

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ARITMA ÇAMURLARININ
İYİLEŞTİRİLMESİ-ÖRNEK BİR UYGULAMA**

Uğur ÖNCEL
Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Haziran - 2010

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ARITMA ÇAMURLARININ İYİLEŞTİRİLMESİ ÖRNEK BİR UYGULAMA

Uğur ÖNCEL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Mine ALBEK

2010, 95 sayfa

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinden kaynaklanan arıtma çamurlarının doğal zeolitler sınıfından klinoptilolit ile adsorpsiyonu üzerine araştırma yapılmıştır. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan arıtma çamurlarının Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği kapsamında değerlendirilmesi yapılmış olup Çözülmüş Organik Karbon (ÇOK) ve Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin arıtma çamurlarının tehlikeli atık olmasını sağlayan parametreler oldukları saptanmıştır. Farklı iki tekstil endüstrisi prosesinden kaynaklanan arıtma çamurlarında ÇOK ve TOK giderim verimine klinoptilolit mineralinin adsorpsiyon etkisi bulunmuştur. Giriş ÇOK değeri 3272 mg/l ve TOK değeri 172058 mg/kg olan nevresim fabrikası arıtma çamurunda sırasıyla % 97,8 ve % 85,7; Giriş ÇOK değeri 784,5 mg/l ve TOK değeri 221574 mg/kg olan perde fabrikası arıtma çamurunda sırasıyla %93,7 ve %87,0 giderim elde edilmiş olup arıtma çamurları tehlikeli atık seviyesinden tehlikesiz atık veya inert atık seviyesine indirgenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ÇOK, TOK, Tekstil Endüstrisi, Arıtma Çamuru, Zeolit, Adsorpsiyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE RECOVERY OF THE TEXTILE INDUSTRY’S TREATMENT SLUDGE - AN EXAMPLE STUDY

Uğur ÖNCEL

Anadolu University

Graduate School Of Sciences

Environmental Engineering Program

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mine ALBEK

2010, 95 pages

In this study, it is made a research about the adsorption of treatment sludge results from the textile industry with clinoptilolite that is in natural zeolite class. The treatment sludge results from the textile industry was estimated within The Control of Hazardous Wastes Regulations. The TOC and DOC parameters were determined as the main parameters shows that the treatment sludges are hazardous wastes. It is found that the clinoptilolite mineral has an adsorption effect on the removal efficiency of TOC and DOC of treatment sludges taken from two different textile industry processes. For the sludge taken from duvel cover plants which has an influent DOC value of 3272 mg/l and an influent TOC value of 172058 mg/kg, DOC and TOC removal percentages are measured respectively as 97.8% and 85.7%, for the sludge taken from curtain plants which has an influent DOC value of 784.5 mg/l and an influent TOC value of 221574 mg/kg, DOC and TOC removal percentages are measured as 93.7% and 87.0%. Eventually, these removal percentages make the hazardous waste (treatment sludge) non-hazardous waste or inert waste.

Keywords: DOC, TOC, Textile Industry, Treatment Sludge, Zeolite, Adsorption.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Uğur ÖNCEL’in “Tekstil Endüstrisi Arıtma Çamurlarının İyileştirilmesi- Örnek Bir Uygulama” başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 21.05.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Yard. Doç. Dr. Mine ALBEK

.....

Üye : Doç.Dr. Müfide BANAR

.....

Üye : Yard. Doç. Dr. Hatice İNAN

.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında başta tez Danışmanım Sn. Yard.Doç.Dr. Mine ALBEK’e,

Tez jürime katılma zahmetinde bulunup kilometrelerce yol kat eden Sn.Yard.Doç.Dr. Hatice İNAN’a ve “Katı Atıklar ve Uygulamaları” konularında çok önemli bir kimliğe sahip Hocam Sn. Doç.Dr.Müfide BANAR’a,

Bu süreçte Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nın pek çok imkanını cömertçe sunan Saygıdeğer Hocalarıma, Bölüm’de hizmet veren güler yüzlü personele, bunların yanı sıra Anadolu Üniversitesi Çevre Merkezi ve Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına göstermiş oldukları ilgi, alaka ve iyi niyet için,

Deneysel ve literatür çalışmalarım sırasında bana destek veren Çevre Mühendisi Sn. Aytekin KÖROĞLU’na, ARTEK Çevre Laboratuvarları personellerine, Sn. Erkan BAYSAL’a, Çevre Yüksek Mühendisi Sn. Ali Faik ŞEKER’e,

Manevi olarak desteklerini sürekli hissettiğim ve beni motive eden Boğaziçi Üniversitesi Öğretim Üyesi Sn. Prof.Dr. Günay KOCASOY’a, Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Sn. Yard.Doç.Dr. Serdar GÖNCÜ ve Eşi Yapıncak GÖNCÜ’ye,

Tüm yaşamım boyunca ve bilhassa yüksek lisans tezimin bitirilmesi konusunda beni maddi ve özellikle manevi anlamda destekleyen Annem Mualla ÖNCEL ve Babam Mehmet ÖNCEL ve ÖNCEL Ailesi fertlerine;

Bu satırların yazılmasında ve bu özenli çalışmanın ortaya çıkabilmesinde yüksek lisansım sürecinde tanıştığım, evlendiğim, asker yolumu bekleyen, 9 ay bebeğimizi karnında taşıyan ve tezin son günlerinde dünyaya gelen Biricik Oğlum Asil Kaan ÖNCEL’in Annesi ve Kıymetli Eşim Çevre ve Orman Uzmanı Aslıhan HİDİROĞLU ÖNCEL’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	8
2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı	8
2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri	8
2.2.1. Haşılama.....	9
2.2.2. Yıkama ve haşıl giderme.....	9
2.2.3. Ağartma.....	10
2.2.4. Merserizasyon	10
2.2.5. Boyama	10
2.2.6. Apreleme.....	11
2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması ve Çevresel Kirleticiler Açısından Değerlendirilmesi.....	11
2.3.1. Yünlü tekstil endüstrisi	11
2.3.2. Pamuklu tekstil endüstrisi	13
2.3.3. Sentetik tekstil endüstrisi	14
2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Arıtma Çamurlarının Kaynak, Miktar ve Özellikleri.....	14
3. ADSORPSİYON	16
3.1. Adsorpsiyon Teorisi	16
3.2. Adsorpsiyon Mekanizması	16

3.3. Adsorpsiyon Türleri.....	18
3.3.1. Değişim adsorpsiyonu	18
3.3.2. Fiziksel adsorpsiyon.....	19
3.3.3. Kimyasal adsorpsiyon	19
3.3.4. Biyolojik adsorpsiyon	20
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	21
3.4.1. Karıştırma hızı.....	21
3.4.2. Adsorbantın özellikleri.....	21
3.4.3. Adsorpsiyon ortamının pH değeri	22
3.4.4. Adsorpsiyon sıcaklığı.....	22
3.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	22
3.5.1. Langmiur adsorpsiyon izotermi	22
3.5.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	23
3.5.3. Temkin adsorpsiyon izotermi.....	25
4. ZEOLİTLER	26
4.1. Zeolitin Tanımı, Tarihçesi ve Oluşumu.....	26
4.2. Zeolitin Temel Yapıları ve Özellikleri	27
4.2.1. Zeolitin fiziksel özellikleri	28
4.2.2. Zeolitlerin kimyasal özellikleri	29
4.3. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları.....	29
4.3.1. Adsorpsiyon Uygulamaları	30
4.3.2. İyon Değiştirme Uygulamaları.....	30
4.3.3. Katalizör Uygulamaları.....	31
4.4. Dünyada ve Türkiye’de Zeolit	31
4.4.1. Dünyada durum.....	31
4.4.2. Türkiye'de durum	33
4.4.3. Klinoptilolit	33
5. ARITMA ÇAMURU	35
5.1. Arıtma Çamuru Tanımı.....	35
5.2. Arıtma Çamuru Kaynakları ve Özellikleri	35

5.3. Arıtma Çamuru İşleme ve Bertaraf Özellikleri.....	41
5.3.1. Birincil işlemler	41
5.3.2. Yoğunlaştırma.....	42
5.3.3. Stabilizasyon	43
5.3.4. Şartlandırma.....	46
5.3.5. Dezenfeksiyon.....	46
5.3.6. Susuzlaştırma	47
5.3.7. Kurutma	47
5.3.8. Nihai bertaraf	48
5.4. İlgili Yönetmelikler	51
5.4.1. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY)	51
5.4.2. Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (TKKY).....	54
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	58
6.1. Örnek Tekstil Endüstrisi Arıtma Çamuru Bilgileri	58
6.1.1. Nevresim arıtma tesisi atıksu ve arıtma çamuru analiz bilgileri-sonuçları	58
6.1.2. Perde arıtma tesisi atıksu ve arıtma çamuru analiz bilgileri-sonuçları..	63
6.2. ÇOK ve TOK Hakkında Genel Bilgiler, Numunelerin Hazırlanması, Kullanılan Cihazlar, Reaktifler ve Analizlenmesi	67
6.2.1. Nevresim Arıtma Çamurlarına Uygulanan Klinoptilolit Miktarlarının TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi.....	72
6.2.2. Perde Arıtma Çamurlarına Uygulanan Klinoptilolit Miktarlarının TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi	74
6.2.3. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi	77
6.2.4. Klinoptilolit ile Perde Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi.....	79
6.2.5. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında Karıştırma Süresinin TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi.....	82
6.3. Adsorpsiyon İzotermi	85
6.3.1. Langmiur İzotermi	85
6.3.2. Freundlich İzotermi.....	86

7. MALİYET ANALİZİ	88
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Adsorbant içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu	18
3.2. Langmuir izoterminin grafiksel görünümü	23
3.3. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü.....	23
4.1. Zeolitin Yapısı	28
4.2. SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında	
temel yapı birimi.....	29
6.1. Nevresim iş akış şeması	59
6.2. Perde iş akış şeması	64
6.3. Heidolph reax 20 (karıştırma cihazı)	68
6.4. Shimadzu series SSM-5000A	68
6.5. Signal (mV)'ye karşı-time (zaman) grafiği.....	70
6.6. Klinoptilolit oranının neversim arıtma çamurundaki TOK giderim verimi üzerine etkisi	70
6.7. Klinoptilolit oranının neversim arıtma çamurundaki ÇOK giderim verimi üzerine etkisi	74
6.8. Klinoptilolit miktarının perde arıtma çamurundaki TOK giderim verimi üzerine etkisi	75
6.9. Klinoptilolit ile perde arıtma çamurundaki karışımın ÇOK giderim verimi üzerine etkisi	76
6.10. Klinoptilolit ile neversim arıtma çamuru karışımında pH'ın TOK giderimi üzerine etkisi	78
6.11. Klinoptilolit ile neversim arıtma çamuru karışımında pH'ın ÇOK giderimi üzerine etkisi	79
6.12. Klinoptilolit ile perde arıtma çamuru karışımında pH'ın TOK giderimi üzerine etkisi	80
6.13. Klinoptilolit ile perde arıtma çamuru karışımında pH'ın ÇOK giderimi üzerine etkisi	81

6.14. Klinoptilolit ile nevesim arıtma çamuru karışımında karıştırma hızının TOK giderimi üzerine etkisi.....	83
6.15. Klinoptilolit ile nevesim arıtma çamuru karışımında karıştırma hızının ÇOK giderimi üzerine etkisi	84
6.16. Perde çamur eluatında kullanılan klinoptilolit için Langmuir izotermi	85
6.17. Perde çamur eluatında kullanılan klinoptilolit için Freundlich izotermi.....	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	20
4.1. Yörelere göre Türkiye’de zeolit minerali bileşimleri	34
5.1. Arıtma sistemlerinden kaynaklanan çamur ve katı atıkların özellikleri	36
5.2. Arıtma ünitelerinde oluşan çamurlar ve özellikleri	39
5.3. Çamur oluşum prosesleri	40
5.4. Çamur proseslerindeki başlıca yoğunlaştırma teknikleri	40
5.5. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği EK-11 A atıkların düzenli depo tesislerine depolanabilme kriterleri	53
6.1. Nevresim arıtma çamuru analiz sonuçları	61
6.2. Perde iş akış şeması.....	65
6.3. Farklı miktarlardaki klinoptilolit ile ÇOK ve TOK giderimi deneyinde kullanılan sabit değerler	71
6.4. Deneyde kullanılan klinoptilolit özellikleri	71
6.5. Klinoptilolit ve nevresim arıtma çamuru miktarı ve oranı (*Eluat konsatrasyonu)	72
6.6. Klinoptilolit ile nevresim arıtma çamuru karışım oranının TOK giderimi üzerine etkisi (Arıtma çamuru TOK _G : 172058 mg/kg).....	72
6.7. Klinoptilolit ile nevresim arıtma çamuru karışım oranının ÇOK giderimi üzerine etkisi (Arıtma çamuru ÇOK _G : 3273 mg/l)	73
6.8. Klinoptilolit ile perde arıtma çamuru karışım oranının TOK giderimi üzerine etkisi (Arıtma çamuru TOK _G : 221574 mg/kg).....	75
6.9. Klinoptilolit ile perde arıtma çamuru karışım oranının ÇOK giderimi üzerine etkisi (Arıtma çamuru ÇOK _G : 784,5 mg/l)	76
6.10. Farklı pH’larda klinoptilolit ve arıtma çamuru deneylerinde kullanılan sabit değerler	77
6.11. Klinoptilolit ile nevresim arıtma çamuru karışımında pH’ın TOK giderimi üzerine etkisi	77

6.12. Klinoptilolit ile nevesim arıtma çamuru karışımında pH'ın ÇOK giderimi üzerine etkisi	77
6.13. Farklı pH'larda klinoptilolit ve perde arıtma çamuru deneylerinde kullanılan sabit değerler	79
6.14. Klinoptilolit ile perde arıtma çamuru karışımında pH'ın TOK giderimi üzerine etkisi	80
6.15. Klinoptilolit ile perde arıtma çamuru karışımında pH'ın ÇOK giderimi üzerine etkisi	81
6.16. Farklı karıştırma sürelerinde klinoptilolit ve arıtma çamuru deneylerinde kullanılan sabit değerler	82
6.17. Klinoptilolit ile nevesim arıtma çamuru karışımında karıştırma sürelerinin TOK giderimi üzerine etkisi	82
6.18. Klinoptilolit ile nevesim arıtma çamuru karışımında karıştırma hızının ÇOK giderimi üzerine etkisi	84
6.19. Klinoptilolit için Langmuir izoterm değerleri	85
6.20. Klinoptilolit için Freundlich izoterm değerleri	86

SİMGELER DİZİNİ

CO₂: Karbon Dioksit

Cd: Kadmiyum

Co: Kobalt

Cu: Bakır

gr: Gram

HCl: Hidrojen Klorür

Hg: Civa

H₂S: Hidrojen Sülfür

KCl: Potasyum Klorür

meq: Mili Eşdeğer Gram

NaCl: Sodyum Klorür

NH₄: Amonyak Azotu

Ni: Nikel

Pb: Kurşun

NO_x: Azot Oksitler

SO_x: Kükürt Oksitler

SO₂: Kükürt Dioksit

Zn: Çinko

µm: Mikronmetre

KISALTMALAR DİZİNİ

ABD: Amerika Birleşik Devletleri

Bakanlık: T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı

BDT: Bağımsız Devletler Topluluğu

BOİ: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı

ÇİK: Çözünmüş İnorganik Karbon

ÇOK: Çözünmüş Organik Karbon

DOC: Dissolved Organic Carbon

DPT: Devlet Planlama Teşkilatı

EN: European Norms

EPA: Environmental Protection Agency

İZAYDAŞ: İzmit Atık ve Artıkları Arıtma Yakma ve Değerlendirme A.Ş.

KDV: Katma Değer Vergisi

NDIR: Non Dispersive Infrared Sensor

R.G.: Resmi Gazete

SKKY: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition (2005)

TAKY: Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği

TKKY: Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

TDS: Total Dissolved Solids (Toplam Çözünen Katılar)

TİK: Toplam İnorganik Karbon

TK: Toplam Karbon

TL: Türk Lirası

TOC: Total Organic Carbon

TOK: Toplam Organik Karbon

TS: Türk Standartları

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bu çalışma ile arıtma çamurlarının genel bir sorunu olan Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) ve Toplam Organik Karbon (TOK) seviyelerinin iyileştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan arıtma çamurlarının başlıca sorunları olan ÇOK ve TOK parametrelerinin klinoptilolit (doğal zeolit) ile adsorbe edilip arıtma çamurlarının bu kritik iki parametre açısından istenilen seviyelere düşürülmesi ve bu sayede hem ekonomik açıdan yüksek miktarlarda kazanç elde edilmesi amaçlanmakta hem de çevre açısından sürdürülebilir kalkınma hedeflenmektedir.

Bu çalışmada Türkiye’de tekstil endüstrisinin yeri, üretim aşamaları, genel prosesleri, tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksu özellikleri, arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurlarının oluşumları, arıtma çamuru özellikleri, arıtma çamurlarının çevresel kirletici olarak değerlendirilmesi, arıtma çamuru işleme ve bertaraf özellikleri ile doğal zeolitler incelenmiştir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan arıtma çamurlarının klinoptilolit (doğal zeolit) yardımıyla ÇOK ve TOK değerlerinin analizlenmesi ve arıtımı esasları incelenmiştir.

Su ve atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurların, uygun arıtma işlemlerinden geçirilip, gerekli çevre ve insan sağlığı kriterlerini yerine getirerek bertaraf edilmesi esastır. Arıtma çamurlarının ekonomik bir biçimde işlenmesi, fiziksel ve kimyasal yapılarının uygun analiz metotlarıyla belirlenmesine dayalıdır.

Atık yönetimi konusunda atık üreticilerinin yükümlülüklerine bakıldığında atıkların kaynağında azaltılması temel amaçtır. Kaçınılmaz olarak ortaya çıkan (üretimden kaynaklanan) atıkların önce geri kazanılması, yeniden kullanılması, geri dönüşümü gerekir. Bunların mümkün olmadığı durumlarda nihai bertaraf edilmesi bir zorunluluktur.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinden kaynaklanan arıtma çamurları arıtımında kullanılan klinoptilolit (doğal zeolit) miktarı (oranı), pH, temas süresi, çamur/doğal zeolit oranları için optimum değerler incelenmiştir.

Kimya, gıda, boya, tekstil sanayi gibi arıtma çamurlarının ülkemiz mevzuatları açısından incelendiğinde tehlikeli olarak nitelendirildikleri ve yalnızca ÇOK ve TOK değerlerinden ötürü bu çamurların atık yakma tesislerine tehlikeli atık olarak gönderilmesi yakma tesisinde yığılmalara neden olmakta, endüstriler için de oldukça maliyetli olduğundan çözüm bekleyen bir sorun oluşturmaktadır. Yapılan bu çalışma klinoptilolit yardımıyla sadece ÇOK ve TOK değerleri nedeniyle tehlikeli atık üzerinde çıkan veya tehlikeli atık sınıfına giren atık çamurları inert veya tehlikesiz sınıfına düşürülerek düzenli depolama sahalarında dolgu malzemesi olarak kullanılması gibi farklı kullanım ve bertaraf seçeneklerine uygun hale getirilmeye çalışılmıştır.

Çalışmada kullanılan doğal zeolit olan klinoptilolit minerali kristal yapıları ve kimyasal özellikleri nedeniyle, günümüzde endüstriyel hammaddeler arasında çok önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda yapılan yoğun araştırmalar ve zincirleme buluşlarla endüstride geniş uygulama alanları ortaya çıkmış ve 21. yüzyılın endüstriyel hammaddesi olarak anılmaya başlanmıştır. 1950'li yıllara kadar yapı sanayindeki kullanımları ile sınırlı kalan doğal zeolitlerin endüstriyel uygulamaları, büyük miktarlardaki zeolit kaynaklarının bulunmasından sonra, giderek araştırmacıların artan ilgisiyle karşılaşmış ve kullanımları gelişim göstermiştir.

İdeal bir yapı malzemesi olarak zeolitler düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı, sağlam yapıdırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleriyle yapı taşı olarak kullanılırlar. Zeolitlerin yapı malzemesi olarak kullanılmaları iki bin yıl öncesine dayanmaktadır. Orta İtalya Napoliten tüfleri, Batı Almanya Leacher Sea bölgesi tüfleri, Orta Avrupa'da bir çok ünlü katedral ve binaların yapımında kullanılmışlardır. Eski Bizanslıların Napoliten yeşil tüfleri yol, su kanalları ve kentsel binaların yapımında kullanmaları, bu materyalin ilk ve yoğun kullanıldığı en eski dönemlerdir. Zeolitik puzzolanlar, son beton ürünün daimi olarak yeraltı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolit katkı stabiliteyi sağlamaktadır. Zeolit materyalin kullanıldığı en çarpıcı örnek 1912 yılında ABD'de 386 km. uzunluğundaki su kanalı imalidir. Yapım için gerekli olan

Portland çimento miktarının yaklaşık % 25'inin zeolit katkılı çimento ile sağlanması yaklaşık 1.000.000 \$'lık bir kazanç getirmiştir.

Çimento üretimi, yapıtaşı üretimi, hafif ağırlıklı malzeme, gübre, toprak düzenleyici, hayvan yemi katkı maddesi, antimikrobiyal malzeme, diş macunu katkı maddesi, seramik katkı maddesi, havadan oksijen ve azot ayırımı, kömürün gazlaştırılması, baca gazı temizlenmesi (NO_x, SO₂, CO₂ tutulması), kurutma ve saflaştırma işlemleri (doğal gazın saflaştırılması), petrol ürünleri üretimi, kötü kokuların giderilmesi, şeker rafinasyonu, nem çekici madde, güneş enerjisinin depolanması, doğal gaz taşıyıcı malzeme, petrol sızıntılarının temizlenmesi, iyon değişimi uygulamaları, radyoaktif atıkların ayrılması, atık suların ve kullanma sularının temizlenmesi, su kültürü uygulamaları gibi çok farklı endüstri sahalarında başarıyla uygulanmaktadırlar.

Kağıt dolgu maddesi olarak klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit 10 mikrona kadar öğütüldüğünde, aşındırma endeksi %3'den az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kağıda göre çok daha hafif kağıt üretimi mümkündür.

Hayvan yemi katkı maddesi olarak ilk defa 1965 yılında Japon araştırmacılar tarafından başlatılan modernit ve klinoptilolit türü doğal zeolitlerin hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar günümüzde birçok ülkede yaygın olarak kullanılan ürünlerin üretimi ve pazarlanması şeklinde devam etmektedir. Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk ve geviş getiren hayvanların, normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıklıları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Zeolit katkı, hayvan sindirim sistemi içerisinde sodyum ve potasyum iyonlarının ortamdaki amonyum iyonları ile yer değiştirmeleri sonucu azot depolama görevi yapmakta ve depolanan bu amonyum iyonlarını daha sonra kademeli olarak geri verilmesi ile hızlı bir gelişim ve ağırlık artışı sağlanmaktadır. Macaristan'da yapılan araştırma çalışmalarında buzağı yetiştirme programı içerisinde sodyumlu

zeolitlerin katkı maddesi olarak kullanılması sonucu günlük 77 gramlık artış elde edilmiştir. Zeolit katkının diğer bir avantajı da hayvan dışkılarıyla havaya karışan hastalık yapıcı ve gelişmeyi önleyici etkilere sahip amonyak ve hidrojen sülfür (H₂S) gazının yapı içerisine adsorbe edilmesidir . Zeolit katkısı, dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkıların oksijensiz ortamda çürümesi ile oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı şartlar oluşmaktadır.

Tarımsal amaçlı kullanımları doğal zeolitlerin en büyük tüketim alanlarından biri konumundaki tarımsal uygulamalar ise; gübre-toprak hazırlanması, tarımsal mücadele ve toprak kirliliği kontrolüdür. Klinoptilolit ve mordenitin yüksek adsorpsiyon ve iyon değişim kapasiteleri, özellikle klinoptilolitin amonyum iyonlarına karşı gösterdiği seçicilik bu tür zeolitlerin toprakların hazırlanmasında, N-bazlı gübrelerde katkı malzemesi olarak veya doğrudan gübre olarak kullanılmasını sağlamıştır. Su tutma özellikleriyle gerek toprağın ekim öncesi hazırlanması gerekse azot kaynağı olarak kullanılan amonyum bazlı gübrelerin toprağa verdikleri aşırı konsantrasyon değerlerindeki toksik etkisinin önlenmesi için amonyum iyonlarının zeolit yapı içerisine alınarak uzun zaman aralıklarında toprağa geri verilmesi ile etkin gübre kullanımı ve birim maliyette tasarruf gerçekleşmektedir. Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden, sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp, aynı zamanda, beslenme zincirinde kurşun, kadmiyum, çinko ve bakır gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolitin, radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesiyle, bitki tarafından alınan Sr90 miktarını büyük ölçüde azalttığı da tespit edilmiştir.

BDT ülkelerinde Çernobil kazasından sonra ülke zeolitlerinin büyük kısmı radyoaktif etkilerin ortadan kaldırılması amacıyla kullanılmıştır.

Doğal zeolitlerin, iyon değiştirme ve adsorpsiyon kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı mantar ve diğer bulaşıcı hastalıklara neden olan mikropları öldürücü ilaç taşıyıcı olarak kullanılmaları ve bunları zaman içerisinde toprağa geri vererek sağlıklı ürün eldesi için kullanımları da yaygın tüketim alanlarından biridir.

Doğal gazın saflaştırılmasında asidik gazların kurutulması ve saflaştırılması doğal zeolitlerin kullanıldığı uygulamalardan biridir. Klinoptilolitmordenitin asit ortamlardaki devamlı operasyonlarda gösterdikleri stabilite, doğal gazdan su ve karbondioksit ayırımında bu tür materyalin ekonomik kullanımı sağlamaktadır. Bu tür uygulama için ilk örnekler 1970-1972 yılları arasında Union Carbide Corp.'ın geręekleřtirdięi klinoptilolit türü (Aw-500) zeolitlerin çok düşük pH'larda (pH yaklaşık 2,5) klorinlerden su, stok-gaz emisyonlarından CO₂ ve reformer hidrojen akımlarından HCl'ün uzaklaştırılmasına yönelik kullanımlarıdır. Benzer şekilde MRG Corp.'da doğal zeolitleri kullanarak doğal gazdan H₂O, CO₂, ve H₂S ayırımını % 25'e varan değerlerle elde etmeyi başarmıştır. Kent atık depolama alanlarından metan gazı üretiminde de uygulama alanı bulan bu prosesde organik maddenin çürümesiyle oluşan % 50 metan, % 40 CO₂ içeren gaz, başlangığta iki ön işlemle nem, hidrojen sülfür ve diğer gazlardan temizlenmekte ve daha sonra kuru gaz, paletlenmiş zeolit adsorpsiyon kolonundan geçirilerek CO₂'den temizlenmektedir.

