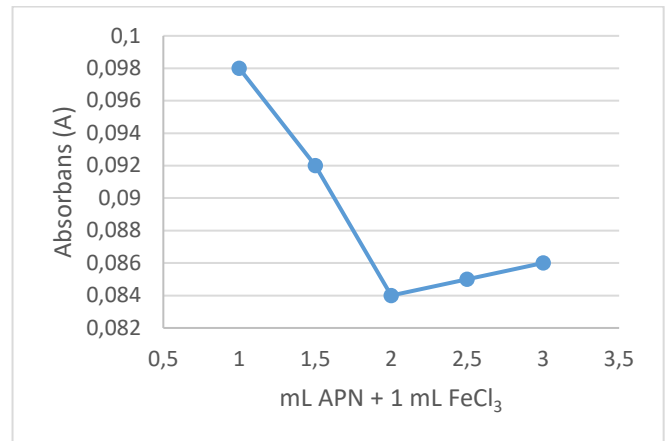
Kahramanmaraş endüstrisinde tekstil sanayisi oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir. Tekstil fabrikaları içerisinde boyama yapan işletmelerin atık sularının arıtılmasında renk parametresi çok önemlidir. Renkli atık sularda ışık geçirgenliği azaldığı için, suda yaşayan canlıların ekosistemi olumsuz etkilemektedir.

Bu bağlamda, atık sularda özellikle renk gidermede kullanılan FeSO₄, FeCl₃, PAC, PFAC koagülantları ile APA flokleştiricisi yanında bunlara ilaveten APN ve daha önce laboratuvarımızda sentezlenen CMPS kullanılarak renk giderimi kıyaslanmıştır (Akarsu, 2016). Öncelikle Kahramanmaraş'ta kumaş boyaması yapan tekstil fabrikalarından alınan çıkış atık suyunun parametreleri laboratuvarında belirlenmiştir. Bu çıkış suyuna uygulanan başlangıç koagülantlarından

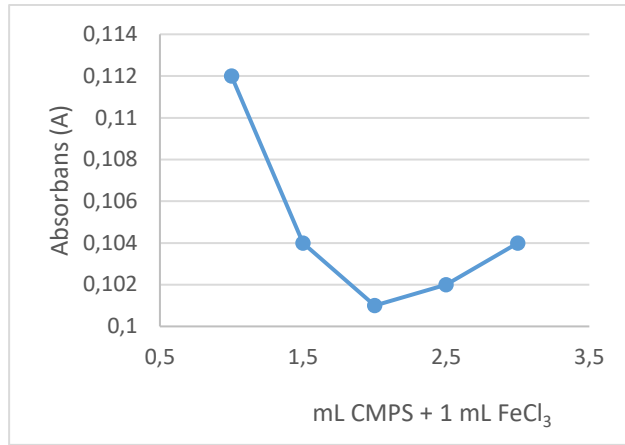
FeCl₃ ilavesiyle okunan absorbans değerinin en düşük olduğu görülmüştür. Kullanılan FeCl₃ çözeltisi miktarları içerisinde en iyi verim 1 mL FeCl₃ çözeltisi ile elde edilmiş ve en düşük absorbans değeri 0,114 olarak kaydedilmiştir (Şekil 2).

Şekil 2. FeSO₄, FeCl₃, PAC ve PFAC'nin absorbans (A) değerleri

APN'nin renk giderimi üzerindeki etkisi belirlenmesi için FeCl₃ ve APN çözeltisinin karışımının atık suda uygulanmıştır. Şekil 3'deki grafikten de anlaşıldığı gibi en düşük absorbans değeri, 1 mL FeCl₃ ile 2,0 mL APN karışımının ilavesinde 0,084 olarak görülmektedir (Şekil 3).

Şekil 3. APN ve 1 mL FeCl₃ karışımında okunan absorbans (A) değerleri

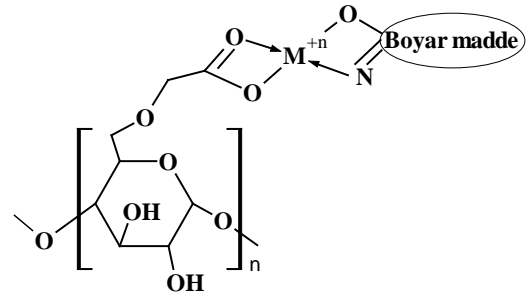
$FeCl_3$ ve CMPS çözeltisinin karışımının atık sudaki renk giderimi üzerindeki etkisini araştırmak için, atık suya 1 mL $FeCl_3$ ve farklı miktarlarda CMPS ilave edilerek çöktürme yapılmıştır. Şekil 4'deki grafiğe bakıldığında en düşük absorpsiyon değeri, 1 mL $FeCl_3$ ile 2,0 mL CMPS çözeltisi ilavesinde 0,101 olarak görülmektedir. Bunun yanında 1,0 mL CMPS ilavesinde absorpsiyon değeri büyük ölçüde azaldığından dolayı daha ekonomik çöktürme yöntemi olarak değerlendirilmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. CMPS ve 1 mL $FeCl_3$ karışımında okunan absorpsiyon (A) değerleri

