

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİR TEKSTİL YÜZEY AKTİF MADDESİNİN H₂O₂/UV-C PROSESİYLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN YANIT YÜZEY YÖNTEMİYLE MODELLENMESİ
VE OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Aslı AKIN**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİR TEKSTİL YÜZEY AKTİF MADDESİNİN H₂O₂/UV-C PROSESİYLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN YANIT YÜZEY YÖNTEMİYLE MODELLENMESİ
VE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslı AKIN

(501071702)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 02 Haziran 2009

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nazik ARTAN (İTÜ)

Prof. Dr. Ömer AKGİRAY (MÜ)

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı yöneten, ilgisi, bilgi birikimi ve hoşgörüsü ile her koşulda desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON'a çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca ve tezimin yazım aşamasında yoğun ilgi ve yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya ve tezimin yazımı süresince bana her bakımdan destek olan arkadaşlarım Gökçe TÜRELİ, Betül Hande GÜRSOY ve Nuray AYTEN'e ve son olarak, sevgi ve anlayışları için aileme teşekkürü borç bilirim.

Haziran 2009

Aslı AKIN
Çevre MÜHENDİSİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	5
2.1 Tekstil Endüstrisi.....	5
2.1.1 Endüstrinin tanımı.....	5
2.1.2 Tekstil ön hazırlama işlemleri.....	5
2.1.3 Tekstil endüstrisinde temel çevresel sorunlar.....	7
2.1.4 Tekstil endüstrisinde yüzey aktif maddeler.....	8
2.2 Yüzey Aktif Maddeler.....	9
2.2.1 Giriş.....	9
2.2.2 Yüzey aktif maddelerin genel kullanım alanları.....	9
2.2.2.1 Evsel ve kişisel kullanım alanları.....	9
2.2.2.2 Endüstriyel kullanım alanları.....	9
2.2.3 Yüzey aktif maddelerin tüketimi.....	10
2.2.4 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması.....	11
2.2.4.1 Noniyonik yüzey aktif maddeler.....	11
2.2.4.2 Anyonik yüzey aktif maddeler.....	11
2.2.4.3 Katyonik yüzey aktif maddeler.....	12
2.2.4.4 Amfoterik yüzey aktif maddeler.....	12
2.2.5 Yüzey aktif maddelerin çevresel davranışları.....	13
2.2.5.1 Arıtma çamurundaki davranışları.....	16
Noniyonik yüzey aktif maddeler.....	17
Anyonik yüzey aktif maddeler.....	18
Katyonik yüzey aktif maddeler.....	19
2.2.6 Yüzey aktif maddelerin toksisiteleri.....	20
2.2.7 Yüzey Aktif maddelerin arıtılabilirlikleri.....	22
2.2.7.1 Biyolojik arıtılabilirlikleri.....	22
2.2.7.2 Fizikokimyasal yöntemlerle arıtılabilirlikleri.....	24
2.3 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	26
2.3.1. Giriş.....	26
2.3.2 İleri oksidasyon proseslerinin uygulama alanları.....	27
2.3.3 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri.....	28
2.3.3.1 Doğrudan UV fotoliz ve VUV fotolizi.....	28
2.3.3.2 O ₃ /UV-C ve O ₃ / H ₂ O ₂ / UV-C prosesi.....	29