Güneş enerjisi depolama sistemlerinde kullanımları sıcaklığa bağlı olarak su verip-alma özelliklerinden yararlanılarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün gözükmemektedir . Gaz katı tarafında adsorbe edildiğinde genellikle dışarıya doğru bir ısı çıkışı görülür. Ters proses ise ısı girişini gerektirir. Su-zeolit sisteminde zeolit malzeme, içinde tutuldukları kap boyunca güneş kolektöründen sağlanan sıcak hava ile kurutulur. Zeolit ısıtıldığında adsorbe ettiği suyu dışarıya verir. Bu işlem sonucunda hava, su ile dolu konuma dönüşür. Uygun bir ısı değiştirici

kullanılarak su buharı yoğunlaştırılır ve yoğunlaştırma ısısı dışarıya verilir. Zeolit dehidrat edildiğinde ısı üretimi için potansiyel hale geçer. Havadaki su buharı zeolit tarafından adsorbe edilir ve adsorpsiyon ısısı dışarıya verilir. Bu işlem sonucunda kuru-ılık hava elde edilir. Kurutma işleminde zeolitin su buharını dışarıda bırakarak sürekli enerji stok etmesi, oda sıcaklığını düşürür. Bu proses ısı alımının olmadığı zamanlarda mümkün olan en yüksek sıcaklığın korunması için etkin bir izolasyonun gerektiği sistemlere oranla daha avantajlıdır.

Su kültürü uygulamaları göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde, doğal zeolitler, özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültürü ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımını ve su içerisindeki amonyum iyon konsantrasyonunun kontrolü temininde de yararlanılmaktadır.

Belirli bir konsantrasyon değerinin üzerindeki amonyum varlığı su içinde yaşayan organizmalar için toksik etkiye sahiptir. Akvaryum, havuz gibi kapalı sistemlerde ve yüksek yoğunlukta balık kültürünün bulunduğu suların yeniden kullanılması halinde, balıkların normal biyolojik beslenme aktivitesi olarak veya üre gibi azot içerikli atıklarından dolayı su içerisindeki amonyum konsantrasyonu hızla yükselerek toksik seviyeye ulaşır. Bu zehirli etkinin azaltılması için mikrobiyolojik filtreler kullanılabilir. Biyolojik filtre operasyonunun yeniden devreye sokulmasına kadar su içerisindeki amonyum konsantrasyonu hızla yükselir. Tüm bu olumsuz sebeplerden dolayı doğal zeolitlerin tek başına veya mevcut sisteme ek olarak amonyum değişim özelliklerine dayalı kullanımı önem kazanmıştır. Yüksek tuzluluk içeren sularda zeolit iyon değişim sisteminin biyolojik arıtıma ek olarak, düşük yoğunluklu sularda ise ana temizleyici sistem olarak kullanımının daha etkin olduğunu belirlenmiştir.

Kirli suların temizlenmesinde yüksek seçimli katyon değiştirme kapasitelerine bağlı olarak atık su arıtım sistemlerinde kolon operasyonları

şeklinde uygulanan iyon değişim reaksiyonları doğal zeolitlerin en büyük uygulama alanlarından biridir. Atık sulardan radyoaktif metal arıtımı, NH_4^+ ayrımı, ağır metal katyonlarının ayrımı amacıyla günümüzde dünya üzerine dağılmış birçok arıtım tesisinde yüzbinlerce ton doğal zeolit (özellikle klinoptilolit) yüksek randımanla kullanılmaktadır. Yatak dolgu malzemesi olarak genellikle klinoptilolit türü zeolitlerin kullanıldığı sürekli kolon operasyonları sonucunda su içerisindeki kirletici metaller; $\text{Pb}^{++} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{++} > \text{Cd}^{++} > \text{Zr}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Hg}^{+2}$ seçimlik sıralaması içinde arıtılmaktadır.

Kentsel atık su arıtım sistemine zeolit eklenmesi çamurun aktivitesini artırırken askıdaki katı parçacıkların uzaklaştırılma randımanını ve üç değerli katyonların fosfat çöktürme etkisini de artırmaktadır. Amonyum iyonlarının uzaklaştırılması için nitrifikasyona oranla iyon değişimi, daha ucuz ve kolloid organik malzemenin arıtımındaki etkililiği nedeniyle uygun arıtım yöntemi olarak kabul görmektedir. Amonyum iyonlarıyla dolu zeolit yatağı, %2 (ağırlıkça) KCl / NaCl çözeltileri ile $\text{pH} > 10$ şartında rejenere edilerek yeniden kullanılabilir. Macaristan'daki Ballotonberency, Dunakeszi, ve Zalaegerszeg arıtma tesislerinde başarı ile uygulanan bu ayırım sonucunda çıkış suyu maksimum 2 mg/l amonyum iyonu içermektedir.

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr_{90} , Cs_{137} , Co_{60} , Ca_{45} gibi izotoplar, zeolitlerle tulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitlerle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılık nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.

1979 yılında Three Mile Island (TMI-2, Pennsylvania) nükleer santralindeki kazadan sonra, yüksek radyasyon stabilite özellikleri nedeniyle zeolitler, kirlenmiş sularda radyoaktif iyonların temizlenmesi amacıyla artan bir ilgiyle kullanılmaya başlanmıştır. TMI-2'deki temizleme operasyonunda doğal (klinoptilolit) ve sentetik (zeolit A) zeolitler, 10 m^3 lük karışım şeklinde kullanılmıştır. Radyoaktif su, zeolit karışımı içeren seri kolonlara pompalanmış ve her bir kolon dolduğunda yeni bir kolon devreye girerek kirli su arıtılmıştır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı

Yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalı tekstil endüstrisi olarak tanımlanabilir (EPA, 1997).

Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir (Tünay, 1996).

Tekstil endüstrisi doğal ve sentetik iplikleri eğirme, örme ve dokuma; tekstil ürünleri son işlemleri ve dikim gibi prosesleri içermektedir. Bu endüstrinin kullandığı materyaller, evsel, endüstriyel ve ticari pazarlar için yapılan ürünlerden oluşmaktadır. Materyallerin proseslerin başlangıcında ve proses adımlarında içerik ve etkileşimlerine bağlı olarak çıktıların çeşitleri de değişmektedir.

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler endüstri bazında ele alındığında işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerdirler. Ancak kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak bazı farklı üretim proseslerine de rastlanmaktadır (Kırdar, 1995).

2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Tekstil endüstrisinde işlenen genel elyaf çeşitleri pamuklu, yünlü ve sentetik elyaflardır. Kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak bazı farklı üretim işlemlerine de rastlanmaktadır; örneğin, yünlü ürünlere uygulanan karbonizasyon işlemi pamuklu ürünlerde merserizasyon adını alır yada pamuk ve sentetik elyaflarda başlangıçta yıkamayı gerektirecek bir kirlilik bulunmamasına karşılık, yün elyafların çok kirli olmasından dolayı elyafın iplik haline getirilebilmesi için önceden yıkama işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Yünlü dokuma endüstrisini kirleticilik bakımından diğer tekstil gruplarından ayıran en önemli fark bu yıkama işlemidir. Tekstil endüstrisinde

uygulanan ana işlemler; haşıllama, haşıl sökme, ağartma, merserizasyon, boyama, apreleme olmak üzere sınıflandırılabilirler (Kırdar, 1995).

2.2.1. Haşıllama

Haşıllama işlemindeki amaç; çeşitli mekanik zorlamalarla karşı karşıya kalan liflerin birbirine daha iyi yapışarak, daha kapalı, daha sağlam bir hale gelmelerini ve kayganlıklarının artmasını sağlayarak dokumada performansı arttırmaktır (Aniş, 1998)

Haşıl maddesi dokuma sırasında meydana gelebilecek aşınma ve kopmaları önlemek için çözgü ipliklerine uygulanır. Böylece çeşitli mekanik zorlamalara karşı karşıya kalan lifler birbirine daha iyi yapışarak, daha kapalı, daha sağlam bir hale gelir ve kayganlıklarının artması sağlanarak dokumada performans artırılır (Kanlioğlu, 2000).

Haşıllama işleminde ipliklere tatbik edilen haşıl maddesi ile birlikte küf gidericiler, mantar öldürücü ilaçlar gibi önceden koruyucu maksatla kullanılmış kimyasal maddeler ve diğer yabancı maddelerin uzaklaştırılması için haşıl sökme diye tanımlanan işlem uygulanır.

2.2.2. Yıkama ve Haşıl Giderme

Yaptan, tekstil yüzeylerine (kumaş, keçe, vb.) kadar çeşitli yünlü mamullerin ön terbiyesinde en önemli işlem yıkamadır. Bunun nedeni; yünlü mamullerin yıkanmasının en az iki veya üç kez tekrarlanması zorunluluğu, en fazla suyun tüketildiği işlem olması ve yıkamada gereken titizlik gösterilmediği takdirde mamulün kalitesini büyük ölçüde bozması gerçeğidir (Anonim).

Boyama ve apreleme kumaş hazırlamak için, haşıllama operasyonundan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekir. Bu işlem, tekstil atıksularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık %50'sini oluşturur. Boyama ve apreleme için temiz kumaş hazırlamak amacıyla sodyum hidroksit, klor, silikatlar, sodyum bisülfid ve deterjanlar, nişastanın hidrolizi için asitler ve enzimler kullanılır. Uygulanan elyafın cinsine göre; kullanılacak kimyasal, suyun sıcaklığı ve temas süreleri değişir. Yıkama toplam atık yükünün %30 artmasına sebep olur.

Boyama proseslerinden önce haşıl maddelerinin giderilmesi önemlidir. Aksi halde haşıl maddeleri boyanın elyafa nüfuz etmesini engeller veya boyanın rengini değiştirir (Kırdar, 1995; EPA, 1999; EPA, 2000).

2.2.3. Ağartma

Ağartma yün sektöründe pamuklularda olduğu kadar önemli ve sık uygulanan bir işlem değildir. Ağartma daha ziyade beyaz olarak kullanılacak malzemeye, yünün doğal sarımtırak renginin giderilmesi amacıyla uygulanır. Genelde bazik veya asidik ortamda hidrojen peroksit ilavesiyle gerçekleştirilir. Peroksit su ve oksijene bozunur ve çözünmemiş katı parçalar yada gözlenebilen artıklar bırakır. Peroksit ilavesi ile atık akımında oksijen miktarını arttırır.

Ağartma prosesi üç adımda gerçekleştirilir;

- a. Kumaş, ağartıcı maddeler, aktifleştirici katkı maddeleri, stabilizatör ve diğer gerekli kimyasallarla doyurulur.
- b. Kumaşın yeterli sıcaklıkta yeterli süre ağartıcı ile teması sağlanır.
- c. Kumaş yıkanır ve kurutulur (EPA, 1997; EPA, 2000).

2.2.4. Mersevizasyon

Mersevizasyon işleminin amacı; liflerin yüzeyindeki düzgünlüklerin azaltılması ile liflerin ışığı yansıtma yeteneğinin arttırılması ve bunun sonucu olarak da iplik veya kumaşın daha parlak bir görünüme sahip olmasıdır. Pamuklu iplik düşük sıcaklıklarda (15°C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve daha sonra alkalinitesinin giderilmesi için çalkalanır. Kumaş ise bu proseste yıkanır ve sülfürik veya hidroklorik asit kullanımı ile nötralize edilir. Böylece çıkış suyunda aşırı deşarj önlenir (Anonim, 2002).

2.2.5. Boyama

Boyama elyaf hammaddesine, iplik ve kumaşa renk verme işlemidir. Kumaş üzerindeki renkli şekiller genellikle baskıdır. Kumaş ve ipliğe gerekli renklerin verilmesi için bu proses kullanılır. Boyama işlemi birçok yolla ve

yeni boyalar, yardımcı kimyasallar eklenerek yapılır. Boyama genelde sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Bu proseste kullanılan ve ürüne karışmamış boyanın oranı %40 seviyelerinde olacak kadar yüksek olabilir. Fakat bu oran proseste gerçekleştirilecek denemeler ve dikkatli uygulamalar ile %5 seviyelerine çekilebilir. Böylece hem maliyetten tasarruf sağlanır hem de çevresel kirleticisi etkisi azaltılabilir (Anonim, 2002).

2.2.6. Apreleme

Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi apreleme olarak adlandırılır. Apreleme işlemi ile görünüş, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzsüzlük ve parlaklık gibi özelliklerin daha iyi olması sağlanır. Kullanılan maddeler; nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar içerir. Bu kimyasalların kullanımı ile aşınma kalitesi düzelir, su geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır (Kırdar, 1995; EPA, 1997; EPA, 2000).

2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması ve Çevresel Kirleticiler Açısından Değerlendirilmesi

2.3.1. Yünlü Tekstil Endüstrisi

Yünlü kumaş üretiminde hammadde koyun yünüdür. Koyun yününe çoğunlukla viskoz ipeği veya sentetik lif katılarak karışım iplikler hazırlanır (Şengül, 1991). Endüstride kullanılan yünün özelliği, hayvanın cinsi, yaşı, sıhhati ve yaşadığı yerin iklim şartlarına göre değişir. Hayvan üzerindeki yün, incelik-kalınlık, uzunluk-kısalık, elastikiyet ve mukavemet açısından farklılık gösterir. Hayvanlardan gelen ham yün, ter ile oluşan ifrazat, toz, kum gibi maddeler içerebileceğinden üretime katılmadan önce temizlenmesi gerekir. Bu temizleme, soda ve sabunlu su ile yıkanarak yapılır. Yıkanan her 100 kg ham yünden elde edilen temiz yün miktarına tekstil endüstrisinde randıman olarak adlandırılır.

Yün öncelikle kırpılır sonra temizlenir. Temizleme işleminde önce yün sıcak suya bırakılır ve yabancı maddelerin yünden uzaklaşması sağlanır. Sonra yün, sabun ve soda çözeltisinde yıkanır ve sıkılarak suyu uzaklaştırılır. Bu aşamadan sonra yün makinelerle parçalanır, taranır, eğrilir, dokunur ve boyanır. Boyamadan sonra yün deterjan ve su banyolarında yıkanarak artık boyası uzaklaştırılır. Yün prosesi sırasında bir ara bitkisel maddelerin karbonizasyonu için yün, zayıf sülfürik asit çözeltisine batırılıp kuruyuncaya kadar sıkıştırılır. Kullanılmış sülfürik asidin zamanla dışarı atılması bu aşamada çıkan tek atıktır (Vardar ve Şar, 1998).

Bu aşamadan sonra dinkleme diye tabir edilen, yün liflerinin keçeleşme özelliğinden faydalanılarak kumaşın görünüm ve tutumunun değiştirilmesidir. Dinkleme sonucunda kumaşlar yalnız az veya çok keçeleşmiş bir yüzey yapısı kazanmakla kalmazlar, aynı zamanda dokuma tekniğiyle elde edilmesi imkansız derecede sıkılaşırlar. Bunun sonucu olarak da kumaşın bütün dayanımlarında bir arıtma olduğu gibi rüzgar ve diğer dış etkenlere karşı koruma ve dolayısıyla sıcak tutma özelliği de artar.

Kirli yün liflerinde kendi ağırlıklarının %5-40'ı kadar bitkisel artıklar bulunmaktadır. Pıtrak, diken, ot, yaprak ve yem artıklarından oluşan bu bitkisel kaynaklı maddeleri uzaklaştırmak için bir kimyasal işlem olan karbonizasyon uygulanır. Karbonizasyon işlemi, yıkanmış yüne (yapağıya) veya yünlü kumaşlara uygulanır.

Yün boyama işleminde çok çeşitli boyarmadde türleri kullanılabilir ancak en fazla kullanma sahası bulan boyarmaddeler; metal kompleks boyarmaddeleri, asit boyarmaddeleri ve reaktif boyarmaddeleridir. Boyama genellikle asidik ortamda yapılır. Boyama atıkları boya ve tuz içerirler. Boyama genellikle açık elyaf ve ipliğe uygulanır. Yüne son olarak kuru ve yaş bitirme işlemleri uygulanır. Bunlarda presleme, şardonlama, keçeleşmezlik, krablama ve dekatür işlemleridir. Bunlara ek olarak antibakteriyel özellik kazandıran, parlaklık arttırıcı, çürüme ve küflenme ile güveden korumak için kullanılan bitirme işlemleri de uygulanır.

2.3.2. Pamuklu Tekstil Endüstrisi

Pamuk uzun sürelerden beri kullanılan eski ve önemli bir elyaf türüdür. Pamuklu tekstil ürünleri ülkemiz ekonomisinde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu önem hammadde olan pamuğun ülkemizde bolca yetiştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Pamuk elyafı tek hücreden oluşmuş olup, tam kurumuş pamuğun %90'ını saf selüloz oluştururken, %9'unu petkin, yağ ve tabi renk maddeleri ile albüminli maddeler oluştururken %1'lik kısmını da kül veren Ca, Mg, K bileşikleri kapsar. Pamuk elyafının uzunluğu 20-45 cm arasında değişirken, kalınlığı ise 10-15 mikron arasında değişir. Elyafın her bir santimetresinde 6-160 arası kıvrım bulunabilmektedir. Pamuk elyafının rengi açık kreme kaçan beyaz olabileceği gibi esmer sarı renge kadar artan tonlarda olabilir (Vardar ve Şar, 1998).

Pamuk lifleri çırçır makinelerinde liflerinden ayrıldıktan sonra balyalar halinde iplik fabrikalarına gönderilir. Burada iplik haline getirildikten sonra dokuma ve örme işlemlerine yollanır. Her pamuklu kumaş, dokuma veya örme işlemlerinden sonra tüketiciye sunulmadan önce, terbiye işleminden geçer. Bu işlemlerle kumaşın kusurları düzeltilir, kullanışlı hale getirilir, boyama ve baskı işlemleri ile renklendirme yapılır ve aprelenir.

Pamuklu tekstil üretiminde önemli işlemlerin bir diğeri de ağartma işlemidir. Pamuk kendisine sarımtırak-kahverengi bir renk veren doğal boyarmaddeleri içerir. Ağartmanın amacı bu boyarmaddeleri bozuşturup, parçalayarak liflerin temiz beyaz bir görünüme sahip olmasını sağlamaktır. Ağartma sırasında, kumaşta bulunan yaprak, kapsül ve çekirdek kabuğu artıkları gibi pisliklerde uzaklaştırılmış olur. Hidrojen peroksit (H_2O_2), tekstil için en yaygın olarak kullanılan ağartma maddesidir ve tüm liflerin %85'inden fazlası onunla ağartılır. İşlem sonucunda oluşan kirlilik yükleri düşüktür.

Pamuklu tekstil ürünlerine uygulanan bitirme işlemleri kimyasal ve mekanik bitirme işlemleri olarak çok çeşitlilik gösterir. Bunlar arasında; tutum apresi (sertlik, uyuşmazlık kazandıran vb.), su itici (hidrofob) karakter kazandıran bitirme işlemleri, buruşmazlık bitirme işlemleri, çekmezlik bitirme işlemleri ve şardonlama sayılabilir.

2.3.3. Sentetik Tekstil Endüstrisi

Sentetik tekstil endüstrisinin ham maddesi, çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda üretilmiş olan sentetik liflerdir. Tekstil sektöründe kullanılan sentetik lifler genel olarak ikiye ayrılırlar;

1. Selülozik Elyaf lar: Rayon, selüloz, asetat
2. Selülozik Olmayan Elyaf lar: Naylon, polyester, akrilikler.

Başlangıç maddesi olarak selüloz içeren odun ve bitkiler kullanılır. Üretim yöntemlerinde selülozun değişik çözücülerle çözünmesi ve kullanılan kimyasal yöntem farklılıkları vardır. Bu tekstil dalı tek bir endüstri halinde olmayıp her sentetik elyafını ayrı ayrı üreten farklı sanayiler halindedir. Örneğin; bir sentetik tekstil fabrikasında rayon üretimi yapılırken, başka bir fabrikada naylon, polyester veya akrilikler üretilebilmektedir.

Selülozik ve organik polimerlerin elyaf ları pamuk ve yün lü lerle karıştırılarak ve ayrı ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apreleme işlemlerinden geçerler. Boyamada asit bazlı dispers, naftal gibi boyalar kullanılır. İpek iplik üretimi aşamalarında , iplik çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri vardır. Bütün sentetik tekstil endüstrilerinin üretim prosesleri hemen hemen aynıdır. Farklılıklar genelde iplik üretimi aşamalarında görülmektedir.

2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Arıtma Çamurlarının Kaynak, Miktar ve Özellikleri

Tekstil endüstrisinde atıksular ve arıtma çamurları miktar ve bileşim yönünden çok değişkendirler. Bu atıksulardaki kirleticilerin birinci kaynağı liflerde mevcut olan doğal safsızlıklardır. İkinci kaynak ise proseslerde kullanılan kimyasal maddelerdir (Kestioğlu, 1992). Tekstil endüstrisinde alt kategorizasyon; aynı kategoride olmakla birlikte üretim farklılıkları olan veya aynı ürünü farklı proses ve yöntemlerle üreten tesislerin atıksularında oluşacak değişiklikleri ortaya koyarak, atıksuların karakterizasyonunun, tesis içi kontrolün, arıtımın ve standartların geliştirilebilmesi amacıyla yapılır (Gezergen, 1998).

Alt kategorizasyon yapılırken sadece atıksu kalitesi benzerliği, grupta için yeterli olmamaktadır. Tekstil endüstrisindeki alt kategorizasyonlar üretim işlemlerine, ürünlere, hammaddelere, su kullanımına ve atıksu karakteristiklerindeki benzerliklere dayanılarak yapılmaktadır (Germirli ve ark., 1990).

Tekstil endüstrilerine ait bilgilerle alt kategorizasyonun oluşturulmasında kullanılan metotların başında işlenen elyafın cinsine (yün, pamuk, sentetik elyaf) göre sınıflandırma gelmektedir. SKKY'ne göre tekstil sanayi atıksuları yedi alt kategoriye ayrılmaktadır.

1. Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye
2. Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
3. Pamuklu Tekstil ve Benzerleri
4. Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri
5. Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
6. Halı Terbiyesi ve Benzerleri
7. Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atıksu özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınarak, EPA'ya ait tekstil endüstrisi alt kategorileri aşağıda verilmiştir (Göknil ve ark.,1984).

1. Yapağı Yıkama
2. Yünlü Kumaş Son İşlemleri
3. Az Su Kullanılan İşlemler
4. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri
5. Örgü Kumaş Son İşlemleri
6. Halı Üretimi Son İşlemleri
7. Stok ve Elyaf, Boyama ve Son İşlemler
8. Dokusuz Yüzeyli Kumaş Son İşlemleri
9. Keçeleştirilmiş Son İşlemler
10. Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi

3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir gaz veya sıvıdaki çözünebilir maddelerin birikimi ya da bir yüzey veya arakesit üzerinde madde birikimi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır (Berkem ve Baykut, 1984). Bu ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilmektedir. İşlem sırasında yüzeyde tutulan maddeye “adsorplanan veya adsorbant”, yüzeyinde tutulma olan maddeye de “adsorban veya adsorbant” denir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” denmektedir.

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan madde adsorbanın yüzeyinde birikmektedir. Çözünen madde veya gaz molekülleri adsorbanın içine doğru yayıldığında olay “adsorpsiyon” olarak tanımlanmaktadır. Kütle aktarımının ters yönde olması yani katı fazdan sıvı veya gaz fazına doğru gerçekleşmesi durumunda, olay “desorpsiyon” adını almaktadır (Voyutsky, 1978).

3.2. Adsorpsiyon Mekanizması

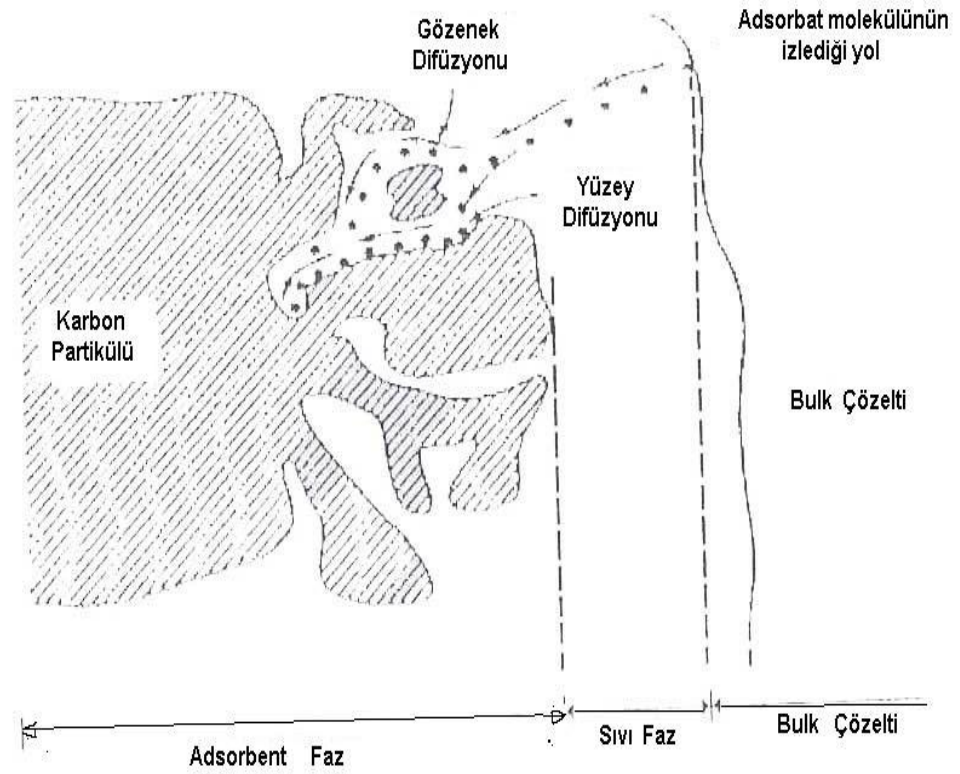
Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak olan maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözültiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki konsantrasyonları arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

Atıksu ve eluat işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbant ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suda içinde bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller adsorbant-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve

adsorbant yüzeyi ıslanır. Kirletici bileşiklerin sulu çözeltilerden katı adsorbantlar tarafından adsorpsiyon hızı arıtım proses verimi açısından önemli bir faktördür.

Kirleticileri maddelerin, çözeltiden granül aktif karbon gibi gözenekli adsorbantlar tarafından adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözeltiden adsorbant partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbant yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir. Eğer adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbant-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olunur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbantın gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmamaktadır.

Adsorbantın bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi-adsorpsiyon arasındaki ilişki önemini ortaya koyar. Yüzey reaksiyonları faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır. (Şekil 3.1.) Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur, bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda parçacıklar bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır (Koby, 2001).



Şekil 3.1. Adsorbant İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu (Kobyay, 2001).

3.3. Adsorpsiyon Türleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde, çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilecektir. Bunun karşısı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir.

Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta doğru elektriksel çekimi, Van der Walls çekimi ve kimyasal yapısıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur.