4. SONUÇ

Kahramanmaraş'ta boyama yapan tekstil fabrikalarının atık suyunda hem boyahaneden gelen renkli atık suyu hem de ön yıkamada haşıl (nişasta ve karboksimetil nişasta (CMPS)) sökülmesinden gelen atık sular bulunmaktadır. Bu atık sularda renk giderimi geleneksel koagülantlar ve flokleştiriciler kullanılarak yapılmaktadır. Bu çalışmada, bu kimyasalların yanında APN ve CMPS'nin renk giderme üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Atık suya 1 mL $FeCl_3$ ve 2,0 mL APN ilave edilerek yapılan çöktürmede en düşük absorpsiyon değeri 0,084 olarak elde edilmiştir. 1 mL $FeCl_3$ ve 2,0 mL CMPS ilave edilerek yapılan çöktürmede ise en düşük absorpsiyon değeri 0,101 okunmuştur. Dolayısıyla atık suyun renk giderimindeki çöktürme işleminde $FeCl_3$ 'ün yanında APN ve CMPS'nin etkili olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5. Atık sulardaki boyar madde ve CMPS'nin metal kompleksi

Tekstil fabrikalarının boyahanelerinden ve diğer terbiye işlemlerinden sonra deşarj edilen atık sular, genelde kullanılan boyarmadde kimyasına bağlı olarak elektron verebilen grupları bulundurmaktadır. Bu gruplar renk gideriminde koagülant olarak kullanılan metal iyonları ile metal kompleksleri oluşturmaktadır (Verma, 2012; Zafar, 2015; Sami, 2017; He, 2007). Bu çalışmada, koagülant olarak kullanılan APN veya CMPS ile atık sulardaki boyar madde arasında ortama ilave edilen Fe^{+3} iyonun muhtemel kompleks yapısı Şekil 5'de gösterildiği gibi ön görülmektedir (Dolaz, 2006). Dolayısıyla bu şekilde ortamda bulunan koagülantlar ile boyar maddeler etkileşerek daha büyük moleküllü maddeler oluşturmakta ve çökme hızı artarak ortamdan daha kolay uzaklaşmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre; kumaş boyama işleminin sonraki atık sulara belli oranlarda karışan haşıl yıkama sularıyla, ilave koagülant kimyasalların azaltılabileceği ve daha ekonomik bir çöktürme işleminin yapılabileceği düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Akarsu S., (2016). Atıklardan Nişasta Eldesi, Karboksimetil Nişasta Sentezi, Karakterizasyonu ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- [2]. Bernardo E.C., Egashira R., Kawasaki J., (1997). Decolorization of Molasses Wastewater Using Activated Carbon Prepared from Cane Bagasse. Carbon, 35, 1217-21.
- [3]. Çalışır, M., (2010). Ardışık Kesikli Aktif Çamur Sisteminde Arıtılmış Sentetik Tekstil Terbiyesi Atık Sularında Renk Giderimi Ve Ekonomik Analizi, Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Namık Kemal Üniversitesi.
- [4]. Dolaz M., Yılmaz H., (2009). Synthesis, Characterization and Applications of New Azo Compounds Containing Phosphonic Acid. Asian Journal of Chemistry. 21(7), 5085-5094.
- [5]. Dolaz, M., (2006). Fosforil Grubu İçeren Yeni Azo-Bileşiklerinin ve Bunların Metal Komplekslerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.

- [6]. Feng He,F., Zhao, D., Liu, J., Roberts, C.B. (2007). Stabilization of Fe-Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 29-34.
- [7]. İnci B., İnanıcı Y., (1990). Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın No:482, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No:2.
- [8]. Yayılı Kılıç M., Kestioğlu K., (2008). Endüstriyel Atık suların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 13, Sayı 1.
- [9]. Kocaer F.O., Alkan U., (2002). Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1.
- [10]. Lin S., Lo C., (1997). Fenton Process for Treatment Desizing Wastewater, *Water Research*, 31(8), 2050 – 2056.
- [11]. Park T., Lee K., Jung E. ve Kim C., (1999). Removal of Refractory Organics and Color in Pigment Wastewater with Fenton Oxidation, *Water Science Technology*, 39, 189-192.
- [12]. Perkowski, J., Kos, L., Ledakowicz, S., (1996). Application of ozone in textile wastewater treatment. *Ozone Sci. Eng.* 18, 73-85.
- [13]. Robinson T., McMullan G., Marchant R. and Nigam P., (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- [14]. Rozada F., Calvo L., Garcia A., Martin-Villacorta J., Otero M., (2002). Dye Adsorption by Sewage Sludge-Based Activated Carbons in Batch and Fixed-Bed Systems, *Bioresource Technology*, 87, 221-230.
- [15]. Sami A.J., Khalid M., Iqbal S., Afza M., Shakoori A.R. (2017). Synthesis and Application of Chitosan-Starch Based Nanocomposite in Wastewater Treatment for the Removal of Anionic Commercial Dyes. *Pakistan J. Zool.* 49(1), 21-26.
- [16]. Sangyong, K., Chulhwan P., Tak-hyun K., Jinwon L., Seung-Wook K., (2003). Codreduction and decolorization of textile effluent using a combined process, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 1, 102-105.
- [17]. Verma A.K, Dash R.R, Bhuni P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management.* 93, 154-168.
- [18]. Walker M., Weatherley R., (1997). Adsorption of Acid Dyes On to Granular Activated Carbon in Fixed Beds, *Water Resource*, 31, 2093-2101.
- [19]. Zafar M.S., Tausif M., Mohsin M., Ahmad S.W., Zia-ul-Haq M. (2015). Potato Starch as a Coagulant for Dye Removal from Textile Wastewater. *Water Air Soil Pollut.* 226, 244.