2.3.3.3 Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları (örn. TiO_2 / UV-A).....	30
2.3.3.4 Sonikasyon/UV-C.....	30
2.3.3.5 Foto-Fenton prosesi.....	31
2.3.3.6 H_2O_2 / UV-C prosesi.....	32
Fotoliz.....	33
H_2O_2 /UV-C prosenin oksidasyon mekanizması.....	35
2.4 H_2O_2 /UV-C Prosesine Etki Eden Faktörler.....	36
2.4.1 Başlangıç pH'sının etkisi.....	36
2.4.2 Kirletici konsantrasyonunun etkisi.....	37
2.4.3 Oksidan (H_2O_2) dozunun etkisi.....	37
2.4.4 Işık akısının etkisi.....	38
2.4.5 Reaksiyon süresinin etkisi.....	38
2.5 Yüzey Aktif Maddelerin Foto-Fenton ve H_2O_2 /UV-C Prosesleriyle Yapılmış Arıtılabilirlik Çalışmaları.....	38
2.6 Yanıt Yüzey Yöntemi.....	41
2.6.1 Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak yapılmış modelleme ve optimizasyon çalışmaları.....	43
2.7 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri.....	44
2.7.1 Yüzey aktif maddelerle yapılmış aktif çamur inhibisyon deneylerine Örnekler.....	45
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	47
3.1 Yüzey Aktif Madde.....	47
3.1.1 UV spektroskopisi tarama sonuçları.....	47
3.1.2 HPLC kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması.....	48
3.1.3 KOİ ve TOK kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması.....	49
3.2 Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler.....	51
3.3 Fotoreaktörler ve Işık Kaynakları.....	51
3.4 Fotokimyasal Oksidasyon Deneylerinin Yürütülmesi: Foto-Fenton ve H_2O_2 /UV-C.....	53
3.4.1 Foto-Fenton prosesi deneyleri.....	53
3.4.2 H_2O_2 /UV-C prosesi deneyleri.....	53
3.5 Analitik Prosedürler.....	54
3.5.1 Ana madde ölçümü.....	54
3.5.2 UV spektroskopisi taramaları.....	54
3.5.3 KOİ ölçümleri.....	54
3.5.4 TOK ölçümleri.....	54
3.5.5 Bakiye H_2O_2 ölçümleri.....	54
3.5.6 pH ölçümü.....	55
3.5.7 Askıda Katı Madde (AKM) ve Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) Deneyleri.....	55
3.5.8 OTH ölçümleri.....	55
3.6 Yanıt Yüzey Yönteminin H_2O_2 /UV-C Prosesine Uygulanması.....	55
3.6.1 Tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyon.....	56
3.6.2 Fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyon.....	57
3.6.3 Optimizasyon prosedürü.....	58
3.7 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri.....	59
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	61
4.1 Arıtılmamış WET SVS için Toksisite Deney Sonuçları.....	61
4.2 WET SVS'nin Foto-Fenton Prosesi ile Oksidasyonu.....	62

4.2.1 Başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi.....	63
4.2.2 Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi.....	66
4.2.3 Başlangıç pH'sının etkisi.....	67
4.3 WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C Prosesi ile Oksidasyonu.....	68
4.3.1 Doğrudan UV-C fotolizi ve H_2O_2 /UV-C prosesinin etkinliği.....	69
4.3.2 Başlangıç pH'sının etkisi.....	71
4.3.3 İnorganik bir radikal tutucunun (CO_3^{2-}) WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C prosesiyle ileri oksidasyonuna etkisi.....	74
4.4 WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C Prosesiyle Oksidasyonunun Yanıt Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu.....	78
4.4.1 Tam oksidasyon için Yanıt Yüzey Yöntemiyle modelleme ve optimizasyon.....	79
4.4.1.1 DeneySEL dizayn.....	79
4.4.1.2 WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C prosesiyle tam ileri oksidasyonu için YYY kapsamında bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkilerin incelenmesi.....	83
Reaksiyon süresinin ve giriş H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi.....	83
Reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi.....	84
Giriş H_2O_2 ve giriş KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi.....	86
Reaksiyon süresinin ve giriş H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi...	87
Reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi....	87
Giriş H_2O_2 ve giriş KOİ konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi.....	89
4.4.1.3 Tam oksidasyon için deneySEL koşulların belirlenmesi.....	91
4.4.1.4 Model ve deneySEL çıktıların karşılaştırılması.....	91
4.4.2 Kısmen oksidasyon için Yanıt Yüzey Yöntemiyle modelleme ve Optimizasyon.....	94
4.4.2.1 DeneySEL dizayn.....	94
4.4.2.2 WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C prosesi ile kısmen ileri oksidasyonu için YYY kapsamında bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkilerin incelenmesi.....	97
Giriş H_2O_2 konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin KOİ giderimine etkisi.....	97
Giriş KOİ konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin KOİ giderimine etkisi.....	99
Giriş KOİ ve giriş H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi.....	100
Reaksiyon süresi ve giriş H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi.....	100
Reaksiyon süresi ve giriş KOİ konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi.....	102
Giriş KOİ ve H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi.....	104
4.4.2.3 Kısmen ileri oksidasyon için deneySEL koşullarının belirlenmesi.	105
4.4.2.4 Model ve deneySEL çıktıların karşılaştırılması.....	105
4.5 H_2O_2 /UV-C Prosesiyle Kısmen Oksidasyonun Toksisiteye Etkisi.....	106
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	109
KAYNAKLAR.....	111
EKLER.....	123