3.3.1. Değişim Adsorpsiyonu

Adsorpsiyonun birinci tipi iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi bir maddenin iyonlarının

yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbant için iyonun yükü, değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir.

3.3.2. Fiziksel Adsorbsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadropol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla oluşan fiziksel adsorpsiyon, Van der Walls veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Walls Adsorpsiyonu” da denmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbant yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi -40 kJ/mol ’den küçüktür.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyonun denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir (Voyutsky, 1978).

3.3.3. Kimyasal Adsorbsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyondur (Berkem ve Baykut, 1984).

Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun

gerçekleştirdiği yaklaşık 200⁰C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Ardalı ve Büyükgüngör, 1990).

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, Sıvılar, Çözülmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözülmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey – reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

3.3.4. Biyolojik Adsorbsiyon

Biyolojik adsorpsiyon son yıllarda kullanılmaya başlayan bir terimdir. Yapılan araştırmalara göre, kirleticiler sulu ortamda mikroorganizmalar

tarafından doğrudan adsorplanabilmekte ve bu özellik mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız gerçekleşmektedir.

3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; karıştırma hızı, adsorbantın özellikleri, adsorbsiyon ortamının pH'ı ve sıcaklıktır (Koby, 2001; Weber, 1972).

3.4.1. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma miktarına bağlı olarak film difüzyonu veya partikül difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında taneciğin etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyonu hızı sınırlayıcı etkindir. Yeterli karışım sağlandığında, film difüzyon hızı, hızı sınırlayıcı etmen olan partikül difüzyon noktasına doğru artar. Genelde partikül difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür (Weber, 1972).

3.4.2. Adsorbantın Özellikleri

Partikül boyutu ve yüzey alanı kullanım açısından bir adsorbantın en önemli özelliğidir. Partikülün büyüklüğü azaldıkça adsorpsiyon hızı artar. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbantın dozajı ile lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj, çökelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişiklikler meydana getirmektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci değişkeni belirtmektedir. Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilen kısmıdır. Bu nedenle belirli bir ağırlıktaki katı adsorbantın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz gözenekli hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbantı birim yüzey ağırlığı ile yani çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbantın yüzey alanını belirlemek zor olduğundan adsorbantın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ölçü olarak alınır. Sonuç olarak

adsorbantın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan madde miktarı da artar (Weber, 1972).

3.4.3. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyonu önemli ölçüde etkiler. Bu durum hidrojen iyonlarının adsorbant tarafından adsorplanmasından ve kısmen de pH'ın iyonizasyonu artırmasından kaynaklanmaktadır. Böylece birçok bileşiğin adsorpsiyonunu etkiler. Örneğin organik asitler düşük pH'larda daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorbe olma özelliği gösterirler (Koby, 2001).

3.4.4. Adsorbsiyon Sıcaklığı

Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize eder. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar oldukları için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır (Koby, 2001).

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon, sadece basınçla bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla değişimini veren eğrilere "Adsorpsiyon İzotermi" denir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi izotermiyle anlaşılır. Adsorpsiyon izotermi adsorplanacak maddenin adsorbente eğilimini göstermek için gereklidir. İzoterm, sabit sıcaklık ve basınçta birim adsorbent kütlesindeki denge adsorplanan madde konsantrasyonunun karakteristik eğrisidir (Yörükoğulları, 1997)

3.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan Langmuir izoterm denklemi gaz – katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında kullanılmaktadır. Eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir.

Bu izotermde,

1. Adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu,
2. Adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği,
3. Adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır. Langmuir izotermine gösterimi Şekil 3.2.'de gösterilmektedir.

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.1.)$$

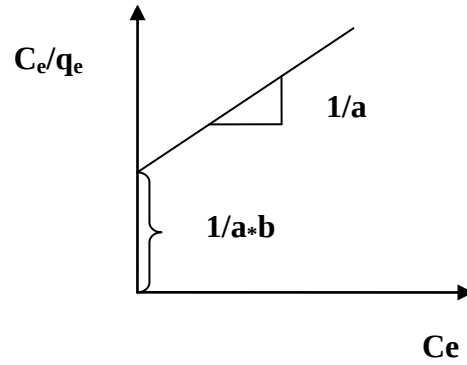
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{a} C_e \quad (3.2.)$$

Burada;

a ve b : Langmuir izoterm sabiti

C_e : Denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu(mg/l)

q_e : Denge durumunda katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g)'nu göstermektedir.



Şekil 3.2. Langmuir İzotermine Grafiksel Görünümü

(Revised by Tchobanoglous G, Burton F.L., Stensel H.D., Metcalf&Eddy Inc.)

3.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere H.Freundlich tarafından 1906'da önerilen Freundlich izotermi genellikle

sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır.

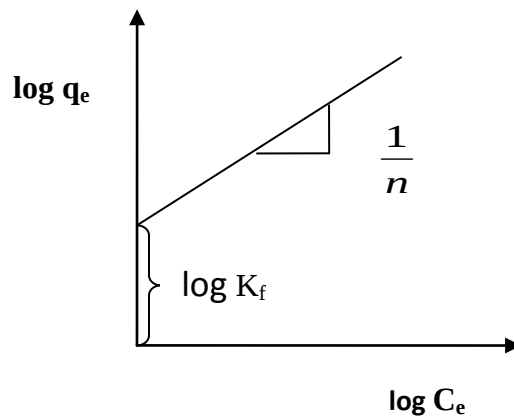
Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve eşitlik (3.3.) ile verilen denklemle ifade edilmektedir. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü Şekil 3.3.'de gösterilmektedir.

$$q=K_f C_e^{1/n} \quad (3.3.)$$

Bu eşitlikte; K_f ve n sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir. K_f adsorpsiyon kapasitesinin, $1/n$ ise adsorpsiyon şiddetinin ölçüsüdür (Weber, 1972). Freundlich modelinin logaritmik şekli doğrusal olup, eşitlik (3.3.) ile ifade edilmektedir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.4.)$$

Langmuir ve Freundlich izotermi matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin her iki izoterme de uygunluk gösterdiği bilinmektedir (Aksu ve Tezer, 2000).



Şekil 3.3. Freundlich İzoterminin Grafiksel Görünümü

3.5.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(a_T C_e) \quad (3.5.)$$

eşitliği lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT)/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (3.6.)$$

Bu eşitlikte

R: gaz sabiti(J/molK),

T: sıcaklık(K)

a_T :Toth sabiti (dm^3/g)

Deneyssel adsorpsiyon verileri yukarıdaki eşitliğe göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile q_e , $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

4. ZEOLİTLER

4.1. Zeolitın Tanımı, Tarihçesi ve Oluşumu

Doğal zeolit minerali, ilk defa 1756 yılında İsveç'li mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronsted'in Lappmark bölgesindeki bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla tanımlanmıştır. Bu yeni minerale, ısıtıldığı zaman yapısında bulunan suyun köpürerek küçük parçalara ayrılmasından dolayı, eski Yunancada kaynayan taş anlamına gelen zeolit adı verilmiştir (Hanson, 1995).

Yalnız volkanik kayaların boşluklarında yer alan zeolitlere iki asır boyunca aksesuar mineralleri gözüyle bakılmış ve 1930 yılına kadar kristal yapısının ortaya konulması ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Yirminci yüzyılın başlarında kristal yapılarının ve bazı kimyasal özelliklerinin belirlenmesiyle, zeolitlerin adsorbant ve iyon değiştirici olarak kullanımına geçilmiştir. Yapılan bu çalışmalar neticesinde, suyu uçurulmuş zeolitlerin, kanal çaplarından küçük boyutlu molekülleri absorplayabildikleri tespit edilmiş ve bu özelliği nedeniyle zeolitlere, J.W. Mc Bain 1932 tarafından moleküler elek adı verilmiştir.

1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorplama iyon değiştirme özelliklerine ilişkin yayınlar başlıca iki kaynaktan oluşmuştur. Bu kaynaklar, İngiltere'de Barrer'in ve Japonya'da Sameshima'nın laboratuvar çalışmaları sonuçlarıdır. Çoğunlukla şabazit ve mordenit türü zeolitler üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin, seçimli yüzey soğurma ve gaz ayrımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanı ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir (Çetinel, 1993).

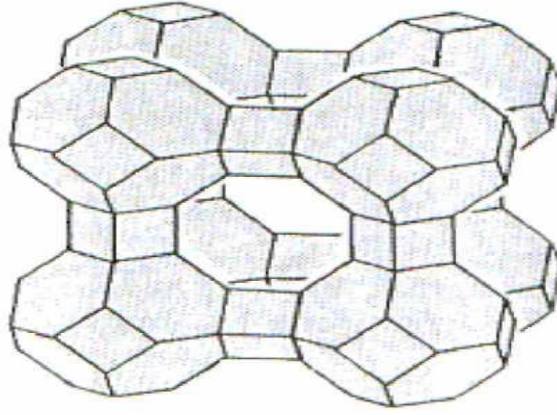
Zeolit mineralleri, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. 1950 yılından önce, çoğu zeolit oluşumlarının volkanik kayaların, özelliklerin bazatların, boşluklarında olduğu biliniyordu. Son yıllarda ise zeolitlerin, düşük dereceli metamorfik ve üçüncü zaman tortul kayaların önemli mineralleri olduğu anlaşılmıştır. Tortul kayalar içersindeki

zeolitler çok ince kristalli olduklarında, tortul kayaçları diğer minareler den ayırt edilmezler ve kayaç görünümünde önemli bir değişiklik oluşturmazlar. Bu nedenle zeolitce zengin kayaç görünümleri ile tanımlanamazlar. Ancak son yıllarda X-ışınları difraksiyonu ile tortul kayaçları oluşturan ince kristalli minerallerin tanımlanması kolaylaştığı için sayısız zeolit yataklarının bulunması mümkün olmuştur (Sarız ve Nuhoğlu, 1992).

Zeolitler, değişik ortamlarda, diğer bütün silikat mineralleri gibi değişik şartlarda tortul kayaçları oluşturabilirler. Tortul zeolit kayaçlarını oluşturan belli başlı zeolit mineralleri; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, hölandit, mordenit ve flipsittir. Bu minerallerden tortul kayaçlar içinde en çok bulunanlar analsim ve klinoptilolittir. Tortul kayaçlardaki zeolitlerin çoğu, tortulların gömülmesinden sonra alüminasilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların çoğu, zeolitlerin oluşmasına en uygun alüminasilikatlardır. Bunun dışında kil mineralleri feldspatlar, feldspatlar ve Al-Si jelleri uygun şartlarda zeolitlere dönüşebilirler.

4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri

Her hangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijen iyonundan çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de tetrahedra oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu (+4), alüminyum iyonu (+3) ve oksijen iyonu (-2) değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak (-4) değerliliğini karşılar böylece her oksijen iyonunun (-1) değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Silisyum iyonunun yerine alüminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir (+1) yüküne ihtiyaç vardır bu (+1) yükü Na^+ , K^+ , Ca^{+2} gibi değişebilir katyonlarca sağlanır. Dörtyüzlülerin bu şekilde birleşmesiyle bir zincir oluşur. Bu zincirler birbirine aradaki Na^+ , K^+ , Ca^{+2} iyonlarıyla bağlanarak, ortası kanal gibi açık olan, bal peteği görünümlü üç boyutlu bir kristal yapı oluşturur. Şekil 4.1.'de zeolit yapı verilmektedir.



Şekil 4.1. Zeolitin Yapısı (Orhun, 1997)

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişim olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Susuzlaştırma adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Zeolit 100-350°C aralığında birkaç saat ısıtıldığında kanallardan geçebilecek büyüklükteki su, amonyak, civa buharı vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur.

4.2.1. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri

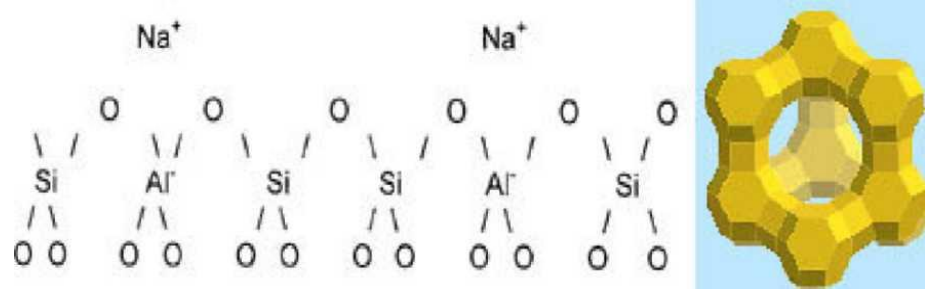
Zeolitik tüfler düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı, sağlam yapıdadırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleriyle yapı taşı olarak kullanılırlar. Zeolitlerin boşluk boyutları ve kanal bağlantıları gibi kristal yapı geometrileri, önemli fiziksel özelliklerini oluşturur. Genelde renksiz kristal tuzları halindedirler. Ortalama gözenek çapları 2-8 Å° arasındadır. İyonik iletkenliğe sahiptirler.

Zeolitlerin yoğunlukları, yapılarında bulunan katyona göre farklılık göstermektedir ve genellikle 1,9-2,3 g/cm³ arasında değişmektedir. Adsorbant olarak kullanılan zeolitlerin yüzey seçiciliği Si/Al oranına dayanmaktadır.

Alüminyum ağırlıklı zeolitler tercihen kuvvetli polar molekülleri adsorplamaktadır. Yapıda silisyum içeriğinin artması ise hidrofobik karakterin öne çıkmasına neden olmaktadır. Hidrofilik davranıştan hidrofobik davranışa geçiş de Si/Al oranına dayanmakta olup, bu oran bu geçiş için 2° civarındadır.

4.2.2. Zeolitlerin Kimyasal Özellikleri

Zeolitler kimyasal yapı olarak piramit şeklinde alüminyum ve silisyum bağ ile ya da tekdüze delikli bir sünger malzemesine benzeyen açık kanalların oluşturduğu bir ağ içerisinde bağlanmış dörtyüzlü moleküllerden oluşur. Bu moleküllerin üç boyutlu kafes sistemi bütün köşelerde güçlü olarak bağlanmış SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerini içerir (Şekil 4.2.). Bu dörtyüzlülerin açık boşluk ve kanal sistemleri değişebilir katyonlarla dengelenen negatif yüklere sahiptirler.



Şekil 4.2. SiO_4 veya AlO_4 Dörtyüzlülerinin Kimyasal Formülleri ve Zeolit Yapısında Temel Yapı Birimi (Kocakuşak ve ark., 2001)

4.3. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir yere sahiptirler. Yapılarındaki adsorplanmış suyun yapıdan kolayca uzaklaştırılması sonucu aktif hale gelen silika jel, aktif karbon ve zeolitler günümüzde en çok kullanılan ticari adsorbantlardır. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda

bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkanının olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğın kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur.

4.3.1. Adsorpsiyon Uygulamaları

Zeolitlerin adsorbant olarak tercih edilmesinde etken özelliklerden biri, düşük kısmi basınçlarda bile bazı sıvı ve gazlar için gösterdiği yüksek adsorplama kapasiteleridir. Zeolitlerin adsorbant olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir:

1. Arıtma
2. Ayırma

Arıtma gaz ya da sıvı bir materyalin içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Arıtma işlemi zeolitın polar ya da polarize olabilen moleküllere karşı gösterdiği yüksek kapasite ve seçicilik özelliğı ilkesine dayanmaktadır. Genelde materyalin içinde bulunan safsızlığın oranı % 3 veya daha azdır.

4.3.2. İyon Değıştirme Uygulamaları

Zeolit grubu mineraller bilinen en iyi doğal iyon değıştiricilerden biridir. Zeolitlerde dörtyüzlülerden oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan sodyum, kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi katyonlar; değışebilir katyonlar olarak adlandırılırlar. Bu değışebilir katyonlar herhangi bir iyonun derişik bir çözeltisiyle temas ettirildiklerinde yapıdan uzaklaştırılabilir ya da değıştirilebilirler Bu nedenle, zeolitler etkili doğal iyon değıştirici olarak bilinirler (Çalış, 2003).

İyon değışimini ifade etmek için kullanılan önemli bir gösterge iyon değışim kapasitesidir. İyon değışim kapasitesi; gerçekte zeolitteki bütün katyonların teorik olarak eşit miktarda değışimi anlamına gelir. Ancak zeolitler polikatyonik formlarında ve katyonik bölgelerinin homojenizasyonunda farklılık gösterirler. Örneğın bir zeolitın pratikte monokatyonik formunu tam olarak elde etmek mümkün değildir. Bu yüzden iyon değışim kapasitesi yalnızca belirli koşullarda gerçekleşen bir değışimin derecesini ifade eder.

Zeolitlerde iyon değişim kapasitesi meq/gr birimi ile verilir. Bu değer zeolitlerde 3-4 meq/gr'a kadar varabilmektedir.

4.3.3. Katalizör Uygulamaları

Zeolitler 1960'lı yıllardan beri dünyanın birçok ülkesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin Rusya, Amerika ve Kanada'da zeolit katalizleri yağ rafinerilerinde ayırma ve izomerizasyonda kullanılmaktadır. Zeolitlerin kataliz olarak kullanılabilmeleri onların moleküler elek olma ve yüksek asidik özellikleri ile ilişkilidir. Diğer bir deyişle zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler. Zeolit mineralleri alkanların parçalanması ve izomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların alkinlenmesi gibi karbonyum iyonunun oluştugu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Katalitik etkinlik gösteren merkezler çoğunlukla yapıdaki katyonların bulunduğu yerler olarak gösterilebilir (Tsitsishvili ve ark., 1992).

4.4. Dünyada ve Türkiye'de Zeolit

4.4.1. Dünyada Durum

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'li yıllardan sonra tespit edilmeye başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görölmüştür. Yeryüzünde, sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, eriyonit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır (Sabah, 1997).

Zeolitlerin ekonomik kullanımı dünyada hızla artmaktadır. 1983 yılında 250.000 ton olan zeolit üretimi 1990 yılında 800.000 ton'a ulaşmıştır. Bunun yanı sıra, Eski Rusya'nın da 1.000.000 ton'dan fazla, Çernobil Nükleer Reaktörü'nün yarattığı radyoaktif atıkların temizlenmesi için tüketilen, zeolit üretiminin olduğu sanılmaktadır (Çetinel, 1993).

Dünya tâbi zeolit üreticilerinin başında (Eski Rusya hariç) üretimin %60'ına sahip olan Küba gelmektedir. Diğer önemli üreticiler; Japonya, ABD, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Küba'da toplam 20 maden

yatağına 700 milyon ton doğal zeolit olduğu tahmin edilmekte olup %45'i'nden fazlası klinoptilolit olmak üzere mordenit, analsim, ve hölandit rezervleri vardır. Bunların, iyon değiştirme kapasitesi ortalama 40 meq/g olup sodyum içeriği düşük kalsiyum içeriği yüksektir. Küba'da üretilen zeolit yarıdan fazlası puzzolanik  imento üretiminde, diğer yarısı ise küçükbaş hayvan yemi, atık su arıtımı, gazları saflaştırılması işlemelerinde kullanılmaktadır.

ABD'de 1990 yılında 15.500 ton olan zeolit üretiminin çoğu katkı maddesi olarak su kültürlerinde ve tarımda kullanılmıştır. 1994 yılında 52.800 ton zeolit üretilmiş ve bunun yaklaşık 35.000 ile 40.000 ton'u iç piyasada tüketilmiştir. Birkaç yıl içerisinde bu oranın daha da artacağı tahmin edilmektedir (Hanson, 1995).

Güney Afrika'da Natal eyaletinin Hluhlawla yöresinde yer alan yataktaki klinoptilonit ve mordenit oluşumlarına rastlanılmıştır. Klinoptilolit içeriği %80-90, mordenit içeriği %75-80 olan yatağın işletilebilir rezervi 1.000.000 tondan fazladır.

Japonya'da doğal zeolit üreten 14 şirket vardır. 1960'lı yılların ortalarından beri yıllık üretim yaklaşık 100.000 ton civarında olan Japonya, dünyanın önde gelen zeolit  reticilerindendir. Üretilen bu mineral, çok yüksek bir beyazlığa sahip olması nedeniyle geleneksel k ğıt dolgu maddesi kaolitinin yerine bu sektörde kullanılmakta ve bunun yanında hayvan besiciliği, atıksu arıtımı ve ziraat sektöründe oldukça önemli miktarda tüketilmektedir.

Macaristan'da yılda 40.000-50.000 ton doğal zeolit üretilmekte ve bunun 3/4 '  hayvan yemi malzemesi olarak, kalanı ise; su f ltrasyonu,   p arıtımı ve endüstriyel atıkların temizlenmesinde kullanılmaktadır. Bu ülkedeki zeolit yataklarının, zeolit içeriği % 50'nin üzerindedir. Zempl n dağlarındaki sedimanter kayaçlar, klinoptilolit ve mordenitce zengindir ( etinel, 1993).

Bulgaristan'da Bentonite JsC şirketi bentonit ve perlitin yanında East Rhodopes dağlarından yılda 45.000 ton klinoptilonit üretmektedir. Üretim büyük bir kısmı ziraat sektöründe, hayvan besi yemi olarak, toprak iyileştirme işlemlerinde ve su artımı gibi alanlarda kullanılmaktadır (Hanson, 1995).

 talya'da zeolit, genellikle ebatlaştırılmış taş olarak işletilmektedir.  talya'nın Campi Flegrei yöresinde filipsit, Campanian yöresinde ise şabazit

bakımından zengin tüpler yer almaktadır. Campi Flegrei yöresindeki tüplerin filipsit içeriği % 50'den fazla olup iyon değiştirme uygulamalarında, Campanian yöresindeki şabazit yatakları ise adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilir niteliktedir. (Çetinel, 1993).

4.4.2. Türkiye’de Durum

Türkiye zeolit oluşumları, Üst Kretase, Eosen ve Miyosen yaşlı volkanik ve volkano sedimanter kayalarda bulunmaktadır (Yalçın, 1997). Türkiye'nin birçok yerinde gözlenen bu tür zeolit oluşumları klinoptilolit ve/veya analsim ile temsil edilmektedir. Türkiye' de en önemli zeolit oluşumları ise Batı Anadolu' da borat içeren Neojen gölsel basenlerinde ve çevresinde gelişmiştir (Gündoğdu ve Ark., 1996).

Zeolit minerallerinin değişik türleri vardır. Bazıları eriyonit ve mordenit gibi lifsi, çubuksu ve iğnemsî yapılıdır ve akciğer zarında kanser yapıcı mezotelyome hastalığına neden olurlar. Orta Anadolu ve Ege bölgelerinde bu tür zeolit oluşumlarına rastlanmıştır. Ülkemizin doğal zeolit yatakları mineral türleri ile birlikte Çizelge 4.1.'de verilmektedir (DPT, 2002).

4.4.3. Klinoptilolit

Doğada en yaygın bulunan zeolit minerallerinden biri olan klinoptilolit kapalı, açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camsı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Bu tip sistemlerde klinoptilolitin yanı sıra alkali feldsparlar, kil mineralleri, camsı malzeme ve analsimde oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camsı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Derinliğin artması ile tuzluluk artacağından farklı minerallerde oluşabilmektedir. Bu tip sistemlerin kesitlerinde derinliğin artmasıyla sırasıyla camsı malzeme montmorillonit, klinoptilolit, riyolitik volkanik camların yüksek basınç altına dönüşmesi sonucunda oluşmaktadır.

Çizelge 4.1. Yörelere Göre Türkiye’de Zeolit Minerali Bileşimleri (DPT, 2002)

YÖRELER	MİNERAL BİLEŞİMLER
Sandıklı, Afyon	Holandit, Mikrolin, Kuvarts, Klinoptilolit, Kalsit
Yağmurlu, Manisa	Holandit, Mikrolin, Şabazit, Klinoptilolit, Eriyonit, Mordenit
Urla, İzmir	Şabazit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Gördes, Manisa	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Gediz, Kütahya	Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya	Analsim
Emet, Kütahya	Holandit, Klinoptilolit, Filipsit
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim
Kalecik, Ankara	Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne	Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Mordenit
Karamürsel-Yalova	Wairakit, Şabazit, Klinoptilolit, Analsim
Beypazarı, Ankara	Klinoptilolit, Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim
Foça, İzmir	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Şabazit
Çeşme, İzmir	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Mikroklin

5. ARITMA ÇAMURU

5.1. Arıtma Çamuru Tanımı

Atık suların işlendiği arıtma tesislerinde, kendiliğinden çöken, sıvı veya yarı katı halde, kokulu, uygulanan arıtma işlemine bağlı olarak ağırlıkça %0,25 ile %12 katı madde içeren atıklar "ham arıtma çamuru" olarak isimlendirilmektedir. Ham çamurlar stabilize edilerek ekolojik yönden kullanıma uygun hale getirildikten sonra "işlenmiş arıtma çamuru" veya "arıtma çamuru" olarak tanımlanmaktadır (Anonymous, 1996; Bilgin ve ark., 2002).

Arıtma çamurları su ve atıksu arıtma tesislerinin işletilmesi sırasında veya sonrasında oluşan, genellikle sıvı veya yarı katı formda olup kullanılan prosese ve işletmeye bağlı olarak %0,25-12 oranında katı içeren bir yan üründür. (Filibeli, 2002; Öztürk ve ark., 2005).

Atıksu arıtma tesislerinde çamur, ızgaralar, kum/yağ tutucular, ön çökeltim tankları, kimyasal çökeltim tankları ve fazla biyolojik çamurlardan kaynaklanmaktadır (Kestioğlu, 2001).

Çamurun fiziksel parametreleri, arıtma çamuru hakkındaki işlenebilirlik bilgilerini; kimyasal parametreleri, çamurun içinde bulunan besinlerin (nutrient) ve toksik/tehlikeli maddelerin varlığını ve dolayısıyla tarım için kullanılıp kullanılamayacağını; biyolojik parametreler ise atıksu çamuru içindeki mikrobiyolojik faaliyetleri ve organik madde/patojenlerin varlığını ve böylelikle çamurun emniyetli bir şekilde kullanılıp kullanılamayacağını belirler.

5.2. Arıtma Çamuru Kaynakları ve Özellikleri

Çamur işleme, arıtma ve bertaraf sistemlerini tasarlayabilmek için arıtma sisteminde oluşan çamurun kaynağı, özellikleri ve miktarının bilinmesi gerekmektedir. Arıtma çamurlarının bazı fiziksel özellikleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir (Filibeli, 2002; Kestioğlu, 2001).

Çizelge 5.1. Arıtma Sistemlerinden Kaynaklanan Çamur ve Katı Atıkların Özellikleri (Filibeli, 2002; Kestioglu, 2001).

Katı madde veya çamur	Özellikleri	Katı madde veya çamur	Özellikleri	Katı madde veya çamur	Özellikleri
Izgara Atıkları	Izgara çubukları arasında tutulabilecek büyüklükteki bütün organik ve inorganik maddeleri kapsar. Organik madde içeriği anksu toplama sistemi türü ve mevsimlere göre değişir. Bu maddeler doğrudan doğruya sistemden uzaklaştırılarak katı atık depolama alanlarında bertaraf edilirler.	Köpük, Yağ ve Gres	Köpük, ön ve son çökeltim havuzu yüzeyinden sıyrılan yüzebilir nitelikli maddelerden oluşur. Gres, bitkisel ve mineral yağlar, hayvansal yağlar, sabun, yiyecek atıkları, meyve ve sebze atıkları, saç kağıt, paçavra, sigara izmaritleri, plastik vb. maddeler içerebilir. Köpüğün özgül ağırlığı 1.0'den küçüktür, genellikle 0.95 civarındadır. Kum/yağ tutucunun yüzeyinden alınan yağlı maddeler sıyrıcılarla alınarak özel bölgelere iletirler.	Kum Tutucu Atıkları	Yüksek hızlarda çökebilen inorganik içerikli olmakla beraber havalandırmalı kum/yağ tutucu gibi ünitelerde yağ ve gres gibi maddeler de tutulduklarından dolayı bu ünitelerin yüzeyinden sıyrılan çamurların organik madde içeriği de fazla olabilmektedir. Bu çamurlar herhangi bir işleme maruz bırakılmadan çöp depolama sahalarına gönderilerek bertaraf edilirler. Ayrıca bu ünitelerin yüzeyinden toplanan yağlı maddeler de varillerde toplanarak uygun bir şekilde bertaraf edilir.
Ön Çökeltim Çamuru	Ön çökeltim tanklarında elde edilen çamurlar 1.5 - 2 saatlik süreler içerisinde çökebilen organik ve inorganik içerikli katı maddelerdir. Bu çamurlar büyük oranda organik madde içeriğinden ve bozunmaya, kokuşmaya meyilli olduklarından dolayı bertaraf edilmeden atımları sakıncalıdır bu yüzden biyolojik arıtma çamurlarıyla birlikte bertaraf edilmeleri mümkündür. Bu çamurlar genellikle gri - kahve renkli ve kötü kokuludur. Uygun işletme koşullarında kolayca çürütülebilir. Ayrıca, ön çökeltim havuzlarının yüzeylerinde yağ ve köpük benzeri çamurların birikimi de söz konusudur.	Aktif Çamur	Aktif çamur genellikle kahverengi, flokü görünümündedir. Rengi koyuysa septik koşullar başlamış demektir. Renk açıkysa yeterince havalandırılmış olabilir. İyi kullanılmamış çamur, toprak kokusundadır. Hızla septik olma eğilimindedir ve istenmeyen kokular yayabilir. Tek başına veya ön çökeltim çamuru ile karıştırılarak çürütülebilir.	Kompostlanmuş Çamur	Rengi koyu kahve ile siyah arasındadır, fakt kompostlaştırma işlemi sırasında eski kompost ve odun talaşı kullanılmış, rengi değişebilir. İyi kompostlanmış çamurun kokusu rahatsız edici değildir, bahçe tipi toprak şartlandırıcısı olarak ticari amaçlı kullanılabilir.

Çizelge 5.1. (Devam) Arıtma Sistemlerinden Kaynaklanan Çamur ve Katı Atıkların Özellikleri (Filibeli, 2002; Kestioğlu, 2001).

Katı madde veya çamur	Özellikleri	Katı madde veya çamur	Özellikleri	Katı madde veya çamur	Özellikleri
Damlatmalık Filtre Çamuru	Damlatmalık filtre humusu, floklu yapıda, taze olduğu zaman kokusuzdur. Genellikle diğer çamurlara göre daha yavaş bozunur. Filtre humusunda kurfuklar fazla ise çabucak zararsız hale gelir. Damlatmalık filtre çamuru kolay çürür.	Aerobik Çürümüş Çamur	Aerobik olarak çürümüş çamurun rengi açık kahverenginden koyu kahveye doğru değişir ve floklu görünümündedir. Aerobik çürümüş çamurların kokusu rahatsız edici değildir, küf kokusu ile tanınır. İyi çürümüş aerobik çamur, kurutma yataklarında kolayca suyunu verir.	Atık Alüminyum Çamur	Gri - sarı renkte, kokusuzdur. Kurutma yataklarında suyunu almak zordur. Kurutma yataklarında suyunu almak zordur.
Kimyasal Çökeltilim Çamurları	Kimyasal çökeltilim tanklarında, kimyasal maddelerin ilavesiyle giderilen toksik maddelerin özelliklerine göre çamur oluşmaktadır. Metal tuzlarının kimyasal çökelmesi sonucu oluşan çamurlar, genellikle koyu renklidir. Hatta çok miktarda demir içeriyorsa yüzeyi kırmızıdır. Kireç çamurları gri - kahve rengidir. Kimyasal çamurların hissedilebilir bir kokusu olmamakla birlikte ön çökeltilim çamuru kadar kötü değildir. Bu çamur sınıksız yapıdadır, demir ve alüminyum hidratlar çamura jelatinimsi yapı verirler. Çamur tank içinde uzun süre kalırsa, ön çökeltilim çamuruna benzer şekilde fakat daha yavaş bozunmaya başlar. Önemli miktarlarda gaz çıkışı olabilir, uzun depolama süresine bağlı olarak çamur yoğunluğu artar.	Anaerobik Çürümüş Çamur	Rengi koyu kahve renktensiyaha doğrudur ve önemli miktarda gaz içerir. Tamamen çürüdüğünde rahatsız edici değildir, kokusu belirsizdir, yanık lastik ve sıcak katran kokusu hissedilir. Kum yatak üzerine ince bir tabaka halinde serildiğinde, katı maddeler geride temiz bir su bırakarak çıkan gaz ile birlikte kum yatak üzerine taşınır. Çamur kururken gaz açığa çıkar, bahçe toprağı kokusunda çok kırılğan bir yüzey oluşur.	Flotasyon Çamurları	Bu çamurlar; yağ, gres ve AKM gibi yoğunluğu suyun özgül ağırlığından küçük ve organik içeriği yüksek olan yüzücü maddelerdir. Bu çamurlar ekseriyetle çamur yoğunlaştırıcılarında yoğunlaştırıldıktan sonra varillerle toplanarak ayrı olarak bertaraf edilmesine rağmen, bazı durumlarda biyolojik arıtma çamurlarıyla birlikte bertaraf edilebilmektedir.

Atık su arıtımında genellikle üç temel arıtım aşaması mevcuttur (Filibeli 1998; Bilgin ve ark., 2002). Bu aşamalar;

- Birincil arıtım,
- İkincil arıtım,
- Üçüncül arıtım (Fiziksel-Kimyasal Arıtma)'dır.

Ön arıtma olarak da ifade edilen birincil arıtım, daha çok fiziksel müdahaleleri kapsar. Yaygın olarak kullanılan bu arıtma yönteminde inorganik karakterli katı maddeler ızgara ve kum tutucu filtrelerde toplandıktan sonra bertaraf sahasına iletilir. Çökeltim havuzu tabanında toplanan maddeler "ham ön çökeltim çamuru" olarak tanımlanır. Su içeriği çok yüksek olan bu çamurun stabilizasyonunda genellikle anaerobik çürütme yöntemi kullanılmaktadır (Bilgin ve ark., 2002; Epstein 2003).

İkincil arıtmada esas, çözünebilir organik maddelerin biyokimyasal oksidasyonu (BOİ) giderimidir. En yaygın şekilde kullanılan ikincil arıtım sistemleri, aktif çamur ve damlatmalı filtrelerdir.

Aktif çamur; süspanse bir yapı içerisine yerleştirilmiş çeşitli bakteri türlerinden ve aynı yapı içerisindeki protozoalardan oluşmaktadır. Bu sistemde son çökeltme havuzunda toplanan atık aktif çamurun sadece bir kısmı stabilize edilmek üzere sistemden uzaklaştırılmakta, diğer kısmı ise geri dönüş çamuru olarak sisteme gönderilmektedir (Bilgin ve ark., 2002).

Damlatmalı filtre sisteminde biyolojik süreçler mekanik bir filtre olarak çalışmazlar. Filtre yataklarından kopan katı partiküller son çökeltim havuzunda arıtılmış sudan ayrılır ve bu çamur filtre humusu olarak adlandırılır ancak miktarı oldukça azdır. Filtre humusu genellikle, ham ön çökeltim çamuru ile karıştırılmakta ve genellikle anaerobik olarak çürütülmektedir (Bilgin ve ark., 2002).

İkincil arıtmadan daha yüksek kalitede arıtım sağlamak üzere uygulanan ileri arıtım kademesi üçüncül arıtım veya fiziksel-kimyasal arıtım olarak adlandırılır. Üçüncül arıtım, atık suda azot ve fosfor giderimi ile dezenfeksiyon işlemlerini kapsamaktadır. Üçüncül arıtım, atık su içerisinde

bulunan azot ve fosfor elementlerini giderdiğinden dolayı tarımsal üretimde kullanım açısından uygun değildir.

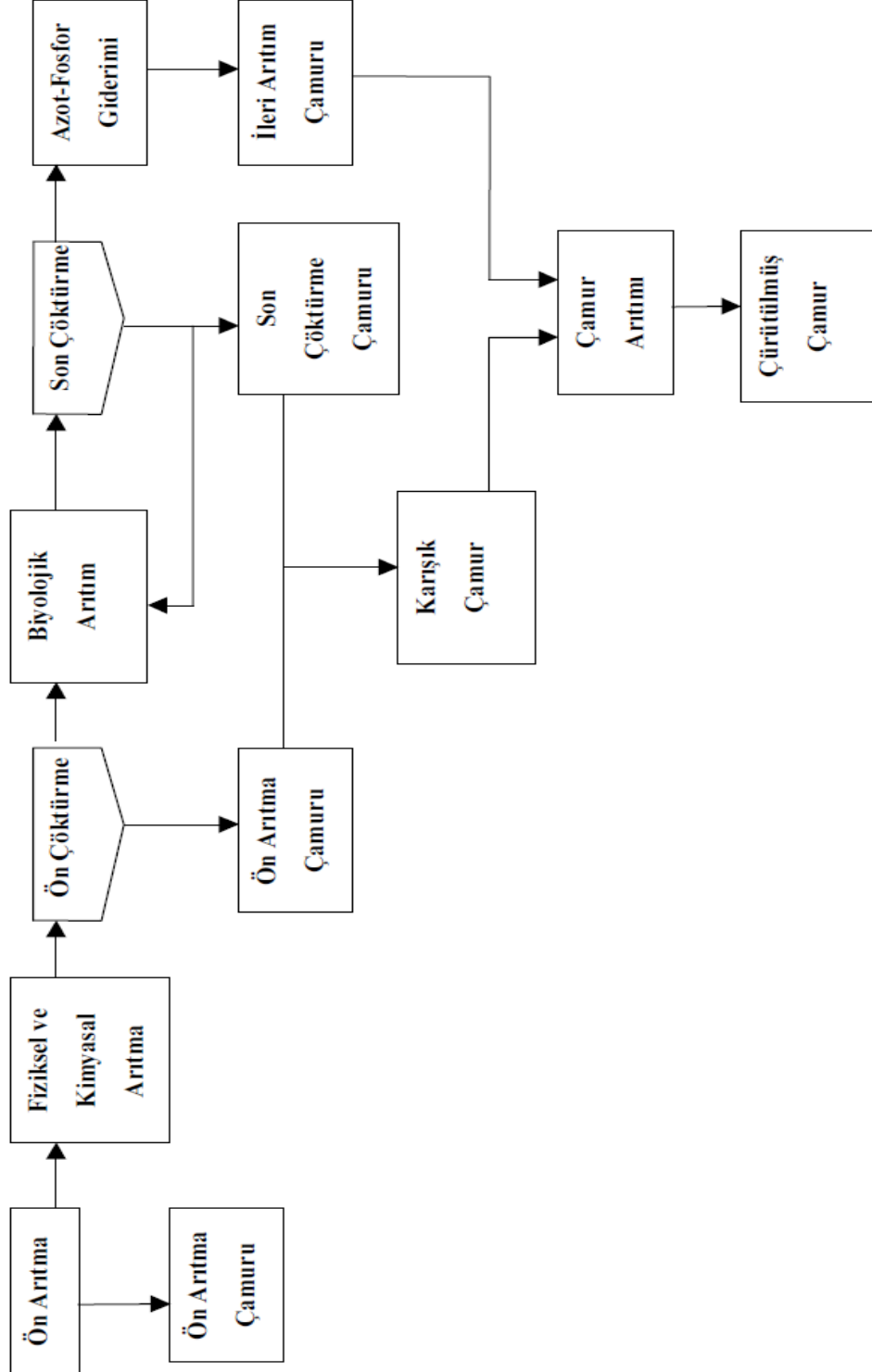
Izgaralarda, havalandırmalı kum/yağ tutucularda, ön çökeltim havuzlarında ve flotasyon havuzlarında oluşan çamurların fiziksel özellikleri Çizelge 5.2.'de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Arıtma Ünitelerinde Oluşan Çamurlar ve Özellikleri (Kestioğlu, 2001).

Parametre	Izgara Çamurları	Kum Tutucu Çamurları	Yağ Tutucu Çamurları	Ön Çökeltim Çamurları	Flotasyon Çamurları
Su Muhtevası (%)	95	95	97	98-99	97-98
Katı Madde Miktarı (%)	5	5	3	1-2	2-3
Yoğunluk (kg/m ³)	2100	1200	700	1010-1020	700-950

Çamur oluşum prosesleri Çizelge 5.3.'de verilmektedir.

Çizelge 5.3. Çamur Oluşum Prosesleri



5.3. Arıtma Çamuru İşleme ve Bertaraf Özellikleri

Atıksu arıtma prosesinin çeşitli noktalarından çıkan çamurların, tesisten alınması ve uygun tekniklerle zararsız hale getirilerek uzaklaştırılması şarttır.

Bu teknikler şu şekilde sıralanabilir;

- Birincil işlemler
- Yoğunlaştırıcı
- Stabilizasyon
- Şartlandırma
- Dezenfeksiyon
- Susuzlaştırma
- Isıl Kurutma
- Termal azaltma
- Nihai bertaraf

5.3.1. Birincil İşlemler

Çamur öğütme, kum ayırma, karıştırma ve depolama kademeleri, çamur işleme ünitesine homojen ve sabit özellikli bir çamur verebilmek için gereklidir. Karıştırma ve depolama, uygun tasarlanmış bir birimde veya ayrı birimlerde gerçekleştirilir (Öztürk ve ark., 2005).

Öğütme, tıkanmaları ve dönen ekipmanlara sarılmaları önlemek için, çamurdaki büyük ve şerit halindeki maddeleri kırma veya kesme kuvveti ile küçük parçacıklar haline getiren bir prosestir.

Kum ayırma, birincil çökeltme tanklarının ön kısmında kum tutucuların kullanılmadığı bazı tesislerde veya kum tutucuların pik debileri ve yükleri karşılamakta yetersiz kaldığı durumlarda, çamurun işlenmesinden önce kumun ayrılması gerekebilir.

Çamur, birincil, ikincil ve ileri atıksu arıtma sistemlerinde üretilir. Birincil çamur, ham atıksuyun taşıdığı çökebilir katılardan ikincil çamur ise,

biyolojik ve çökebilan katılardan oluşur. İleri arıtım sistemi çamuru, biyolojik ve kimyasal çamurdan oluşmaktadır. Çamurda homojen bir karışım elde edilerek daha sonraki işlem ve prosesler için hazırlanır. Çamurun uniform özellikli olması, susuzlaştırma, ısıt arıtım ve yakma gibi kısa kalma zamanlı sistemler için çok önemlidir. Uygun özellikli iyi karıştırılmış çamur, sistemin işletme verimliliğini büyük ölçüde artırır.

Çamur, debi dalgalanmalarını önlemek ve çamur arıtım üniteleri çalışmadığı zamanlarda çamurun biriktirilmesini sağlamak amacıyla depolanır (Öztürk ve ark., 2005).

5.3.2. Yoğunlaştırma

Yoğunlaştırma, çamur karışımındaki sıvıyı gidererek katı içeriğinin artırılması işlemidir (Öztürk ve ark., 2005). Sistemde oluşan çamuru daha konsantre hale getirmek, dolayısıyla daha küçük hacimdeki çamurla uğraşmak ve daha ekonomik çürütücü tankı elde etmek için kullanılır. Genelde uygulama son çökeltme çamurlarının yoğunlaştırılması, ön çökeltme çamurunun ise doğrudan çürütücülere yollanması şeklindedir. Yoğunlaştırma sonucunda katı madde konsantrasyonu 25 kat artabilir. Yoğunlaşan çamurun hem hacmi hem de susuzlaştırma maliyeti bu sayede azaltılabilir. Yoğunlaştırma genellikle graviteli, flotasyonlu, santrifüjlü ve graviteli bant filtre gibi fiziksel yollarla olur. Tipik çamur yoğunlaştırma yöntemleri Çizelge 5.4.'de verilmiştir. (Metcalf ve Eddy, 1991).

Çizelge 5.4. Çamur Proseslerindeki Başlıca Yoğunlaştırma Teknikleri

Metot	Çamur Tipi	Kullanma Sıklığı ve Verim
Graviteli	Ham birincil çamur	Çok iyi sonuç alınır.
Graviteli	Ham birincil ve atık aktif çamur	Sık kullanılır. Küçük sistemlerde çamur konsantrasyonu % 4-6 aralığında elde edilir. Büyük sistemde sonuçlar sınırlıdır.
Graviteli	Atık aktif çamur	Nadiren kullanılır. Düşük katı konsantrasyonları elde edilir.
Çözülmüş hava ile yüzdürme	Ham birincil ve atık aktif çamur	Kısıtlı kullanılır. Sonuçlar graviteli yoğunlaştırıcıya benzer.
Çözülmüş hava ile yüzdürme	Atık aktif çamur	Yaygın kullanılır. İyi sonuç verir. (% 3,5-5 katı madde konsantrasyonu)
Sepet santifirüj	Atık aktif çamur	Kısıtlı kullanılır. İyi sonuç verir. (% 8-10 katı madde konsantrasyonu)
Helezon küreyicili santrifürüj	Atık aktif çamur	Kullanımı artmakta. İyi sonuç verir. (% 4-6 katı madde konsantrasyonu)
Graviteli bant filtre	Atık aktif çamur	Kullanımı artmakta. İyi sonuç verir. (% 3-6 katı madde konsantrasyonu)
Döner elekli yoğunlaştırıcı	Atık aktif çamur	Kısıtlı kullanım iyi sonuç verir. (% 5-9 katı madde konsantrasyonu)

5.3.3. Stabilizasyon

Maddenin zaman içinde stabil kalabilme özelliğidir. Çamurun stabilizasyonu özellikle hacim azaltılması ve yan ürün olarak gaz üretiminde etkilidir. Özellikle istenmeyen koşulların önlenmesi için çamurun

kokuşmasının engellenmesi gerekmektedir. Bu da parçalanabilen organik maddelerin biyolojik, fiziksel ve kimyasal gibi yöntemlerle giderilmesi ile sağlanır.

Çamur stabilizasyonunda kullanılan başlıca teknolojiler;

- Kireç stabilizasyonu,
- Isıl arıtma,
- Havalı (aerobik) çürütme
- Havasız (anaerobik) çürütme
- Kompostlama

olarak sıralanabilir.

Kireç stabilizasyonunda, kireç ham çamura ilave edilerek pH 12 veya üzerine yükseltilir. Yüksek pH'nın oluşturduğu ortam mikroorganizmaların canlı kalmasına uygun değildir. Bunun sonucu olarak ortam pH'ı bu seviyede tutulduğu sürece, çamurda çürüme, kötü koku ve sağlığa zararlı durum oluşmayacaktır.

Isıl arıtma, stabilizasyon ve şartlandırma proseslerinin her ikisinde de çamurun yüksek basınç altında kısa süreli ısıtılmasını içerir. Kullanım amacı; katıyı koagüle etmek, jel yapısını parçalamak ve katı çamurun bünye suyunu azaltmaktır. Sonuç olarak çamur sterilize olur ve kolaylıkla susuzlaştırılır. Isıl proses daha çok, sterilizasyonu ve şartlandırması zor olan biyolojik çamura uygulanır (Öztürk ve ark., 2005).

Aerobik çamur stabilizasyonu; arıtma tesislerinde elde edilen organik çamurun oksijenli ortamda çürütülmesi işlemidir. Bu işlemde çamur bir havalandırma tankına alınarak 10-12 gün süre ile burada havalandırılmaktadır. Uzun havalandırma aktif çamur sistemlerinde bu işlem zaten proses içinde gerçekleşmektedir. Yani sistemde oluşan çamur havalandırma tankında çürütülebilecek bir süre (yaklaşık 20-30 gün) alıkonmaktadır.

Anaerobik çamur stabilizasyonu; arıtma tesisinde elde edilen organik çamurun oksijensiz ortamda çürütülmesi işlemidir. Bu sistemde çamur üstü kapalı tanklara alınmakta ve yaklaşık 20 günlük bir süre içerisinde bu tankta

kalmaktadır. Tankın sıcaklığına bağılı olarak anaerobik çürütme işlemi isimlendirilmektedir. Tank sıcaklığı 20°C'nin altında ise soğuk, 20-40°C arasında ise mezofilik, 40-50°C arasında ise termofilik çürüme olarak adlandırılır. Çürüme esnasında metan (CH₄) gazı elde edilir. Elde edilen bu gazın sisteminde kullanılmasıyla işletme maliyeti azalmaktadır.

Katı atıkların havalı şartlarda biyolojik arıtımı kompostlaştırma olarak adlandırılır. Havalı ve havasız kompostlaştırma, hacim azaltmak, stabilizasyon ve patojen giderme amacıyla uygulanan katı atık dönüştürme ve uzaklaştırma teknolojileridir (Öztürk ve ark., 2005).

Kompostlaştırma organik atıkların, havalı termofilik çürüme ile olabildiğince stabil çamur benzeri bir humusa dönüştürülmesidir. Sonuç olarak ortaya çıkan humusta %25'e varan oranda ölü veya canlı organizma mevcut olabilir. Kompostlaştırmada pratik olarak kontrol edilmesi gereken en önemli parametreler karbon/azot oranı, sıcaklık ve havalandırmadır (Öztürk ve ark., 2005).

Çamur stabilizasyonu başlıca aşağıdaki faydaları temin etmek üzere gerçekleştirilir;

- Patojenlerin azaltılması,
- İstenmeyen kokunun giderilmesi,
- Kokuşmanın önlenmesi.

Mikroorganizmaların çamurda aktif kalması durumunda patojenlerin canlı kalması, koku açığa çıkması ve bozunma meydana gelir. Bu yüzden çamurun uçucu bileşeninin stabilizasyonu gerekir. Stabilizasyon prosesi;

- Uçucu bileşiklerin biyolojik parçalanması,
- Uçucu bileşiklerin kimyasal oksidasyonu,
- Mikroorganizmaları inhibe etmek üzere çamura kimyasal ilavesi,

Çamurun sterilizasyonu veya dezenfeksiyonu için ısı uygulaması, İşlemlerinin en az birini veya birkaçını ihtiva eder (Öztürk ve ark., 2005).

5.3.4. Şartlandırma

Çamurun suyunun alınmasını koylaştırmak için geliştirilmiş bir procestir. Kimyasal şartlandırma ve ısı arıtımı en yaygın yöntemlerdir. Çamuru daha iyi susuzlaştırmak amacıyla şartlandırıcı kimyasalların kullanımı, yüksek verimi ve esnekliğı dolayısıyla ekonomiktir (Öztürk ve ark., 2005).

Kimyasal şartlandırma atığın özelliğine bağılı olarak, giren çamurda % 90-99 su azalması sağlayarak nem muhtevasını % 65-85'e düşürür. Bu yöntemin esası, katının koagülasyonu ve absorbe olan suyun açığa çıkarılmasıdır (Öztürk ve ark., 2005).

Isıl arıtım sürekli bir proses olup, 260°C'ye kadar 2760 kN/m² basınçta yaklaşık 30 dk gibi kısa sürede çamurun ısıtılması esasına dayanır. Isıl arıtmaya hem stabilizasyon hem de şartlandırma prosesi olarak işlev görür. Isıl arıtma, kimyasal kullanmaksızın çamurun susuzlaştırılmasını sağlar. Çamur yüksek sıcaklık ve basınç altında kaldığında ısıl aktivite ile bağılı su çamurdan ayrılır ve çamur koagüle olur (Öztürk ve ark., 2005).

5.3.5. Dezenfeksiyon

Çamurun araziye yayılması ve tekrar kullanımı için yönetmelik kısıtlamalarından dolayı çamur dezenfeksiyonu giderek önem kazanmaya başlamıştır. Çamurun araziye verildiğı alanlarda halk sağığı açısından insanların hastalık yapan organizmalarla teması kontrol altına alınmalıdır.

Aerobik veya anaerobik olarak çürütölmüş sulu çamurların dezenfeksiyonu için en iyi yöntem pastörizasyon veya uzun süreli depolamadır. Suyu alınmış aerobik veya anaerobik çürümüş çamurların dezenfeksiyonunda en iyi yöntemler ise kompostlaştırma ve uzun süreli depolamadır.

Pastörizasyon; dezenfeksiyon amacıyla yaş çamurun 70°C'de 30 dakika pastörizasyon işleminin uygulanmasıyla parazit yumurtaları ve kistleri inaktif hale gelmektedir (Filibeli, 1996).

5.3.6. Susuzlaştırma

Arıtma tesisinden çıkan çamurun kolayca uzaklaştırılabilmesi için sıvı halden çıkıp katı hale dönmesi gerekmektedir. Bu nedenle, çamurun su miktarının azaltılması için değişik işlemlere tabi tutulur. Bu amaçla kullanılan sistemler;

- Çamur kurutma yatakları
- Çamur lagünleri
- Çamurun araziye yayılması
- Belt filtreler
- Santrifüjler
- Vakum filtreleri
- Filtre presler

5.3.7. Kurutma

Kurutma, atık çamur içindeki katı atık madde miktarını daha da fazla artırmak için yapılan işlemdir. Çamurun nihai uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak bakımından katı madde muhtevasının artırılması veya su muhtevasının azaltılması yani suyunun alınması gerekmektedir. Çamurun suyunun alınması ile aşağıdaki faydalar sağlanır.

- Çamurun su muhtevası azaldığında hacmi de azalacağından nihai uzaklaştırma sahasına nakil masrafı azalır.

- Kürek, kepçe, nakil bandı, traktör gibi vasıtalarla taşınabildiğinden sıvı haldeki çamura göre daha kolay nakledilebilir.

- Yakma söz konusu olduğu zaman, su muhtevası azaldığından yakılması daha da kolaylaşır.

- Çamurun tamamen kokusuz olmasını ve ayrışmamasını temin eder.