KISALTMALAR

AE	: Yağ Alkol Etoksilatlar
AES	: Alkol Eter Sülfatlar
AKM	: Askıda Katı Madde
APE	: Alkil Fenol Etoksilatlar
AU	: Aktivite Birimi
EC	: Efektif Konsantrasyon
FES	: Yağ Asidi Esterleri
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LAS	: Lineer Alkil Benzen Sülfonatlar
LC	: Letal (Öldürücü) Konsantrasyon
LD	: Letal (Öldürücü) Doz
MKD	: Merkezi Kompozit Dizaynı
NP	: Nonil Fenol
NPE	: Nonil Fenol Etoksilatlar
OECD	: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
OP	: Oksidasyon Potansiyeli
OTH	: Oksijen Tüketim Hızı
PEC	: Tahmini Çevresel Konsantrasyon
PNEC	: Tahmini Etkin Olmayan Konsantrasyon
PPG	: Propilen Glikol
PO	: Propilen Oksit
SAS	: Sekonder Alkan Sülfonatlar
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfatlar
SEA	: Sentetik Evsel Atıksu
TOK	: Toplam Organik Karbon
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UV	: Ultra Viyole
YAM	: Yüzey Aktif Maddeler
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Kimyasal ve fotokimyasal İOP'nin şematik olarak gösterimi.....	27
Çizelge 2.2: İOP'nin avantaj ve dezavantajları.....	27
Çizelge 3.1: WET SVS'nin genel özellikleri.....	47
Çizelge 3.2: Tek başına fotokimyasal arıtmıla tam oksidasyonun hedeflenmesi durumunda bağımsız proses değişkenlerinin aralıkları ve kod seviyeleri.....	56
Çizelge 3.3: Tek başına fotokimyasal arıtmıla tam oksidasyon hedeflenmesi durumunda modelce belirlenen deney setleri.....	57
Çizelge 3.4: Fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda proses değişkenlerinin aralıkları ve kod seviyeleri.....	58
Çizelge 3.5: Fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda modelce belirlenen deney setleri.....	58
Çizelge 3.6: SEA çözeltisi (ISO 8192).....	59
Çizelge 4.1: Farklı pH koşullarında yürütülen deneyler için KOİ, TOK giderimi ve H ₂ O ₂ tüketim hızları (Deney koşulları: KOİ ₀ =450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ =30 mM; pH ₀ =10, 10.5, 11; t _r =120 dakika).....	74
Çizelge 4.2: Tek başına fotokimyasal arıtmıla tam oksidasyonun hedeflenmesi durumunda MKD ile belirlenen model deneyler ve deneysel olarak elde edilen bağımlı çıktılar.....	79
Çizelge 4.3: Tek başına fotokimyasal arıtmıla tam oksidasyonun hedeflenmesi durumunda modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen bağımlı çıktılar.....	81
Çizelge 4.4: WET SVS'nin H ₂ O ₂ /UV-C prosesiyle tam oksidasyonun hedeflenmesi durumunda ikinci dereceden modelin varyans analizi sonuçları.....	82
Çizelge 4.5: Programca öngörülen ve deneysel olarak belirlenen KOİ, TOK giderim verimleri ve bakiye H ₂ O ₂ miktarlarının karşılaştırılması.....	93
Çizelge 4.6: Fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda MKD ile belirlenen model deneyler ve deneysel olarak elde edilen bağımlı çıktılar.....	94
Çizelge 4.7: Kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen bağımlı çıktılar.....	96
Çizelge 4.8: WET SVS'in H ₂ O ₂ /UV-C prosesiyle kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda ikinci dereceden modelin varyans analizi sonuçları	97
Çizelge 4.9: Programca öngörülen ve deneysel olarak belirlenen KOİ, TOK giderim verimleri ve bakiye H ₂ O ₂ miktarlarının karşılaştırılması.....	105