- Çamurun nihai olarak araziye serilme durumunda, yeraltına sızma sonucu yeraltı suyunun kirlenmesi önlenabilir.

Çamur suyunun alınması, vakum, pres, yatay bant filtre, santrifüj gibi usullerle veya kurutma yatakları ve çamur lagünleriyle sağlanabilir (Filibeli, 1996).

5.3.8. Nihai Bertaraf

Aritma çamurlarının nihai bertarafı için çeşitli alternatifler sunulabilir. Aritma çamurlarının özellikleri ile mevcut ekonomik ve teknik imkanlara göre uygulanan nihai bertaraf yöntemi de farklılık gösterir. Aritma çamurlarının nihai bertarafı için kullanılan yöntemler;

- **Çamur lagünlerinde depolama**

Lagünler; çamurların çürütülmesi, yoğunlaştırılması, kurutulması, depolanması ve nihai bertarafında kullanılan sistemlerdir. Büyük alanlarda kurulan lagünlerde buharlaşma ve çökelmeden dolayı çamur hacminde önemli azalma olur, çamurun katı madde içeriği artar. İşletme ve bakım masraflarının düşük olmasından dolayı en çok tercih edilen nihai bertaraf sistemidir. Ancak büyük alan ihtiyacı olması, olası koku ve sinek problemlerinden dolayı küçük kapasitedeki tesislerin arıtma çamurlarının depolanması amacıyla kullanılması daha uygun görülmektedir (Filibeli, 1996).

- **Düzenli depolama**

Düzenli depolama arıtma çamuru bertarafında kullanılan diğer bir metoddur. Düzenli depolama, geri döndürülemeyen ve başka kullanım imkanı olmayan atıklara, geri kazanma tesislerinde açığa çıkan kalıntılara ve yakma tesislerinden çıkan kül ve cüruf gibi maddelere uygulanan nihai bertaraf işlemidir. Düzenli depolama, katı atık yönetiminde en az istenen ve en düşük önceliğe sahip yönetim seçeneği olarak görülmelidir. Buna rağmen diğer uzaklaştırma teknolojilerine göre daha basit ve ucuz olması dolayısıyla, düzenli depolama bazı istisnalar hariç günümüzde en çok kullanılan katı atık bertaraf yöntemidir (Arıkan ve Öztürk, 2005).

- **Arazi iyileştirme**

Tarımsal amaçlı kullanılması mümkün olmayan arazilerin arıtma çamurları ile desteklenerek tarımsal değeri olan araziler haline dönüştürülmesi mümkündür ancak bu işlemin maliyeti yüksektir. Toksik ve ağır metal içeriği yüksek olan çamurlar arazi ıslahında kullanılmazlar (Filibeli, 1996).

- **Dağıtım ve pazarlama**

Arıtma tesislerinin kapasitesine bağlı olarak, oluşan çamurun % 11 ile % 19 kadarı dağıtım ve pazarlama amacıyla kullanılmaktadır. Parklar, golf sahaları ve meyve bahçelerinde yüzey toprağını iyileştirmek amacıyla kullanılabilen çamurlar, kompostlanmış çamurdur (Filibeli, 1996).

- **Kimyasal sabitleme (stabilizasyon/solidifikasyon)**

Deponi sahasında hacim azalması sağlanması, atığın ihtiva ettiği kirleticilerin yağmur suyu ile teması halinde yıkanarak sızıntı sularına geçişinin önlenmesi amacıyla uygulanan en yararlı yöntem solidifikasyon yöntemidir. Çeşitli bağlayıcı malzeme ilavesiyle atık içindeki kirleticilerin katı bünye içinde sabitlenmesi, hapsedilmesi bu tür tehlikeli atıkların doğaya olan zararını önleyecektir (Filibeli, 1996).

Stabilizasyon işlemi, herhangi bir atığın kimyasal olarak kararlı forma dönüştürmek için uygulanır. Solidifikasyon işlemi ise sıvı atıktan homojen bir katı kütlesi oluşturmak üzere, atığın yapısını ve fiziksel özelliklerini geliştiren çeşitli materyallerin ilavesini kapsar (Filibeli, 1996).

- **Kompostlaştırma**

Arıtma çamurlarının bertaraf metotlarından bir diğeri kompostlaştırmadır. Katı atıkların havalı şartlarda biyolojik arıtımı kompostlaştırma olarak adlandırılır. Havalı ve havasız kompostlaştırma, hacim azaltmak, stabilizasyon ve patojen giderme amacıyla uygulanan katı atık dönüştürme ve uzaklaştırma teknolojileridir. Kompostlaştırma organik atıkların, havalı termofilik çürüme ile olabildiğince stabil çamur benzeri bir humusa dönüştürülmesidir (Öztürk ve ark., 2005). Bu yöntem ABD'de yaygın

olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde ise organik evsel katı atıklar için bazı kompost tesisleri bulunmaktadır (Arıkan ve Öztürk, 2005). Bu yöntemle elde edilen ürün, park, bahçe, ıslah edilecek araziler v.b. yerlerde gübre olarak kullanılabilir (Akça ve ark., 1998).

- **Termal yöntemler**

Termal yöntemler çoğunlukla çamur uzaklaştırma imkanlarının kısıtlı olduğu çok büyük tesislerde uygulanır. Yakma işleminden önce stabilizasyon gereksizdir. Çünkü aerobik veya anaerobik olarak çamurun stabilize edilmesi sonucu çamurun organik madde içeriği azalacağından yakma işleminde gerekli yakıt miktarı artar. Çok gözlü fırınlarda yakma veya akışkan yataklı fırınlarda yakma, piroliz, ıslak hava oksidasyonu ve ani kurutma ile yakma termal yöntemler olarak sıralanabilir (Filibeli, 1996).

Bazı ülkelerde % 40'lara ulaşan arıtma çamurlarını yakarak bertaraf etmek, organik atık miktarında en büyük hacim azalmasının sağlandığı yöntem olmasıyla arazi darlığı bulunan ülkeler için uygun bir çözüm olarak görülmektedir (Hing ve ark., 1996). Ancak bu yöntem düzenli depolamaya göre 2-3 kat daha pahalı bir yöntemdir. Ayrıca yakma neticesinde oluşacak hava kirliliği, gelişmiş baca gazı arıtma teknolojileri kullanılmadığı takdirde, çevreyi de olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Arıkan ve Öztürk, 2005).

Çok gözlü yakma fırınları; evsel ve endüstriyel nitelikli katı atıklar ve arıtma çamurlarının yakılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok gözlü yakma fırınları, suyu alınmış çamur kekini inert küle dönüştüren proseslerdir.

Akışkan yataklı yakma fırınları; bu sistemlerde çamurun uniform yanmasını sağlamak amacıyla ısı rezervuarı olarak kumlu akışkan yatak sistemleri kullanılır.

Islak hava oksidasyonu; belirli basınç ve sıcaklık altında ham çamurun sulu ortamda oksidasyonudur. Bu sistemde oksidasyon 150-200 °C gibi düşük

sıcaklıkta su içinde gerçekleştiği için hava kirliliği problemi de minimum düzeydedir ve uçucu kül, toz, SO_x veya NO_x oluşumu yoktur.

Piroliz; dışarıdan hava girişi olmadan yapılan kontrollü bir yanma işlemidir. Mangal kömürü üretimi ve odundan metanol elde edilmesi gibi çeşitli alanlarda kullanılan bir yöntemdir. Yakma işleminde olduğu gibi piroliz işlemi de çamur hacminde azalma sağlar ve nihai ürünleri sterilize eder. Yakmadan farklı olarak hava kirliliğini önlemek için ek sisteme ihtiyaç yoktur. Isıtma işlemi kapalı bir sistemde yapıldığı için hava kirletici emisyonlar kontrol altındadır.

Ani kurutma ile yakma; sıcak gaz buharına çamurun enjekte edilmesi suretiyle çamur katı maddelerinden suyun ani uzaklaştırılması işlemi ani kurutmadır. Bu sistem üç aşamada gerçekleşiyor; çamurun mekanik olarak suyunun alınması, giriş çamurunun kurutulması ve yakma. Ani kurutma işlemi yüksek yakıt tüketiminden dolayı oldukça pahalı bir yöntemdir. Çamurun gübre olarak kullanılması halinde nutrient ilave yapılması maliyet artırıcı diğer bir unsur olarak dikkate alınmalıdır (Filibeli, 1996).

5.4. İlgili Yönetmelikler

5.4.1. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY)

Bu Yönetmeliğin amacı, tehlikeli atıkların, üretiminden nihai bertarafına kadar;

- a) İnsan sağlığına ve çevreye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı biçimde alıcı ortama verilmesinin önlenmesine,
- b) Üretimini ve taşınmasının kontrolünün sağlanmasına,
- c) İthalinin yasaklanmasına ve ihracatının kontrolüne,
- d) Yönetiminde gerekli teknik ve idari standartların sağlanmasına,
- e) Üretimini kaynağında en aza indirilmesine,
- f) Üretimini kaçınılmaz olduğu durumlarda, üretildiği yere en yakın mesafede bertaraf edilmesine,

g) Yeterli bertaraf tesisi kurulması ve bu tesislerin çevresel bakımdan sağlıklı bir şekilde kontrolüne,

h) Çevreyle uyumlu yönetiminin sağlanmasına, yönelik prensip, politika ve programların belirlenmesi için hukuki ve teknik esasları kapsar.

Atıkların Geri Kazanımı ve Bertarafına İlişkin Hükümler

Atıkların geri kazanılması ve tekrar kullanılması esastır. Atıkların alternatif hammadde olarak kullanılmalarına ilişkin teknik ve idari hususlar Bakanlık tarafından çıkarılacak tebliğ ile belirlenir. Atıkların geri kazanılmasının ve tekrar kullanılmasının mümkün olmadığı durumlarda atıklar, çevre ve insan sağlığına zarar vermeden bertaraf edilir.

Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Ön İşlemler

Atıklar, değerlendirilmesi, düzenli depolanabilmesi veya çevreye olan zararlarının en aza indirilmesi için fiziksel, kimyasal veya biyolojik işlemlere tabi tutulurlar. Tehlikeli atığın bu işlemler sonucunda inert hale getirildiğinin veya (EK-5)'te verilen tehlikeli kabul edilen atıkların özelliklerini taşımadığının veya (Ek 11-A) ya göre tehlikesiz atık olarak depolanabilirliğinin belgelenmesi zorunludur. Bu işlemler sonucunda bakiye atık oluşuyor ise, bu Yönetmelik hükümlerine uygun şekilde bertarafı sağlanmalıdır.

Düzenli Depo Tesisleri

Depolama işlemi sırasında alınan önlemlerin yeterli olduğu veya atığın özelliği sebebi ile depolama işleminde çevrenin olumsuz yönde etkilenmeyeceğinin ispat edilmesi hallerinde, atıklar depolanabilir veya bu amaçla depo tesisi kurulmasına izin verilebilir. Bu durumda da (Ek 11-A) da belirtilen sınır değerler aşılamaz. (Ek 11-A) da belirtilen çeşitli parametrelerin sınır değerlerinin sağlanmaması halinde atıklar, fiziksel, kimyasal veya biyolojik işlemlere tabi tutulduktan ve (Ek 11-A) da belirtilen değerler sağlandıktan sonra düzenli depo tesisinde depolanır. Depo tesisine gidecek olan atıkların % 65'den fazla su içermesi yasaktır.

Tehlikeli atıklar evsel katı atıklardan ayrı olarak işleme tabi tutulur ve depolanır. Atıkların depo tesislerinde depolanabilmesi için (Ek 11-A) da

belirtilen depolanabilme şartları aranır. Bu sınır değerleri aşan atıklar ön işleme tabi tutulduktan sonra depolanır. Ön işleme rağmen bu değerleri sağlayamayan atıklar tek tür atık depo tesisinde depolanır. TAKY EK-11/A Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri Çizelge 5.5.'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.5. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği EK-11 A
Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri

		İnert Atık Olarak Muamele Görecekt Atıklar (mg/lt)	Tehlikesiz Atık Olarak Muamele Görecekt Atıklar (mg/lt)	Tehlikeli Atık Olarak Muamele Görecekt Atıklar (mg/lt)
1	Eluat Kriterleri L/S = 10 lt/kg			
1.01	As (Arsenik)	≤ 0,05	0,05-0,2	< 0,2-2,5
1.02	Ba (Baryum)	≤ 2	2-10	< 10-30
1.03	Cd (Kadmiyum)	≤ 0,004	0,004 - 0,1	< 0,1-0,5
1.04	Cr Toplam (Krom Toplam)	≤ 0,05	0,05-1	< 1 - 7
1.05	Cu (Bakır)	≤ 0,2	0,2 - 5	< 5 - 10
1.06	Hg (Civa)	≤ 0,001	0,001- 0,02	< 0,02- 0,2
1.07	Mo (molibden)	≤ 0,05	0,05 - 1	< 1 - 3
1.08	Ni (Nikel)	≤ 0,04	0,04 - 1	< 1 - 4
1.09	Pb(Kurşun)	≤ 0,05	0,05 - 1	< 1 - 5
1.10	Sb (Antimon)	≤ 0,006	0,006 -0,07	< 0,07 -0,5
1.11	Se(Selenyum)	≤ 0,01	0,01 - 0,05	< 0,05 - 0,7
1.12	Zn (Çinko)	≤ 0,4	0,4 -5	< 5 -20
1.13	Klorür	≤ 80	80 - 1500	< 1500 - 2500
1.14	Florür	≤ 1	1 -15	< 15 -50
1.15	Sülfat	≤ 100	100 - 2000	< 2000- 5000
1.16	DOC (Çözünmüş Organik Karbon)	≤ 50	50-80	<80-100
1.17	TDS (Toplam Çözünen Katı)	≤400	400-6000	<6000-10000
1.18	Fenol İndeksi	≤ 0,1		
2	Orijinal atıkta bakılacak kriterler	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
2.1	TOC(Toplam Organik Karbon)	≤30000 (%3)	50000 (% 5)- pH ≥ 6	60000 (%6)
2.2	BTEX(Benzen, Toluene, Etilbenzen ve Xylenes)	6		
2.3	PCBs	1		
2.4	Mineral yağ	500		
2.5	LOI (Kızdırma Kaybı)			10000 (%10)

(TAKY, 2009)

Analiz sonuçlarının yorumlanması

Eluat konsantrasyonu tehlikeli atık için belirlenen değerler arasında olan atıklar, tehlikeli atık düzenli depolama sahasında depolanırlar. Ancak, tehlikeli atık için belirlenen üst sınırdan daha yüksek eluat konsantrasyonu olan atıklar tehlikeli atık depolama sahasında depolanmadan önce ön işleme tabi tutulmalı ve üst sınır altına çekilmelidir. Bunun mümkün olmadığı takdirde, bu atıklar tehlikeli atık depolama alanında ayrı olarak (tek tür) depolanmalıdır.

Eluat konsantrasyonu tehlikesiz atıklar için belirlenen değerler arasında olan atıklar, tehlikesiz atık olarak sınıflandırılacaktır. Bu atıklar evsel atık düzenli depo tesislerinde ayrı olarak (tek tür) depolanır.

Eluat konsantrasyonları inert atıklar için belirlenen değerin altında kalan atıklar, inert olarak sınıflandırılırlar. Bu atıklar evsel atık düzenli depo tesislerinde veya permeabilitenin $k \leq 10^{-7}$ ve en az 1 metre kil'e eşdeğer geçirimsizliğin sağlandığının ve yer altı su seviyesine maksimum 1 metre olduğunun Bakanlığa belgelendiği alanlarda Bakanlığın uygun görüşü alınarak depolanır.

5.4.2. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği (TKKY)

Bu yönetmeliğin amacı; alıcı ortam olarak toprak kirlenmesinin önlenmesi, kirliliğin giderilmesi, arıtma çamurlarının ve kompostun toprakta kullanımında gerekli tedbirlerin alınması esaslarını sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde ortaya koymaktır.

Toprak kirlilik parametrelerinin sınır değerleri TKKY EK I-A'da verilmiştir.

Toprak kirliliğinin önlenmesine ilişkin yükümlülükler aşağıda belirtilmiştir;

a) Her türlü atık ve artığın, toprağa zarar verecek şekilde, Çevre Kanunu ve Yönetmeliklerinde belirlenen standartlara ve yöntemlere aykırı olarak

doğrudan ve dolaylı biçimde alıcı ortama vermek, depolamak ve benzeri faaliyetlerde bulunmak yasaktır.

b) Her türlü faaliyet veya kaza sonucu kirletilmiş toprakları, bu kirliliğe neden olan faaliyet sahipleri temizlemekle yükümlüdür. Toprağın temizlenmesini müteakip, EK I-A da verilen parametrelerden Bakanlıkça talep edilenlerin analizleri yapılarak, toprağın bu Yönetmelikteki sınır değerleri sağladığını raporla belgelenir.

c) Kirlenmiş toprakların tespiti ve temizlenmesine ilişkin usul ve esaslar Bakanlıkça belirlenir.

d) Bu Yönetmelikte geçen toprak, stabilize arıtma çamuru ve kompostun EK I-A (b), EK II-A, EK II-B de verilen parametrelerin örnekleme ve analizlerinin akredite olmuş laboratuvarlarda, EK-IV de belirtilen esaslar çerçevesinde yapılması zorunludur.

Ham Çamur, Stabilize Arıtma Çamuru ve Kompostun Toprakta Kullanılması ile İnceleme ve Değerlendirme Komisyonu kararınca; Stabilize arıtma çamurunda ağır metallerin izin verilen maksimum miktarları EK I-B de verilmiştir.

Stabilize Arıtma Çamurunun Toprakta Kullanılması ile İnceleme ve Değerlendirme Komisyonunun Oluşumu

1) Arıtma tesisini işleten özel ve resmi kuruluşların, toprakta kullanılacak stabilize arıtma çamurunun EK II-B de yer alan stabilize arıtma çamuru analiz belgesi formunda verilen parametrelerin analizlerini günlük kuru çamur miktarı elli (50) tona kadar olanlar altı ayda bir, elli (50) tonun üzerinde olanlar üç ayda bir analiz sonuçlarını belgelendirmesi zorunludur. Ancak, arıtma kapasitesi günlük beşbin (5000) kişi ya da üçyüz (300) kg biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ5) altında olan ve temelde evsel atık suların arıtıldığı arıtma tesisi işletmecileri, EK II-B de yer alan stabilize arıtma çamuru analiz belgesi formunda verilen parametrelerin analizlerini oniki ayda bir yaptırmakla yükümlüdür.

2) Stabilize arıtma çamurlarının toprakta kullanılması izne tabidir. Stabilize arıtma çamuru üreticileri kullanıma sunacakları stabilize arıtma

çamuru için Stabilize Arıtma Çamuru Kullanım İzin Belgesi talebiyle aşağıda belirtilen bilgi ve belgelerle birlikte valiliğe başvuruda bulunurlar.

- I. Stabilize arıtma çamurunun kullanılacağı bölgenin il, ilçe ve köy olarak yeri, parsel numarası ve kaç dekar olduğu,
- II. Bu topraklarda yetiştirilecek ürünün cinsi,
- III. Yıllık üretilen arıtma çamuru miktarı ve kuru madde yüzdesi,
- IV. Kullanılacak stabilize arıtma çamurunun analiz belgesi(EK II/B)
- V. Uygulanacak toprağın analiz belgesi (EK II-A).

TKKY EK I-A

TOPRAK KİRLİLİK PARAMETRELERİ SINIR DEĞERLERİ

a)Topraktaki Ağır Metal Sınır Değerleri

Ağır Metal (Toplam)	PH 5- 6 mg/kg Fırın Kuru Toprak	pH>6 mg/kg Fırın Kuru Toprak
Kurşun	50 **	300 **
Kadmiyum	1 **	3 **
Krom	100 **	100 **
Bakır*	50 **	140 **
Nikel*	30 **	75 **
Çinko *	150 **	300 **
Civa	1 **	1,5 **

* pH değeri 7'den büyük ise çevre ve insan sağlığına özellikle yer altı suyuna zararlı olmadığı durumlarda Bakanlık sınır değerleri %50'ye kadar artırabilir.

** Yem bitkileri yetiştirilen alanlarda çevre ve insan sağlığına zararlı olmadığı bilimsel çalışmalarla kanıtlandığı durumlarda, bu sınır değerlerin aşılmasına izin verilebilir.

EK I-B

**TOPRAKTA KULLANILABİLECEK STABİLİZE ARITMA
ÇAMURUNDA MÜSAADE EDİLECEK MAKSİMUM AĞIR METAL
MUHTEVALARI**

Ağır Metal (Toplam)	Sınır Değerler (mg/kg fırın kuru materyal)
Kurşun	1200
Kadmiyum	40
Krom	1200
Bakır	1750
Nikel	400
Çinko	4000
Civa	25

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

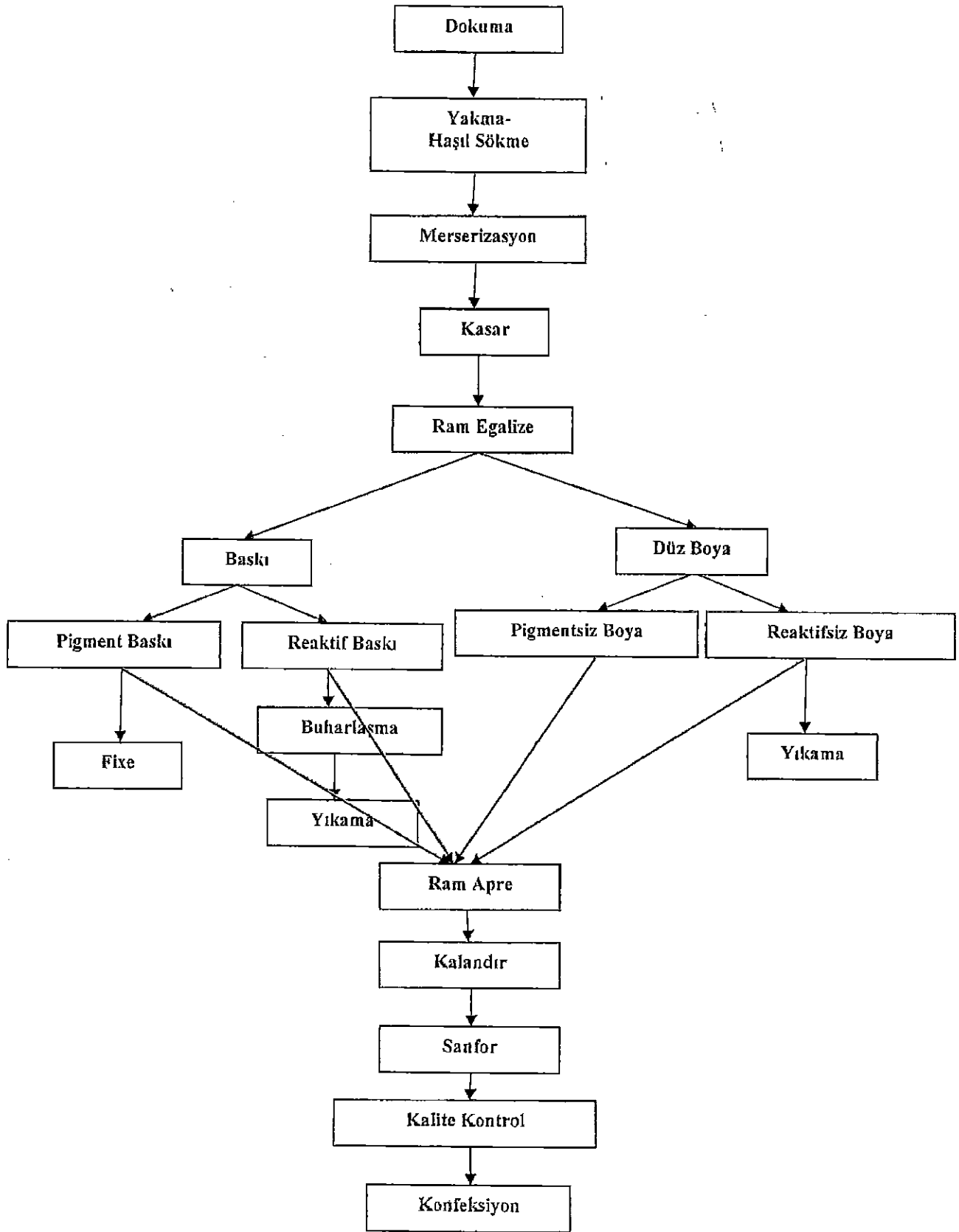
6.1. Örnek Tekstil Endüstrisi Arıtma Çamuru Bilgileri

Bu çalışmada Nevresim ve Perde üretimi yapan iki farklı tekstil endüstrisi atıksu ve arıtma çamurları incelenmiştir. Perde üretim tesisi 80000 m² ve nevresim üretim tesisi 217500 m² arazi üzerine kurulmuş olup 3 vardiya ve 300 gün/yıl faaliyet göstermektedir.

6.1.1. Nevresim Arıtma Tesisi Atıksu ve Arıtma Çamuru Analiz Bilgileri-Sonuçları

Nevresim üretimi yapan tesisin iş akış şeması Şekil 6.1.'de verilmiştir. Tesisin atıksu arıtma tesisine giren atıksu (NEVRESİM_{GİRİŞ}) değerleri ve tesis atıksu arıtma tesisinden çıkan atıksu (NEVRESİM_{ÇIKIŞ}) değerleri aşağıda verilmiştir.

PARAMETRE	NEVRESİM _{GİRİŞ}	NEVRESİM _{ÇIKIŞ}	SKKY 10.2 (2 saatlik)	Analiz Yöntemleri
(KOİ) (mg/L)	1965	230	400	TS 2789 ISO 6060
AKM (mg/L)	201	23	140	SM 2540:D
Amonyum Azotu (mg/L)	5,6	0,4	5	SM 4500-NH ₃ :F
Serbest Klor (mg/L)	1,0	< 0,018	0,3	SM 4500-Cl:F
Toplam Krom (mg/L)	1,2	< 0,02	2	SM 3111: B
Sülfür (mg/L)	4,4	< 0,1	0,1	SM 4500-S ⁻² :F
Sülfid (mg/L)	3,3	< 0,01	1	SM 4500 SO ₃ ⁻² :C
Fenol (mg/L)	5,1	< 0,1	1	SM 5530:D
pH	8,9	7,8	6-9	TS 3263 ISO 10523



Şekil 6.1.: Nevresim iş akış şeması

Nevresim atıksu arıtma tesisi; kimyasal ve biyolojik arıtma yapmaktadır. Atıksu arıtma tesisinden çıkan suyun debisi 5500-6500 m³/gün arasında değişmektedir. Nevresim atıksu arıtma tesisinin son çökeltim havuzundan çıkan arıtma çamuru numunesi alınarak analizi yapılmıştır. Tesiste günde yaklaşık 5000-6000 kg arıtma çamuru oluşmaktadır. 14.03.2005 tarih ve 25755 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe giren “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği” (TAKY) (Değişik R.G.: 04.09.2009/27339) doğrultusunda TAKY EK-11/A’da yer alan “Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri” tüm parametreleri kapsamında yapılan analiz sonuçları, analiz metotları ve TAKY EK-11/A sınır değerleri Çizelge 6.1.’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Nevresim Arıtma Çamuru Analiz Sonuçları

	Analiz Sonucu	İnert Atık Olarak Muamele Görecek Atıklar	Tehlikesiz Atık Olarak Muamele Görecek Atıklar	Tehlikeli Atık Olarak Muamele Görecek Atıklar	Analiz Metotları
Eluat Analizleri	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	
As (Arsenik)	0,034	≤ 0,05	0,05 - 0,2	< 0,2 - 2,5	SM 3113: B
Ba (Baryum)	< 0,002	≤ 2	2 - 10	< 10 - 30	SM 3113: B
Cd (Kadmiyum)	0,0003	≤ 0,004	0,004 - 0,1	< 0,1 - 0,5	SM 3113: B
Cr (Toplam Krom)	0,15	≤ 0,05	0,05 - 1	< 1 - 7	SM 3113: B
Cu (Bakır)	0,012	≤ 0,2	0,2 - 5	< 5 - 10	SM 3111: B
Hg (Civa)	< 0,00001	≤ 0,001	0,001 - 0,02	< 0,02 - 0,2	SM 3112: B
Mo (Molibden)	< 0,001	≤ 0,05	0,05 - 1	< 1 - 3	SM 3113: B
Ni (Nikel)	0,165	≤ 0,04	0,04 - 1	< 1 - 4	SM 3111: B
Pb(Kurşun)	0,0037	≤ 0,05	0,05 - 1	< 1 - 5	SM 3113: B
Sb (Antimon)	< 0,003	≤ 0,006	0,006 - 0,07	< 0,07 - 0,5	SM 3113: B
Se(Selenyum)	< 0,002	≤ 0,01	0,01 - 0,05	< 0,05 - 0,7	SM 3113: B
Zn (Çinko)	1,39	≤ 0,4	0,4 - 5	< 5 - 20	SM 3111: B
Klorür	27,6	≤ 80	80 - 1500	< 1500 - 2500	SM 4500-Cl ⁻ :B
Florür	6,5	≤ 1	1 - 15	< 15 - 50	SM 4500-F ⁻ :D
Sülfat	16	≤ 100	100 - 2000	< 2000 - 5000	SM 4500 SO ₄ ²⁻ :E
DOC (Çöz. Org. Karbon)	3272	≤ 50	50 - 80	< 80 - 100	TS 8195 EN 1484
TDS (Top. Çözünen katı)	3180	≤ 400	400 - 6000	< 6000 - 10000	SM 2540 :C
Fenol İndeksi	0,04	≤ 0,1	-	-	TS 6227 ISO 6439
Orijinal Atık Analizleri	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	
TOC(toplam organik karbon)	172058	≤ 30000 (%3)	50000 (% 5) pH ≥ 6	60000 (%6)	TS 12089 EN 13137
BTEX(benzen , toluen, etilbenzen ve xylenes)	< 0,005	6	-	-	EPA 5021 EPA 8015D
PCB's	0,005	1	-	-	EPA 8082 EPA 3540
Mineral yağ	141	500	-	-	TS EN 14039
LOI (Kızdırma Kaybı)	% 53,2	-	-	10000 (%10)	TS EN 12879

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği EK-11/A Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri

Analiz Sonuçlarının Yorumlanması

Eluat konsantrasyonu tehlikeli atık için belirlenen değerler arasında olan atıklar, tehlikeli atık düzenli depolama sahasında depolanırlar. Ancak, tehlikeli atık için belirlenen üst sınırdan daha yüksek eluat konsantrasyonu olan atıklar tehlikeli atık depolama sahasında depolanmadan önce ön işleme tabi tutulmalı ve üst sınır altına çekilmelidir. Bunun mümkün olmadığı takdirde, bu atıklar tehlikeli atık depolama alanında ayrı olarak (tek tür) depolanmalıdır.

Eluat konsantrasyonu tehlikesiz atıklar için belirlenen değerler arasında olan atıklar, tehlikesiz atık olarak sınıflandırılacaktır. Bu atıklar evsel atık düzenli depo tesislerinde ayrı olarak (tek tür) depolanır.

Eluat konsantrasyonları inert atıklar için belirlenen değerin altında kalan atıklar, inert olarak sınıflandırılırlar. Bu atıklar evsel atık düzenli depo tesislerinde veya permeabilitenin $k \leq 10^{-7}$ ve en az 1 metre kil'e eşdeğer geçirimsizliğin sağlandığının ve yer altı su seviyesine maksimum 1 metre olduğunun Bakanlığa belgelendiği alanlarda Bakanlığın uygun görüşü alınarak depolanır.

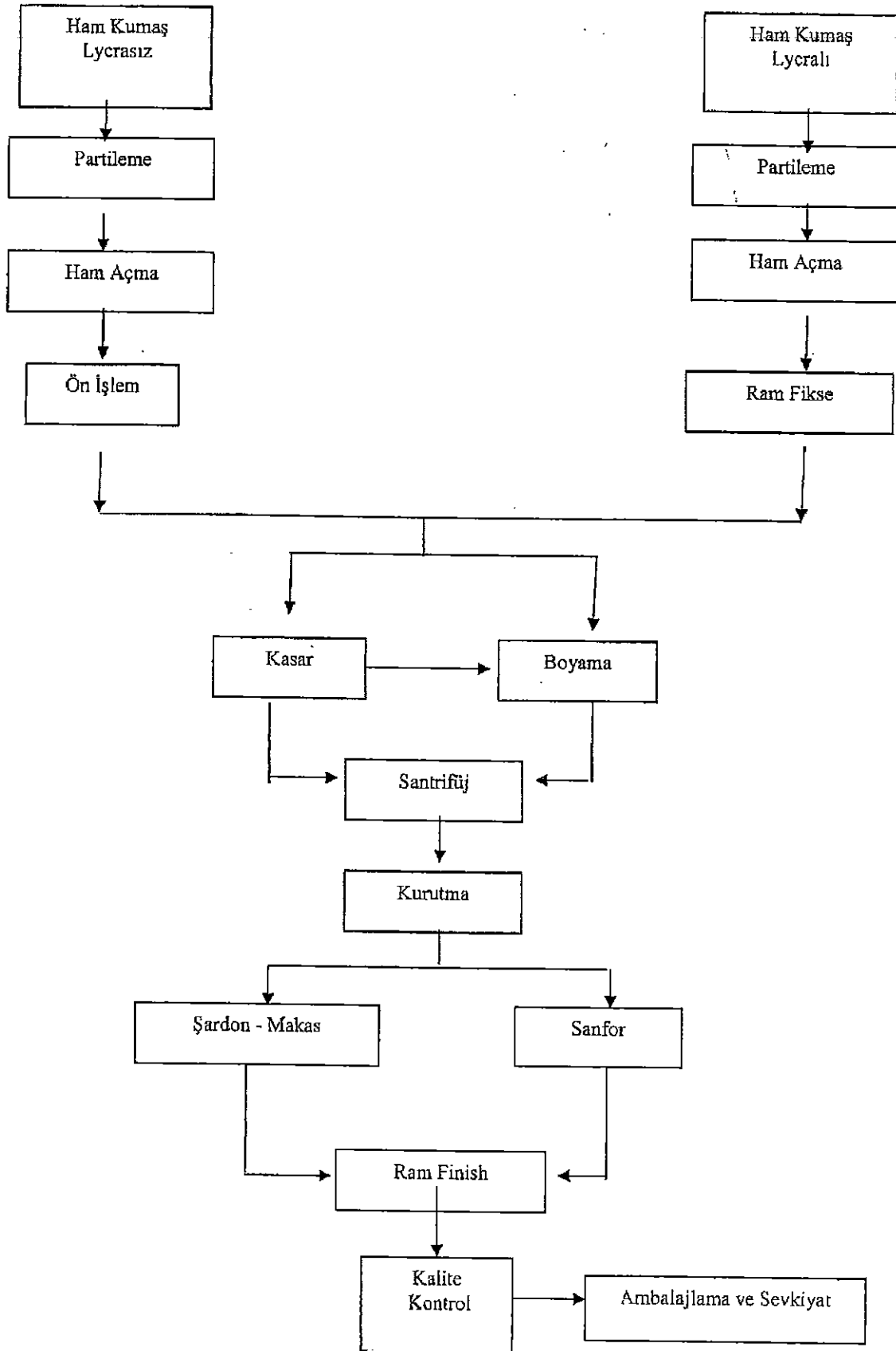
Bakılan analiz sonuçlarına göre Nevresim arıtma çamuru numunesi ÇOK ve TOK parametreleri bakımından “Tehlikeli Atık” sınır değerlerinin üstünde çıkmıştır. Analiz sonuçlarının yönetmelikte verilen yorumuna göre, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY) EK 11/A’da; tehlikeli atık için belirlenen üst sınırdan daha yüksek eluat konsantrasyonu olan atıklar tehlikeli atık depolama sahasında depolanmadan önce ön işleme tabi tutulmalı ve üst sınır altına çekilmelidir. Bunun mümkün olmadığı takdirde, bu atıklar tehlikeli atık depolama alanında ayrı olarak depolanmalıdır.

6.1.2. Perde Arıtma Tesisı Atıksu ve Arıtma Çamuru Analiz Bilgileri-Sonuçları

Perde üretimi yapan tesisin iş akış şeması Şekil 6.2.'de verilmiştir. Tesisin atıksu arıtma tesisine giren atıksu ($PERDE_{GİRİŞ}$) değerleri ve tesis atıksu arıtma tesisinden çıkan atıksu ($PERDE_{ÇIKIŞ}$) değerleri aşağıda verilmiştir.

PARAMETRE	$PERDE_{GİRİŞ}$	$PERDE_{ÇIKIŞ}$	SKKY 10.2 (2 saatlik)	Analiz Yöntemleri
(KOİ) (mg/L)	1665	86	400	TS 2789 ISO 6060
Sülfür (mg/L)	2,9	< 0,1	0,1	SM 4500-S ⁻² :F
Fenol (mg/L)	4,6	< 0,1	1	SM 5530:D
Çinko (mg/L)	1,3	0,03	12	SM 3111:B
pH	8,2	7,3	6-9	TS 3263 ISO 10523

Perde atıksu arıtma tesisi; kimyasal ve biyolojik arıtma yapmaktadır. Atıksu arıtma tesisinden çıkan suyun debisi 3500-4500 m³/gün arasında değişmektedir. Perde atıksu arıtma tesisinin son çökeltim havuzundan çıkan arıtma çamuru numunesi alınarak analizi yapılmıştır. Tesiste oluşan arıtma çamuru miktarı yaklaşık günlük 3000-4000 kg arasındadır. 14.03.2005 tarih ve 25755 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe giren "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği" (TAKY) (Değişik R.G.: 04.09.2009/27339) doğrultusunda TAKY EK-11/A'da yer alan "Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri" tüm parametreleri kapsamında yapılan analiz sonuçları, analiz metotları ve TAKY EK-11/A sınır değerleri Çizelge 6.2.'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Perde iş akış şeması

Çizelge 6.2. Perde Arıtma Çamuru Analiz Sonuçları

	Analiz Sonucu	İnert Atık Olarak Muamele Görececek Atıklar	Tehlikesiz Atık Olarak Muamele Görececek Atıklar	Tehlikeli Atık Olarak Muamele Görececek Atıklar	Analiz Metotları
Eluat Analizleri	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	
As (Arsenik)	0,029	≤ 0,05	0,05 - 0,2	< 0,2 - 2,5	SM 3113: B
Ba (Baryum)	< 0,002	≤ 2	2 - 10	< 10 - 30	SM 3113: B
Cd (Kadmiyum)	0,0002	≤ 0,004	0,004 - 0,1	< 0,1 - 0,5	SM 3113: B
Cr (Toplam Krom)	0,12	≤ 0,05	0,05 - 1	< 1 - 7	SM 3113: B
Cu (Bakır)	0,006	≤ 0,2	0,2 - 5	< 5 - 10	SM 3111: B
Hg (Civa)	< 0,00001	≤ 0,001	0,001 - 0,02	< 0,02 - 0,2	SM 3112: B
Mo (Molibden)	< 0,001	≤ 0,05	0,05 - 1	< 1 - 3	SM 3113: B
Ni (Nikel)	0,054	≤ 0,04	0,04 - 1	< 1 - 4	SM 3111: B
Pb(Kurşun)	0,062	≤ 0,05	0,05 - 1	< 1 - 5	SM 3113: B
Sb (Antimon)	< 0,003	≤ 0,006	0,006 - 0,07	< 0,07 - 0,5	SM 3113: B
Se(Selenyum)	< 0,002	≤ 0,01	0,01 - 0,05	< 0,05 - 0,7	SM 3113: B
Zn (Çinko)	0,39	≤ 0,4	0,4 - 5	< 5 - 20	SM 3111: B
Klorür	57,6	≤ 80	80 - 1500	< 1500 - 2500	SM 4500-Cl ⁻ :B
Florür	3,3	≤ 1	1 - 15	< 15 - 50	SM 4500-F ⁻ :D
Sülfat	50,3	≤ 100	100 - 2000	< 2000 - 5000	SM 4500 SO ₄ ²⁻ :E
DOC (Çöz. Org. Karbon)	784,5	≤ 50	50 - 80	< 80 - 100	TS 8195 EN 1484
TDS (Top. Çözünen katı)	2240	≤ 400	400 - 6000	< 6000 - 10000	SM 2540 :C
Fenol İndeksi	0,06	≤ 0,1	-	-	TS 6227 ISO 6439
Orijinal Atık Analizleri	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	
TOC(toplam organik karbon)	221574	≤ 30000 (%3)	50000 (% 5) pH ≥ 6	60000 (%6)	TS 12089 EN 13137
BTEX(benzen , toluen, etilbenzen ve xylenes)	< 0,005	6	-	-	EPA 5021 EPA 8015D
PCB's	0,05	1	-	-	EPA 8082 EPA 3540
Mineral yağ	265	500	-	-	TS EN 14039
LOI (Kızdırma Kaybı)	% 41,2	-	-	10000 (%10)	TS EN 12879

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği EK-11/A Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri

Analiz Sonuçlarının Yorumlanması

Eluat konsantrasyonu tehlikeli atık için belirlenen değerler arasında olan atıklar, tehlikeli atık düzenli depolama sahasında depolanırlar. Ancak, tehlikeli atık için belirlenen üst sınırdan daha yüksek eluat konsantrasyonu olan atıklar tehlikeli atık depolama sahasında depolanmadan önce ön işleme tabi tutulmalı ve üst sınır altına çekilmelidir. Bunun mümkün olmadığı takdirde, bu atıklar tehlikeli atık depolama alanında ayrı olarak (tek tür) depolanmalıdır.

Eluat konsantrasyonu tehlikesiz atıklar için belirlenen değerler arasında olan atıklar, tehlikesiz atık olarak sınıflandırılacaktır. Bu atıklar evsel atık düzenli depo tesislerinde ayrı olarak (tek tür) depolanır.

Eluat konsantrasyonları inert atıklar için belirlenen değerin altında kalan atıklar, inert olarak sınıflandırılırlar. Bu atıklar evsel atık düzenli depo tesislerinde veya permeabilitenin $k \leq 10^{-7}$ ve en az 1 metre kil'e eşdeğer geçirimsizliğin sağlandığının ve yer altı su seviyesine maksimum 1 metre olduğunun Bakanlığa belgelendiği alanlarda Bakanlığın uygun görüşü alınarak depolanır.

Bakılan analiz sonuçlarına göre Perde arıtma çamuru numunesi ÇOK ve TOK parametreleri bakımından “Tehlikeli Atık” sınır değerlerinin üstünde çıkmıştır. Analiz sonuçlarının yönetmelikte verilen yorumuna göre, Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY) EK 11/A’da; tehlikeli atık için belirlenen üst sınırdan daha yüksek eluat konsantrasyonu olan atıklar tehlikeli atık depolama sahasında depolanmadan önce ön işleme tabi tutulmalı ve üst sınır altına çekilmelidir. Bunun mümkün olmadığı takdirde, bu atıklar tehlikeli atık depolama alanında ayrı olarak depolanmalıdır.

Yapılan tekstil endüstrisi arıtma çamuru analiz sonuçlarına bakıldığında bu arıtma çamurları T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı'ndan yetki almış “Atık Yakma” tesislerine gönderilmek zorundadır. Tekstil endüstrisi arıtma çamurlarının %95-%97'sinin (Artek, 2008) inert veya tehlikesiz atık sınıfında olmamasının yani bir başka ifadeyle tehlikeli atık sınıfının dahi üzerinde olmasının yegane parametreleri ÇOK ve TOK analizleridir.

Bu çalışmada ulaşılmak istenen temel amaç doğal zeolit sınıfından klinoptilolit ile tekstil endüstrisi arıtma çamurlarının çeşitli oranlarda karışımından elde edilen numunenin ÇOK ve TOK değerlerinin TAKY EK-11/A inert veya tehlikesiz atık sınıfına indirgenmesidir.

6.2. ÇOK ve TOK Hakkında Genel Bilgiler, Numunelerin Hazırlanması, Kullanılan Cihazlar, Reaktifler ve Analizlenmesi

Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK): 0,45 µm gözenekli organik membran filtreden geçebilen bileşiklerden kaynaklanan eluatdaki (sudaki) organik karbonun toplamıdır.

Toplam Organik Karbon (TOK): Arıtma çamurunda bulunan çözünmemiş organik madde ve çözünmüş karbon muhtevasının ölçüsüdür. Toplam organik karbon miktarı, organik maddenin yapısı hakkında bilgi vermez. Suda çözünmüş veya asılı olarak bulunan organik maddelerin ihtiva ettiği karbon miktarıdır.

Toplam Karbon (TK): Atıkta organik, inorganik ve elementel karbon halinde bulunan karbon miktarıdır.

Toplam İnorganik Karbon (TİK): Asit muamele sonucunda karbon dioksit olarak açığa çıkan toplam karbon miktarıdır.

Cihazlar

Homojenleştirme Cihazı: Karıştırıcılar, çalkalayıcılar, öğütücüler gibi



Şekil 6.3. Heidolph Reax 20 (Karıştırma Cihazı)

Analitik Terazî: Deney kısmı kütlesini en az %0,5 doğrulukla tartabilen (Sartorius marka)

Katılarda Karbon Tayin Cihazı: Aksesuarları ile birlikte



Şekil 6.4. Shimadzu Series SSM-5000A

Reaktifler

- Potasyum hidrojen ftalat, $C_8H_5O_4K$
- Alüminyum oksit, Al_2O_3 , nötral, tane büyüklüğü $<200 \mu m$, $600^\circ C$ 'de tavllanmış
- Yükseltgeyici Olmayan Mineral Asit: Karbon dioksitin uzaklaştırılması için kullanılan, Fosforik asit H_3PO_4 (kütlece %85)
- Sentetik Hava Azot, Oksijen, Argon: TOC cihazı imalatçısının talimatlarına uygun olarak karbon dioksit ve organik safsızlık ihtiva etmeyen

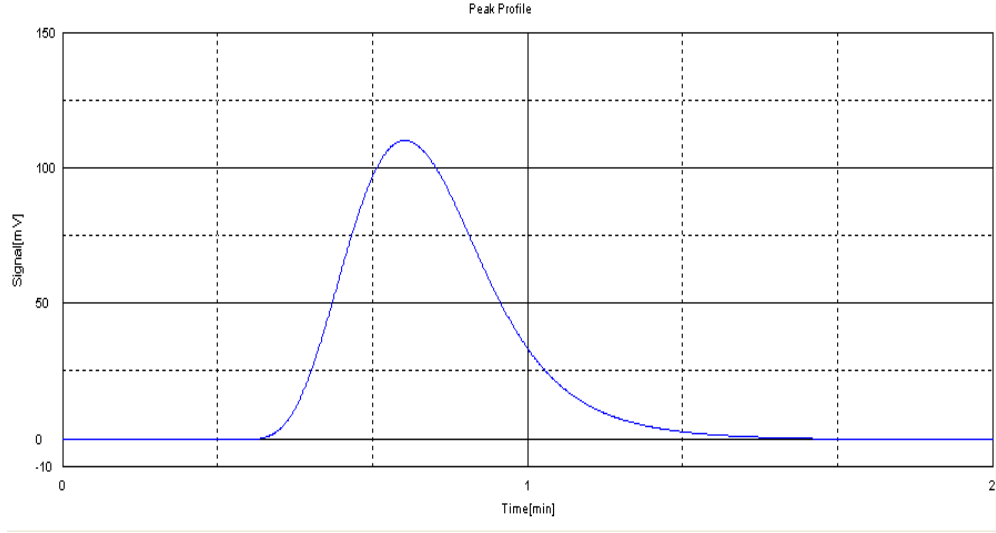
ÇOK Analizi: Orijinal örnek materyalde 10 mm'den küçük partiküllerin suyun altına geçme durumu belirlenir. Katı ve sıvı arasında istenilen dengeye getirilme başarılıdır. Numuneler eluat diye bilinen katıdan özütlenen (leaching) sıvı haline getirilir. Burada oluşan sıvı $0,45 \mu m$ gözenekli organik membran filtreden süzülür. Süzölmüş numune enjeksiyon portuna alınarak çeşitli seyreltmeler yapılabilir. Enjeksiyon portunda TOK cihazının sıvı analizör kısmında önce Toplam Çözünmüş Karbon (TÇK) tayin edilir. Ardından Çözünmüş İnorganik Karbon (ÇİK) tayin edilir ve ikisi arasındaki fark bize ÇOK'u verir (6.1.).

$$\text{ÇOK} = \text{TÇK} - \text{TİK} \quad (6.1.)$$

Enjeksiyon portundan alınan numune kolona geçirilir. Kolonda oksijen ile birlikte Platinum (Pt) katalizör eşliğinde numunedeki karbonlar yakılır. Karbon CO_2 'ye (6.2.) yükseltgenir.



Açığa çıkan CO_2 cihazın gaz temizleme işleminden sonra Non Dispersive İnfrared Sensor (NDIR) dedektörüne gelerek signal mV (gerilim)'e karşı time (zaman) grafiği şeklinde pik alınır. (Şekil 6.5.'de Signal mV-time grafiği mevcuttur.



Şekil 6.5. Signal (mV)'ye Karşı-Time (zaman) Grafiği

Pik alanı numunedeki karbon değişimini verir. Önceden hazırlanan karbon reaktifleri ile aynı işlemler yapılarak elde edilen değerler arasındaki farklar karbonu verir. İK'ı bulmak için ise 1/5'lik H_3PO_4 çözeltisi enjekte edilerek aynı işlemler tekrarlanır. ÇOK işleminde fırın sıcaklığı $680^{\circ}C$ 'dir. Krozeler özel seramikten hazırlanmıştır.

TOK Analizi: $105^{\circ}C$ 'de kurutulmuş veya bazı durumlarda Alüminyum Oksit (Al_2O_3) ile muamele edilerek kimyasal kurutma yapılan numuneler elekten geçirilerek ve tercihen parçacık büyüklüğü $200\ \mu m$ 'den daha küçük olan toz haline getirilmelidir. Hazırlanan numunelerden Toplam Karbon (TK) ve Toplam İnorganik Karbon (TİK) analizi için seramik (ısıya dayanıklı) maksimum 1 gr. Numune alınarak önceden $900^{\circ}C$ 'ye ısıtılmış fırına yerleştirilir. Platinium ve Trikobalt tetra oksit (Co_3O_4) katalizörlüğünde oksijen ile yakılarak içindeki karbonlar O_2 'ye yükseltgenir. Açığa çıkan CO_2 ÇOK'da olduğu gibi gaz temizleme kısmına alınır. NDIR dedektöründe Signal (mV)-Time (zaman) grafiği çizilir. Pik alanı numunedeki karbon değişimini verir. Aynı işlemler hem orijinal arıtma çamuruna uygulanır hem de klinoptilolit minerali ile adsorplanan işlenmiş arıtma çamuruna uygulanır.

Nevresim ve Perde'den oluşan arıtma çamuru numunelerinin Çizelge 6.3.'de verilen özelliklerde, farklı miktarlardaki klinoptilolit ile ÇOK ve TOK giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Çizelge 6.3. Farklı Miktarlardaki Klinoptilolit ile ÇOK ve TOK Giderimi Deneyinde Kullanılan Sabit Değerler

pH	6
Sıcaklık (°C)	30
Karıştırma Hızı (rpm)	200
Karıştırma Süresi (dk)	60

Çalışma süresince kullanılan klinoptilolit özellikleri Çizelge 6.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. Klinoptilolit Özellikleri

Kimyasal İsim	Kalsiyum, Potasyum, Sodyum Aluminosilikat		
Kimyasal Aile, Yöre	Doğal Zeolitler, Manisa Gördes		
Kimyasal Özel İsim	Klinoptilolit		
Kimyasal Formül	(Ca,K ₂ ,Na ₂ ,Mg) ₄ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ .24H ₂ O		
Kimyasal İçerik	SiO₂ 65 – 72 %	Fe₂O₃ 0,8 – 1,9 %	
	Al₂O₃ 10 – 12 %	MgO 0,9 – 1,2 %	
	CaO 2,5 – 3,7 %	Na₂O 0,3 – 0,65 %	
	K₂O 2,3 – 3,5 %	TiO₂ 0 – 0,1 %	
Fiziksel Özellikler			
Görünüm	Fildişi Beyazı	Koku	Yok
Porozite	% 45-50	Etkin Por Çapı	4 Å (Angström)
Erime	1300 °C	Çözünabilirlik	Yok

(Rota, 2009)

6.2.1. Nevresim Arıtma Çamurlarına Uygulanan Klinoptilolit Miktarlarının TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi

Bu aşamada Nevresim arıtma çamurları ile klinoptilolit örneği çeşitli oranlarda karıştırılmıştır. Bu karışımlara da aynı işlemler uygulanarak TOK ve ÇOK analizleri yapılmıştır. Klinoptilolit miktarları sırasıyla Çizelge 6.5.'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.5. Klinoptilolit ve Nevresim Arıtma Çamuru Miktarı ve Oranı (*Eluat konsantrasyonu)

Klinoptilolit (g)	Nevresim Arıtma Çamuru (g-*ml)	Klinoptilolit Oranı (%)
5	250	2
10	250	4
15	250	6
20	250	8
25	250	10
30	250	12

Farklı miktarlardaki klinoptilolit ile Nevresim arıtma çamuru karışımlarına uygulanan TOK analiz sonuçları ve TOK giderim verimleri Çizelge 6.6.'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.6. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışım Oranının TOK Giderimi Üzerine Etkisi (Arıtma Çamuru TOK_G: 172058 mg/kg)

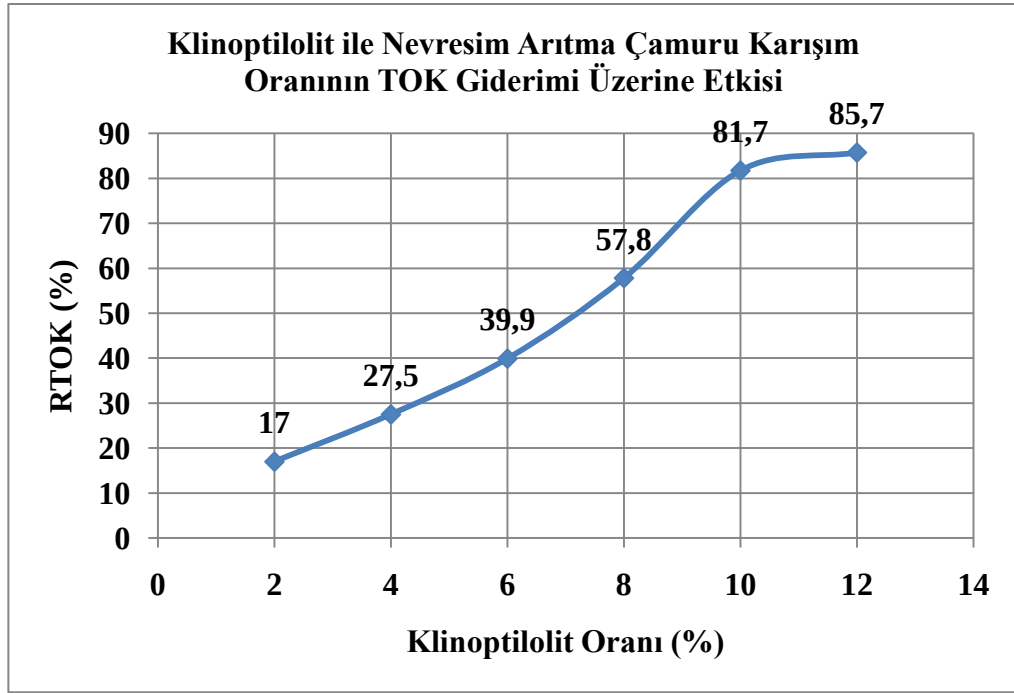
Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V	V
Klinoptilolit	Klinoptilolit (gr)	5	10	15	20	25	30
	Arıtma Çamuru (gr)	250	250	250	250	250	250
	Klinoptilolit Oranı (%)	2	4	6	8	10	12
	TOK _Ç (mg/kg)	142846	124780	103430	72600	31567	24689
	R _{TOK} (%)	17,0	27,5	39,9	57,8	81,7	85,7

TOK_G: Toplam Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

TOK_Ç: Toplam Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru- Klinoptilolit karışımı)

R_{TOK}: Toplam Organik Karbon giderim verimi

Grafik 6.1. Klinoptilolit Oranının Nevresim Arıtma Çamurundaki TOK Giderim Verimi Üzerine Etkisi



Farklı miktarlardaki klinoptilolit ile Nevresim arıtma çamuru karışımlarına uygulanan ÇOK analiz sonuçları ve ÇOK giderim verimleri Çizelge 6.7.'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.7. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışım Oranının ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi (Arıtma Çamuru ÇOK_G: 3273 mg/l)

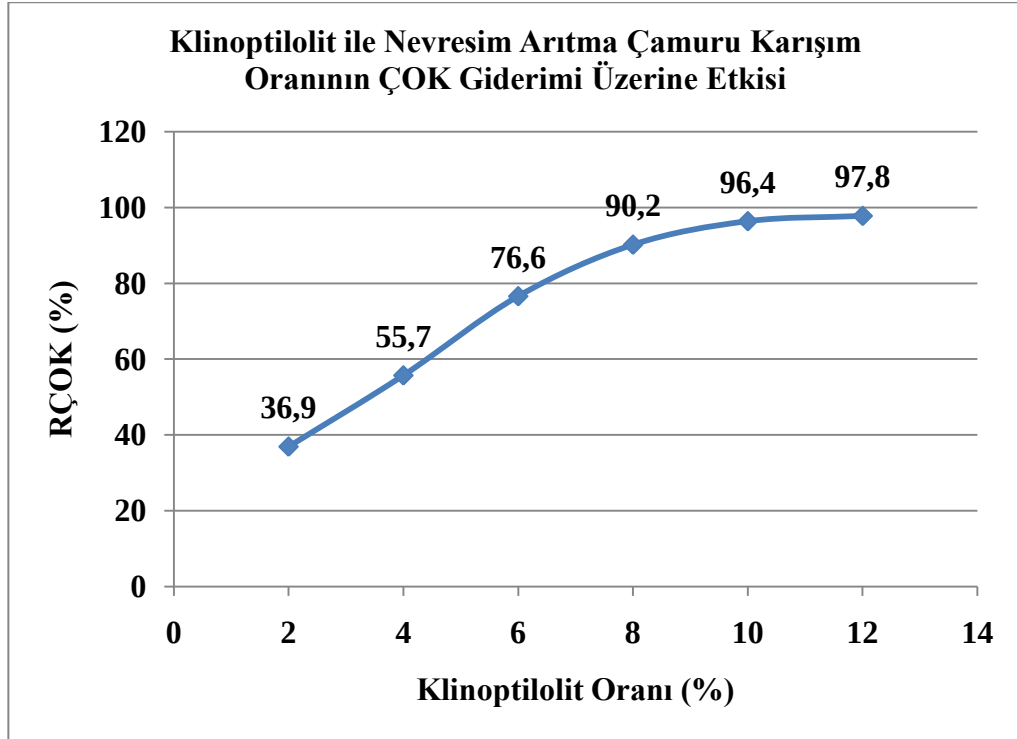
Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V	V
Klinoptilolit	Zeolit (gr)	5	10	15	20	25	30
	Arıtma Çamuru (ml)	250	250	250	250	250	250
	Klinoptilolit Oranı (%)	2	4	6	8	10	12
	ÇOK _G (mg/l)	2065	1450	765	320	118	72
	R _{ÇOK} (%)	36,9	55,7	76,6	90,2	96,4	97,8

ÇOK_G: Çözünmüş Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

ÇOK_G: Çözünmüş Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru- Klinoptilolit karışımı)

R_{ÇOK}: Çözünmüş Organik Karbon giderim verimi

Grafik 6.2. Klinoptilolit Oranının Nevresim Arıtma Çamurundaki ÇOK Giderim Verimi Üzerine Etkisi



6.2.2. Perde Arıtma Çamurlarına Uygulanan Klinoptilolit Miktarlarının TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi

Bu aşamada Nevresim için yapılan analizler Perde arıtma çamurlarına da uygulanmıştır. Bu karışımlara da aynı işlemler uygulanarak TOK ve ÇOK analizleri yapılmıştır. Perde Fabrikası arıtma çamuru kullanılarak elde edilen TOK giderim verimleri Çizelge 6.8.'de, ÇOK giderim verimleri ise Çizelge 6.9.'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.8. Klinoptilolit ile Perde Arıtma Çamuru Karışım Oranının TOK Giderimi Üzerine Etkisi (Arıtma Çamuru TOK_G: 221574 mg/kg)

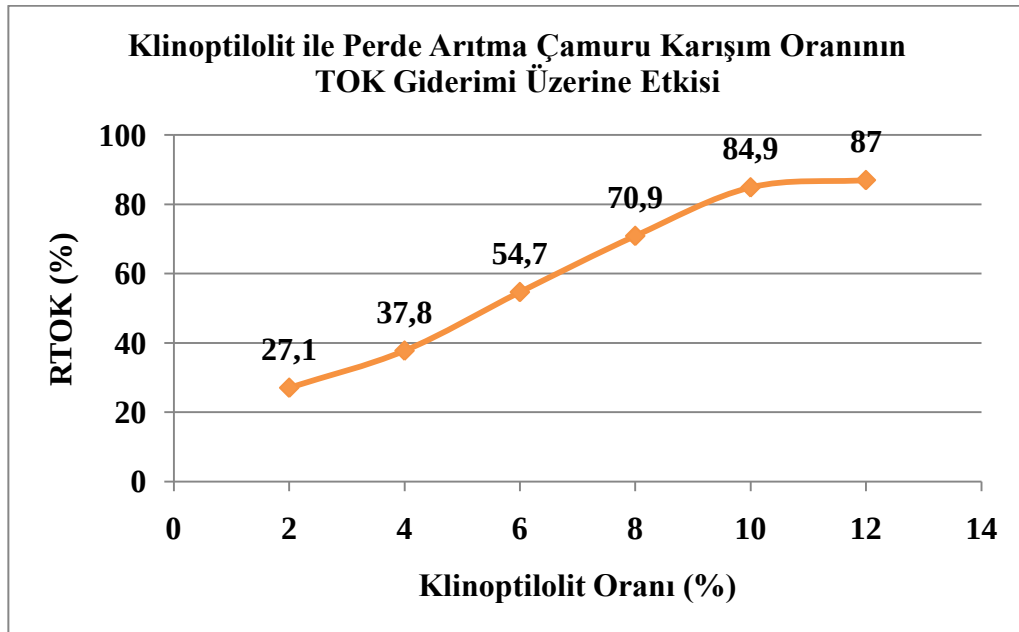
Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V	V
Klinoptilolit	Zeolit (gr)	5	10	15	20	25	30
	Arıtma Çamuru (gr)	250	250	250	250	250	250
	Klinoptilolit Oranı (%)	2	4	6	8	10	12
	ÇOK _Ç (mg/l)	161500	137788	100288	64566	33567	28890
	R _{ÇOK} (%)	27,1	37,8	54,7	70,9	84,9	87,0

TOK_G: Toplam Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

TOK_Ç: Toplam Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru-Klinoptilolit karışımı)

R_{TOK}: Toplam Organik Karbon giderim verimi

Grafik 6.3. Klinoptilolit Miktarının Perde Arıtma Çamurundaki TOK Giderim Verimi Üzerine Etkisi



Çizelge 6.9. Klinoptilolit ile Perde Arıtma Çamuru Karışım Oranının ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi (Arıtma Çamuru ÇOK_G: 784,5 mg/l)

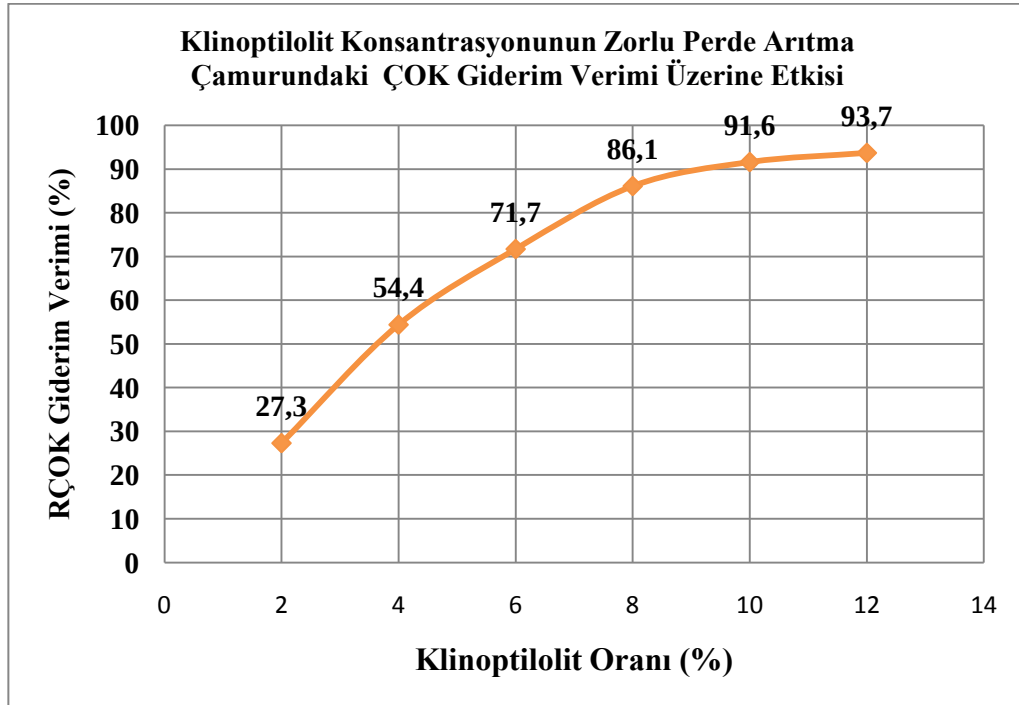
Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V	V
Klinoptilolit	Zeolit (gr)	5	10	15	20	25	30
	Arıtma Çamuru (ml)	250	250	250	250	250	250
	Klinoptilolit Oranı (%)	2	4	6	8	10	12
	ÇOK _Ç (mg/l)	570	358	222	109	66,1	49,1
	R _{ÇOK} (%)	27,3	54,4	71,7	86,1	91,6	93,7

ÇOK_G: Çözünmüş Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

ÇOK_Ç: Çözünmüş Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru- Klinoptilolit karışımı)

R_{ÇOK}: Çözünmüş Organik Karbon giderim verimi

Grafik 6.4. Klinoptilolit ile Perde Arıtma Çamurundaki Karışımın ÇOK Giderim Verimi Üzerine Etkisi



6.2.3. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi

Klinoptilolit ve Nevresim arıtma çamuru numunesinin karışımları üzerine pH'ın TOK ve ÇOK giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Çizelge 6.10.'da deneyde kullanılan sabit değerler gösterilmiştir. Çizelge 6.11.'de TOK giderim verimi, Çizelge 6.12.'de ÇOK giderim verimi gösterilmiştir.

Çizelge 6.10. Farklı pH'larda Klinoptilolit ve Arıtma Çamuru Deneylerinde Kullanılan Sabit Değerler

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	30
Karıştırma Hızı (rpm)	200
Karıştırma Süresi (dk)	60
Klinoptilolit Oranı (%)	12
Klinoptilolit Miktarı (gr)	30
Nevresim Arıtma Çamuru (gr-*ml)	250

Kullanılan pH değerleri 2-4-6-8-10'dur.

Çizelge 6.11. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın TOK Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V
Klinoptilolit	pH _G	2	4	6	8	10
	pH _Ç	2,19	4,60	6,31	7,45	8,88
	TOK _G (mg/kg)	172058	172058	172058	172058	172058
	TOK _Ç (mg/kg)	25680	25008	24689	26543	25950
	R _{TOK} (%)	85,1	85,5	85,7	84,6	84,9

pH_G: pH giriş değeri (Arıtma Çamuru)

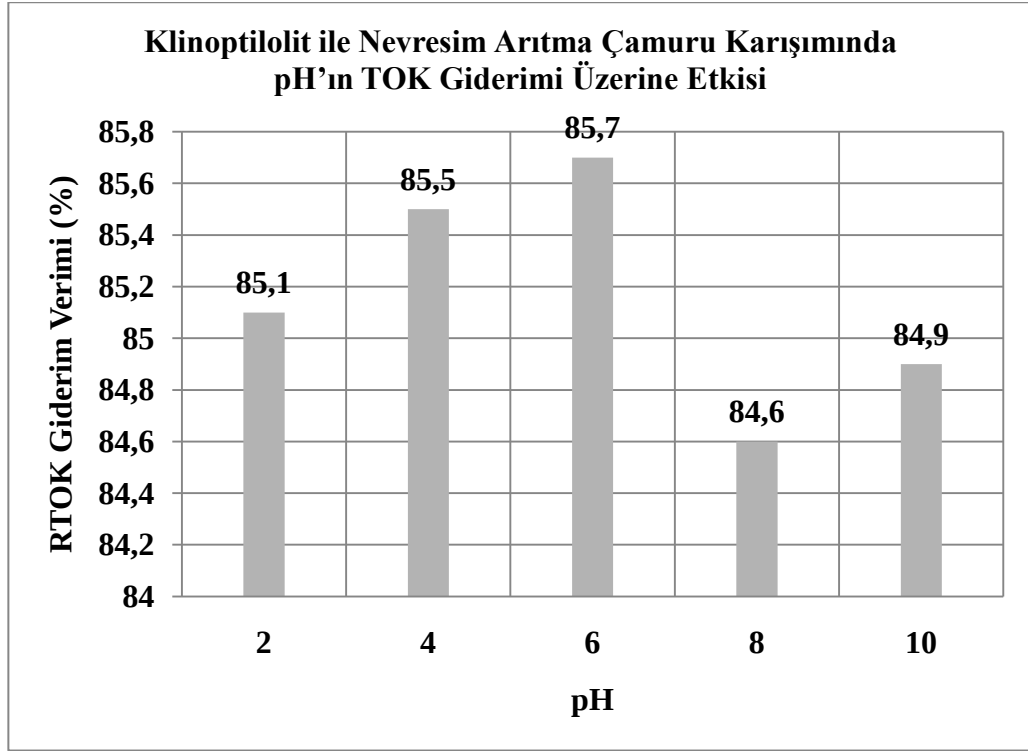
pH_Ç: pH çıkış değeri (Arıtma Çamuru- Klinoptilolit karışımı)

TOK_G: Toplam Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

TOK_Ç: Toplam Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru-Klinoptilolit karışımı)

R_{TOK}: Toplam Organik Karbon giderim verimi

Grafik 6.5. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın TOK Giderimi Üzerine Etkisi



Çizelge 6.12. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V
Klinoptilolit	pH _G	2	4	6	8	10
	pH _Ç	2,15	4,50	6,27	7,51	9,03
	ÇOK _G (mg/l)	3273	3273	3273	3273	3273
	ÇOK _Ç (mg/l)	73,5	78,0	72,0	77,8	79,0
	R _{ÇOK} (%)	97,8	97,6	97,8	97,6	97,6

pH_G: pH giriş değeri (Arıtma Çamuru)

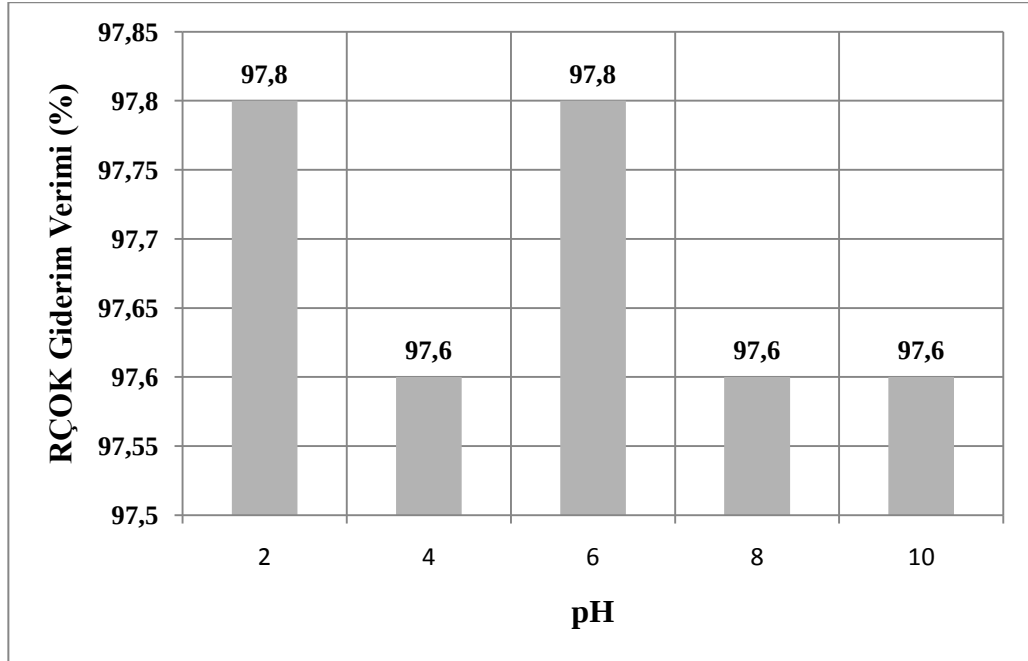
pH_Ç: pH çıkış değeri (Arıtma Çamuru- Klinoptilolit karışımı)

ÇOK_G: Çözülmüş Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

ÇOK_Ç: Çözülmüş Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru- Klinoptilolit karışımı)

R_{ÇOK}: Çözülmüş Organik Karbon giderim verimi

Grafik 6.6. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi



6.2.4. Klinoptilolit ile Perde Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi

Klinoptilolit ve Perde arıtma çamuru numunesinin karışımları üzerine pH'ın TOK ve ÇOK giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Çizelge 6.13.'de deneyde kullanılan sabit değerler gösterilmiştir. Çizelge 6.14.'de TOK giderim verimi, Çizelge 6.15.'de ÇOK giderim verimi gösterilmiştir.

Çizelge 6.13. Farklı pH'larda Klinoptilolit ve Perde Arıtma Çamuru Deneylerinde Kullanılan Sabit Değerler

Sıcaklık (°C)	30
Karıştırma Hızı (rpm)	200
Karıştırma Süresi (dk)	60
Klinoptilolit Oranı (%)	12
Klinoptilolit Miktarı (gr)	30
Nevresim Arıtma Çamuru (gr)	250

Kullanılan pH değerleri 2-4-6-8-10'dur.

Çizelge 6.14. Klinoptilolit ile Perde Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın TOK Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V
Klinoptilolit	pH _G	2	4	6	8	10
	pH _Ç	2,15	4,50	6,21	7,55	9,12
	TOK _G (mg/kg)	221574	221574	221574	221574	221574
	TOK _Ç (mg/kg)	29580	29250	28890	29543	29950
	R _{TOK} (%)	86,7	86,8	87,0	86,7	86,5

pH_G: pH giriş değeri (Arıtma Çamuru)

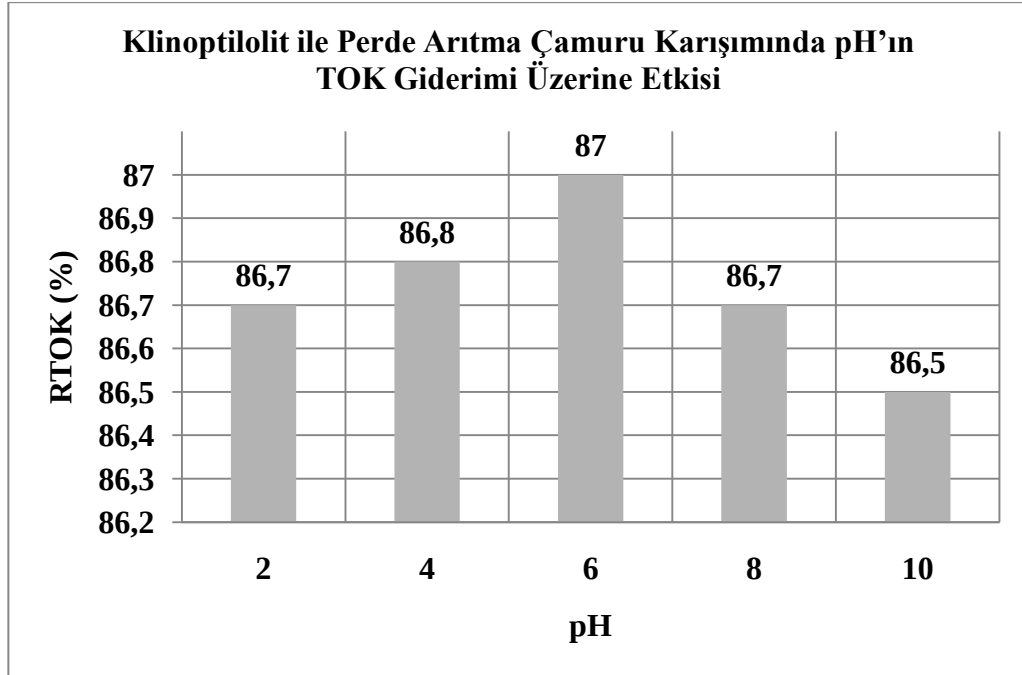
pH_Ç: pH çıkış değeri (Arıtma Çamuru- Klinoptilolit karışımı)

TOK_G: Toplam Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

TOK_Ç: Toplam Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru-Klinoptilolit karışımı)

R_{TOK}: Toplam Organik Karbon giderim verimi

Grafik 6.7. Klinoptilolit ile Perde Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın TOK Giderimi Üzerine Etkisi



Çizelge 6.15. Klinoptilolit ile Perde Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V
Klinoptilolit	pH _G	2	4	6	8	10
	pH _Ç	2,19	4,71	6,41	7,41	9,53
	ÇOK _G (mg/l)	784,5	784,5	784,5	784,5	784,5
	ÇOK _Ç (mg/l)	50,6	52,1	49,1	49,9	51,9
	R _{ÇOK} (%)	93,6	93,4	93,7	93,6	93,4

pH_G: pH giriş değeri (Arıtma Çamuru)

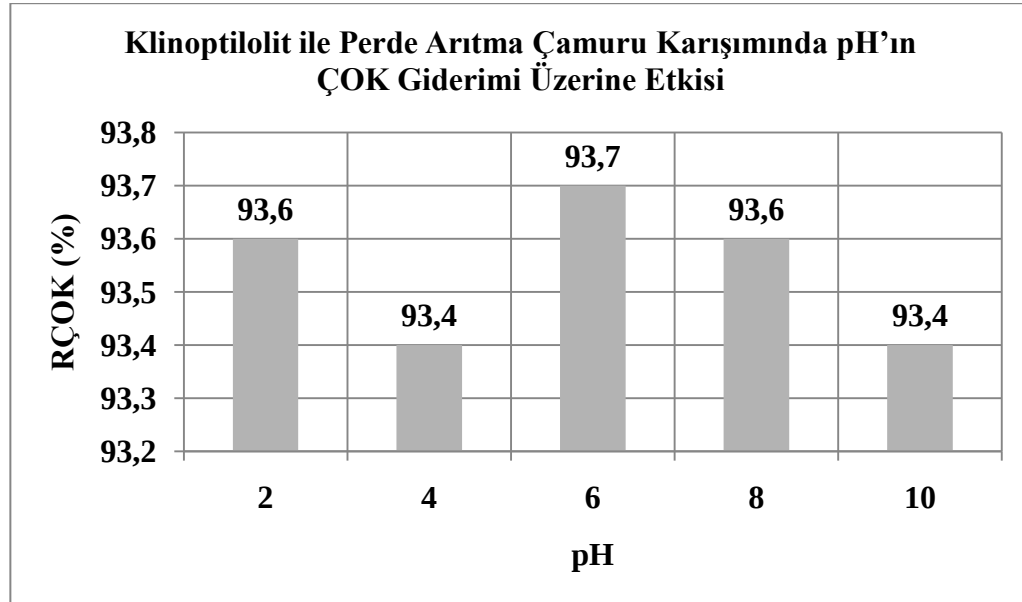
pH_Ç: pH çıkış değeri (Arıtma Çamuru- Klinoptilolit karışımı)

ÇOK_G: Çözünmüş Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

ÇOK_Ç: Çözünmüş Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru- Klinoptilolit karışımı)

R_{ÇOK}: Çözünmüş Organik Karbon giderim verimi

Grafik 6.8. Klinoptilolit ile Perde Arıtma Çamuru Karışımında pH'ın ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi



Yapılan analiz sonuçlarına göre en uygun pH'ın 6 olduğu anlaşılmaktadır. pH 6'da elde edilen verilere bakıldığında en yüksek verimin ortaya çıktığı görülmektedir. Ancak pH'ın TOK ve ÇOK giderimi üzerine etkisi çok büyük değildir.

6.2.5. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında Karıştırma Süresinin TOK ve ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi

Klinoptilolit ve Nevresim arıtma çamuru numunesinin karışımları üzerine karıştırma süresinin TOK ve ÇOK giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Çizelge 6.16.'da deneyde kullanılan sabit değerler gösterilmiştir. Çizelge 6.17.'de TOK giderim verimi, Çizelge 6.18.'de ÇOK giderim verimi gösterilmiştir.

Çizelge 6.16. Farklı Karıştırma Sürelerinde Klinoptilolit ve Arıtma Çamuru Deneylerinde Kullanılan Sabit Değerler

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	30
Karıştırma Hızı (rpm)	200
pH	6
Klinoptilolit Oranı (%)	12
Klinoptilolit Miktarı (gr)	30
Nevresim Arıtma Çamuru (gr-*ml)	250

Kullanılan karıştırma süreleri 5-15-30-60-90-120-240 dk'dır.

Çizelge 6.17. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında Karıştırma Sürelerinin TOK Giderimi Üzerine Etkisi

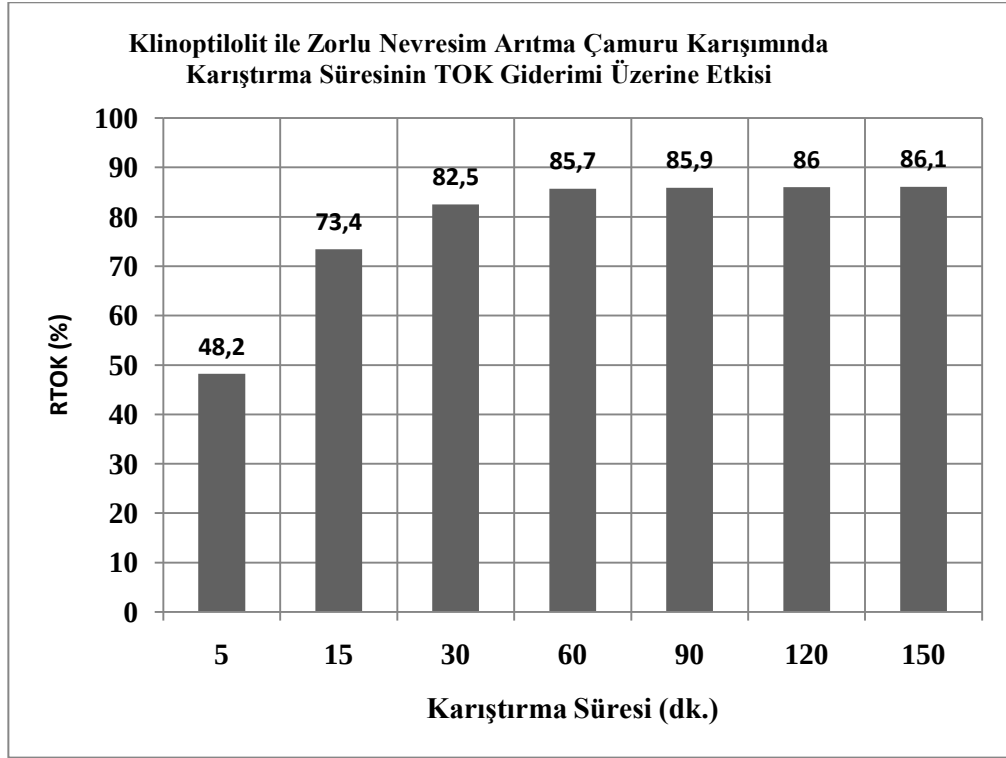
Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V	VI	VII
Klinoptilolit	Karıştırma Süresi (dk)	5	15	30	60	90	120	240
	TOK _G (mg/kg)	172058	172058	172058	172058	172058	172058	172058
	TOK _Ç (mg/kg)	89056	45720	30088	24689	24290	24050	23945
	RTOK (%)	48,2	73,4	82,5	85,7	85,9	86,0	86,1

TOK_G: Toplam Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

TOK_Ç: Toplam Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru-Klinoptilolit karışımı)

R_{TOK}: Toplam Organik Karbon giderim verimi

Grafik 6.9. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında Karıştırma Hızının TOK Giderimi Üzerine Etkisi



Çizelge 6.18. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında Karıştırma Hızının ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi

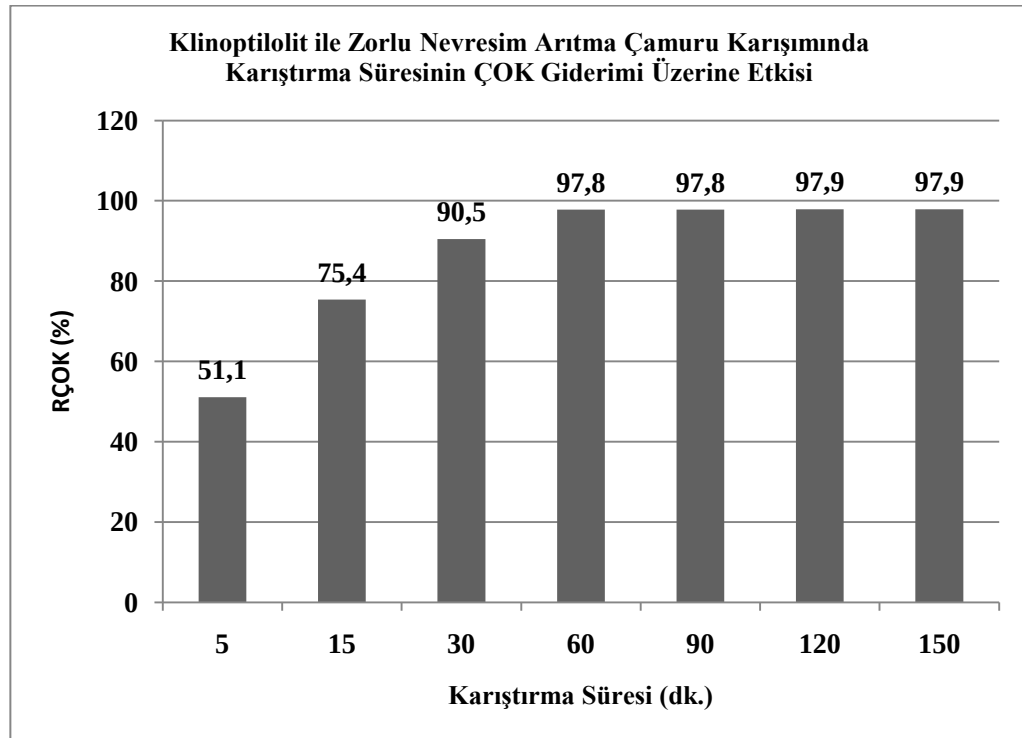
ÇOK_G: Çözülmüş Organik Karbon giriş değeri (Arıtma Çamuru)

ÇOK_Ç: Çözülmüş Organik Karbon çıkış değeri (Arıtma Çamuru-Klinoptilolit karışımı)

R_{ÇOK}: Çözülmüş Organik Karbon giderim verimi

Adsorbant	Parametre	I	II	III	IV	V	VI	VII
Klinoptilolit	Karıştırma Süresi (dk)	5	15	30	60	90	120	240
	ÇOK _G (mg/kg)	3272	3272	3272	3272	3272	3272	3272
	ÇOK _Ç (mg/kg)	1601	804	312	72	71	70	69
	R _{ÇOK} (%)	51,1	75,4	90,5	97,8	97,8	97,9	97,9

Grafik 6.10. Klinoptilolit ile Nevresim Arıtma Çamuru Karışımında Karıştırma Hızının ÇOK Giderimi Üzerine Etkisi



6.3. Adsorpsiyon İzotermi

6.3.1. Langmuir İzotermi

Klinoptilolit için Langmuir İzoterm değerleri Çizelge 6.16.'da ve klinoptilolit için Langmuir İzoterm Grafiği 6.9.'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.19. Klinoptilolit için Langmuir İzoterm Değerleri

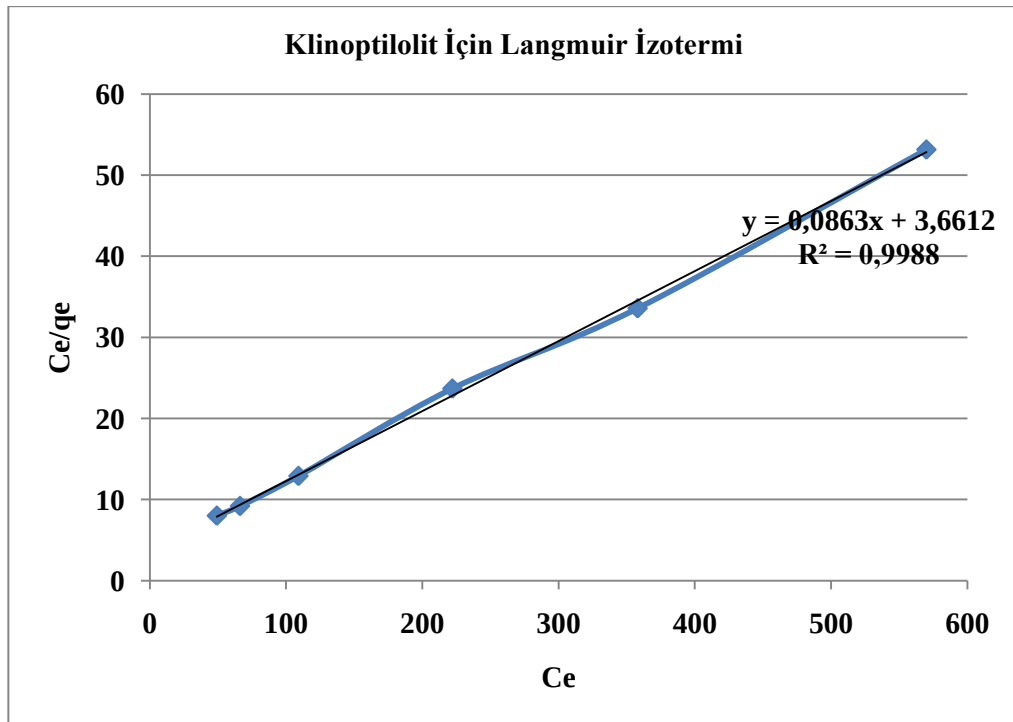
q_e	C_0	C_e	V	m	C_e / q_e
	mg/l	mg/l	ml	mg	
10,73	784,5	570	250	5000	53,15
10,66	784,5	358	250	10000	33,58
9,38	784,5	222	250	15000	23,68
8,44	784,5	109	250	20000	12,91
7,18	784,5	66,1	250	25000	9,20
6,13	784,5	49,1	250	30000	8,01

$$q_e = V (C_0 - C_e) / m$$

q_e : Adsorplanan ÇOK miktarı V : Numune hacmi m : Adsorban miktarı

C_0 : ÇOK Giriş Konsantrasyonu C_e : ÇOK Çıkış (Denge) Konsantrasyonu

Grafik 6.11. Perde Çamur Eluatında Kullanılan Klinoptilolit için Langmuir İzoterm Grafiği



Kinetik Parametre Hesabı;

$$\frac{1}{a} = 0,086 \quad a = 11,62 \quad (6.1.)$$

$$\frac{1}{a.b} = 3,661 \quad a.b = 0,273 \quad (6.2.)$$

$$b = 0,0235$$

$$q_e = \frac{0,27 \times C_e}{1 + 0,0235 C_e} \quad (6.3.)$$

6.3.2. Freundlich İzotermi

Klinoptilolit için Freundlich İzoterm değerleri Çizelge 6.17.'de ve klinoptilolit için Freundlich İzoterm Grafiği 6.10.'da gösterilmiştir.

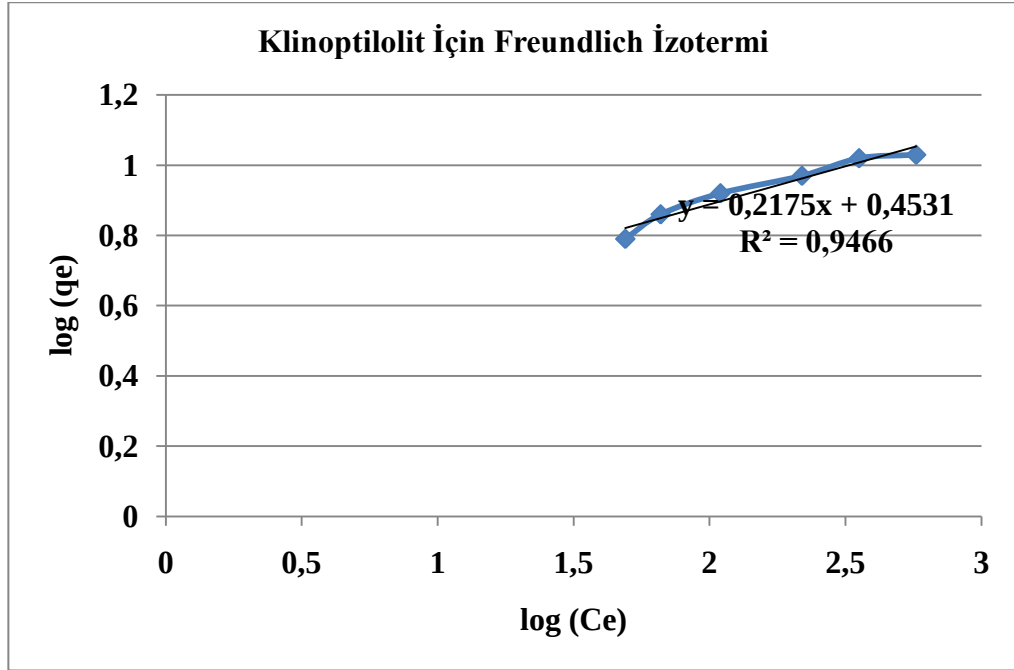
Çizelge 6.20. Klinoptilolit için Freundlich İzoterm Değerleri

q_e	C_0	C_e	V	m	$\log (C_e)$	$\log (q_e)$
	mg/l	mg/l	ml	mg		
10,73	784,5	570	250	5000	2,76	1,03
10,66	784,5	358	250	10000	2,55	1,02
9,38	784,5	222	250	15000	2,34	0,97
8,44	784,5	109	250	20000	2,04	0,92
7,18	784,5	66,1	250	25000	1,82	0,86
6,13	784,5	49,1	250	30000	1,69	0,79

$$\log K_f = 0,453 \quad \frac{1}{n} = 0,217 \quad K_f = 2,838$$

$$q_e = 2,8 C_e^{0,22} \quad (6.4.)$$

Grafik 6.12. Perde Çamur Eluatında Kullanılan Klinoptilolit için Freundlich İzoterm Grafiği



İzotermelerin yorumlanmasına bakılırsa klinoptilolit ile yapılan analizler sonucunda izoterm eğrileri Langmuir ve Freundlich İzotermlerinin her ikisinde uygundur. Ancak Langmuir İzotermi ile temsil edilmesinin daha uygun olduğu söylenebilir.

7. MALİYET ANALİZİ

Fayda maliyet analizi yapılmak istenirse;

Atık ve Artıkları Arıtma, Yakma ve Değerlendirme tesisine 200 km mesafede bir işletme için bir kamyon atık nakliyesinde (15 ton) 1000 TL+KDV'ye taşınmaktadır.

Orijinal arıtma çamurunun analizleri sonucunda tehlikeli atık ve üstü olması durumunda; Atık ve Artıkları Arıtma, Yakma ve Değerlendirme tesisine atık kabulü bedeli: 650 TL+KDV/ton (İZAYDAŞ, 2010)

15 ton atığın bertaraf bedeli: $15 \text{ ton} \times 650 \text{ TL+KDV/ton} = 9750 \text{ TL+KDV}$

Nakliye + Bertaraf bedeli: $(1000 + 9750) \text{ TL+KDV} = 10750 \text{ TL+KDV}$ dir.

İşlem görmüş arıtma çamurunun tehlikesiz ve/veya inert atık durumuna gelmesinde Düzenli Depo Tesislerine atık kabulü bedeli: 155 TL+KDV/ton (İZAYDAŞ, 2010).

15 ton atığın bertaraf bedeli: $15 \text{ ton} \times 155 \text{ TL+KDV/ton} = 2325 \text{ TL+KDV}$

Yaklaşık %12 klinoptilolit kullanımında arıtma çamuru iyileştirilebiliyor.

15 ton atık için kullanılacak klinoptilolit miktarı 1,8-2 ton'dur.

Harcanan klinoptilolit bedeli= $2 \text{ ton} \times 240 \text{ TL+KDV/ton} = 480 \text{ TL+KDV}$

Nakliye bedeli de yaklaşık 600 TL+KDV olacaktır.

Nakliye+Bertaraf bedeli+Klinptilolit $(600 + 2325 + 480) \text{ TL+KDV} = 3405 \text{ TL+KDV}$ dir.

Yapılan hesaplamalara göre %68 (*) daha ekonomik olduğu söylenebilir.

Klinoptilolit satış bedeli: 240 TL+KDV/ton (Rota, 2009)

50 km'ye kadar nakliye ve taşıma bedeli: 10 TL+KDV/km

50 km-100 km arası nakliye ve taşıma bedeli: 8 TL+KDV/km

100 km-200 km arası nakliye ve taşıma bedeli: 6 TL+KDV/km

200 km'den sonra nakliye ve taşıma bedeli: 5 TL+KDV/km

(*) Diğer faktörler göz önüne alınmamıştır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde çevre yatırımlarının diğer yatırımlar kadar önem arz ettiği şüphe duyulmaz bir gerçektir. Bir tekstil endüstrisi modelini düşünürsek hammaddeden nihai ürün çıkışına kadar maliyetini etkileyen faktörler arasında nasıl ki hammadde, elektrik sarfiyatı, nakliyat, çalışan personel sayısı ve vasfı, vergiler, kumaş ve boya kalitesi gibi kalemler etkin rol alıyorsa çevre yatırımları da en az bunlar kadar etkin bir rol almaktadır.

Çevre sorunları ilk etapta oluşmadan önce giderilmesi istenen ancak bunun mümkün olmadığı durumlarda, kaynağında giderilmesi planlanan, tamamen giderilemiyorsa da ulusal ve/veya uluslararası mevzuatlar çerçevesinde istenen kriterlere indirgenebilen en ekonomik ve en uygun teknolojiyle giderilmelidir.

Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamurları çevre sorunlarından biridir. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY) ve Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği (TKKY) arıtma çamurlarının ulusal çevre mevzuatları açısından değerlendirilmesine yardımcı olan yönetmeliklerdir.

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan arıtma çamurlarına uygulanan klinoptilolit (doğal zeolit) ile adsorpsiyonu sayesinde ÇOK ve TOK değerlerinin yüksek düzeyde giderildiği görülmektedir. Bu giderimin hem çevresel açıdan faydaları mevcut olup hem de ekonomik açıdan faydaları mevcuttur. ÇOK ve TOK değerlerinin tekstil endüstrisinde kullanılan organik maddeler sebebiyle limitlerin çok üzerinde olduğu yapılan deneylerle gösterilmiştir. TAKY kapsamında arıtma çamurları inert atık, tehlikesiz atık ve tehlikeli atık sınıfında olabilir. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı'ndan yetki alan atık yakma ve değerlendirme tesisleri tehlikeli atıkları kabul etmektedir. İnert atıklar ve tehlikesiz atıklar düzenli depo tesislerinde veya permeabilitenin $k \leq 10^{-7}$ ve en az 1 metre kile eşdeğer geçirimsizliğin sağlandığının ve yer altı su seviyesine maksimum 1 metre olduğunun Bakanlığa belgelendiği alanlarda depolanabilir. Bu alanlar içinde Büyükşehir Belediyeleri ve diğer belediyelerin düzenli depo alanları sayılabilir.

Atık yönetimi bir diğ er önem arz eden konudur. Atık yönetiminde atıkların oluştuğu yerde depolanması/bertarafı veya en yakın yerde depolanması/bertarafı esastır. Yapılan  alışmalar neticesinde 1 ton tekstil endüstrisi arıtma çamuru için yaklaşık 100-120 kg klinoptilolit ile arıtma çamuru ÇOK ve TOK değerleri inert atık ve tehlikesiz atık sınırını sağlamaktadır.

Klinoptilolit ve diğ er zeolit  eşitleri ülkemizde oldukça fazla kaynağa sahip bir maddedir. Zeolitle yapılan çevresel uygulamalar ile zeolitlerin adsorplama, iyon değiştirme, katalizör gibi etkileri bilindikçe ve bunlar uygulandıkça zeolit maddesine olan ilgide artacaktır. Bu sayede hem zeolit bol miktarda çıkarılacak hem de maliyeti ekonomik hale gelecektir.

Deney sonucu oluşacak klinoptilolit atıkları ise düzenli depo tesislerinde geçirimsizlik maddesi olarak kullanılabilir. Klinoptilolit normal şartlar altında adsorpladığı organik karbonu geri vermemektedir. Bunun açığa çıkabilmesi için zeolitin kimyasal yapısının bozunması gerekir. Zeolitin 700⁰C'ye kadar ısıya dayanımlı olduğu, yağmur ve sızıntı sularını tuttuğu da bilinmektedir.

KAYNAKLAR

Akça, L., Sevimli, M. F., ve Alp, K., Boya Sanayi Arıtma Tesisi Çamurlarının Karakterizasyonu ve Uzaklaştırılması, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 1998.

Aksu, Z. ve Tezer, S., Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a Batch System: Effect of Temperature, Process Biochemistry, 2000.

Aniş, P., Tekstil Ön Terbiyesi, Uludağ Üniversitesi, 1998.

Anonymous, Use of Reclaimed Water and Sludge in Food Crop Production, National Academy Press, Washington D.C., 1996.

Ardalı, Y., ve Büyükgüngör, H., Endüstriyel Atıksulardan Aktifkarbon Adsorpsiyonu ile Ağır Metal Arıtımı, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 1990.

Arıkan, O.A., ve Öztürk, İ., Arıtma Çamuru Kompostlaştırılmasında Organik Evsel Katı Atık İlavesinin Etkisi, İTÜ Dergisi, İstanbul, 2005.

ARTEK Mühendislik Çevre Ölçüm ve Danışmanlık Hizmetleri Ticaret Limited Şirketi, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Yeterlilik Belge No: 34/073/2007, 2008.

Berkem, A.R. ve Baykut, S., Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1984.

Bilgin, N., Eyüpoğlu, H. ve Üstün, H., Biyokatıların (Arıtma Çamurlarının) Arazide Kullanımı. ASKİ Arıtma Tesisi Başkanlığı, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Araştırma Enstitüsü, Ankara, 2002.

Çalış, N., Manisa-Gördes Bölgesi Zeolitlerinin Zenginleştirilmesinde Yapısal Özelliklerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 9 Eylül Üniversitesi, İzmir, 2003.

Çetinel, G., Dünya'da ve Türkiye'de Zeolit, MTA Fizibilite Etüd Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, Ankara, 1993.

Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 2002.

Environmental Protection Agency (EPA), Emergency Planning And Community Right-To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry, 2000.

Environmental Protection Agency (EPA), Profile Of The Textile Industry, U.S. Government Printing Office Superintendent Of Documents, Washington, 1997.

Epstein, E., Land Application of Sewage Sludge and Biosolids. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 2003.

Filibeli A., Arıtma Çamurlarının İşlenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, 2002.

Germirli, F., Orhon, D. ve Tünay, O., Tekstil Endüstrisinde Atıksu Özelliklerini Etkileyen Faktörler: Örnek Tesislerde Uygulama, 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1990.

Gezergen Asma, S., Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 1998.

Göknıl, H., Toröz, İ., ve Çımşıit, Y., Tekstil Endüstriſi Atıksularında Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, Ankara, 1984.

Gündoğdu, M.N., Yalçın, H., Temel, A. ve Clauer, N., Geological, Mineralogical and Geochemical Characteristics of Zeolite Deposits Associated With Borates İn the Bigadiç, Emet and Kırka Neogene Lacustrine Basins, Western Turkey, Mineralium Deposita, 1996.

Hanson, A., Natural zeolites. Industrial Minerals, 1995.

Hing, L. C., Matthews, P., Namer J., Okuno, N. and Spinoza, L., Sludge Management in Highly Urbanized Areas, Water Science Technology., 1996.

İZAYDAŞ İzmit Atık ve Artıkları Arıtma Yakma ve Değerlendirme A.Ş., www.izaydas.com.tr, 2010.

Kanlıoğlu, B.Ü., Pamuklu Tekstil Endüstriſi Atıksularında İyon Çifti Ekstraksiyonu Metodu ile Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 2000.

Kestioğlu K., Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi Boyutlandırma Kriterleri, Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayınları, Bursa, 2001.

Kestioğlu, K., Tekstil Çıkış Sularından Adsorblama Tekniğı İle Renk Giderimi, İ.T.Ü. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 1992.

Kırdar, E., Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1995.

Kobyay, M., Adsorpsiyon Prosesleri, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Kocaeli, 2001.

Kocakuşak, S., Savaşçı, .T. ve Ayok, T., Doğal Zeolitler ve Kullanım
Alanları, TÜBİTAK Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü
Yayını, Kocaeli, 2001.

Metcalf and Eddy, Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse,
McGraw-Hill International Editions, 1991.

Orhun ., Zeolitlerde İyon Değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları,
Eskişehir, 1997.

Öztürk, İ., Timur, H., ve Koşkan, U., Atıksu Arıtımının Esasları Kılavuzu,
Eysel ve Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma amurlarının Kontrolü, evre
ve Orman Bakanlığı, 2005.

Rota Madencilik, Doğal Zeolit Klinoptilolit reticisi,
www.zeoliteproducer.com, 2009.

Sabah, Y., Doğal Zeolitlerin Su Yumuşatımında Kullanılması, Yüksek Lisans
Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya, 1997.

Sarıiz, K., ve Nuhoğlu, İ., Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği,
Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1992.

şengül, F., Endüstriyel Atıksuların Arıtılması, 9 Eylül Üniversitesi, İzmir,
1989.

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Değişik R.G.: 04.09.2009/27339.

Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. ve Filizova, L.D., Natural Zeolites, Simon and Schuster International Group, Moskova, 1992.

Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1996.

Vardar, C., Şar, A., Tekstil Atıksularının Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 1998.

Voyutsky, S., Colloid Chemistry: Mir Publishing, Moscow, 1978.

Weber, J.R., Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, USA, 1972.

Yalçın, H., Eosen Yaşlı Denizaltı Volkanizması ile İlişkili İç Kuzey Anadolu Zeolit Oluşumları, Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri, Cumhuriyet Üniversitesi, 1997.

Yörükoğulları, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1997.