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Fotokimyasal İOP'nin, gerçekleştirildiği dalga boylarına göre şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.1: WET SVS için UV spektroskopisi tarama sonuçları.....	48
Şekil 3.2: WET SVS model kirleticisi için kalibrasyon eğrisi ve denklemi	49
Şekil 3.3: WET SVS model kirleticisine ait standart çalışma çözeltileri HPLC kromatogramları.....	49
Şekil 3.4: Model kirletici WET SVS için mg/L WET SVS – mg/L KOİ kalibrasyon eğrisi.....	50
Şekil 3.5: Model kirletici WET SVS için mg/L WET SVS– mg/L TOK kalibrasyon eğrisi.....	52
Şekil 3.6: Foto-Fenton prosesi deney düzeneği.....	52
Şekil 3.7: H ₂ O ₂ /UV-C prosesi deney düzeneği.....	53
Şekil 4.1: WET SVS'nin farklı KOİ değerleri (150-900 mg/L) için elde edilen OTH Değerleri (Deneysel Koşullar: UAKM = 1500 mg/L).....	61
Şekil 4.2: WET SVS model kirleticisi için EC ₃₀ değerini bulmak üzere oluşturulan logKOİ-İ _{OTH} (%) doğrusu (İnkübasyon süresi = 15 dk.).....	62
Şekil 4.3: Farklı Fe ³⁺ konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 30 mM; Fe ³⁺ = 0.5, 1.5, 3.5 mM; pH ₀ = 3).....	63
Şekil 4.4: Farklı Fe ³⁺ konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 30 mM; Fe ³⁺ = 0.5, 1.5, 3.5 mM; pH ₀ = 3).....	64
Şekil 4.5: Sadece Fe ³⁺ kullanılarak yürütülen kontrol deneylerinde KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi ve foto-Fenton prosesiyle karşılaştırılması (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 30 mM; Fe ³⁺ = 0.5, 1.5, 3.5 mM; pH ₀ = 3).....	65
Şekil 4.6: Sadece Fe ³⁺ kullanılarak yürütülen kontrol deneylerinde TOK değerlerinin zamana karşı değişimi ve foto-Fenton prosesiyle karşılaştırılması (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 30 mM; Fe ³⁺ = 0.5, 1.5, 3.5 mM; pH ₀ = 3).....	65
Şekil 4.7: Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 15, 25, 30, 35 mM; Fe ³⁺ = 1.5 mM; pH ₀ = 3).....	66
Şekil 4.8: Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 15, 25, 30, 35 mM; Fe ³⁺ = 1.5 mM; pH ₀ = 3).....	66
Şekil 4.9: Farklı pH değerlerinde KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KOİ ₀ = 450 mg/L; (H ₂ O ₂) ₀ = 35 mM; Fe ³⁺ = 1.5 mM; pH ₀ = 2, 3, 4, 5).....	67

Şekil 4.10: Farklı pH değerlerinde TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 35$ mM; $Fe^{3+} = 1.5$ mM; $pH_0 = 2, 3, 4, 5$).....	68
Şekil 4.11: Doğrudan UV-C fotoliz ve H_2O_2 /UV-C proseslerin karşılaştırılması- zamana karşı KOI giderimi (Deneysel koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L; $pH_0 = 10.5$ ve H_2O_2 /UV-C prosesi için $(H_2O_2)_0 = 30$ mM).....	69
Şekil 4.12: Doğrudan UV-C fotolizi ve H_2O_2 /UV-C proseslerinin karşılaştırılması-zamana karşı TOK giderimi (Deneysel koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L; $pH_0 = 10.5$ ve H_2O_2 /UV-C prosesi için $(H_2O_2)_0 = 30$ mM)	70
Şekil 4.13: Doğrudan UV-C fotolizi ve H_2O_2 /UV-C proseslerinin karşılaştırılması-zamana karşı pH değişimi (Deneysel koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L; $pH_0 = 10.5$ ve H_2O_2 /UV-C prosesi için $(H_2O_2)_0 = 30$ mM).....	71
Şekil 4.14: Farklı pH değerlerinde zamana karşı KOI değerlerinde gözlenen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 30$ mM; $pH_0 = 10, 10.5, 11$).....	72
Şekil 4.15: Farklı pH değerlerinde zamana karşı TOK değerlerinde gözlenen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 30$ mM; $pH_0 = 10, 10.5, 11$).....	72
Şekil 4.16: Farklı pH değerlerinde zamana karşı bakiye H_2O_2 değerlerinde gözlenen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 30$ mM; $pH_0 = 10, 10.5, 11$).....	73
Şekil 4.17: Farklı pH değerlerinde zamana karşı pH değerlerinde gözlenen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 30$ mM; $pH_0 = 10, 10.5, 11$).....	73
Şekil 4.18: Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde yüzey aktif madde ölçümlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $Na_2CO_3 = 37.7$ mM; $pH_0 = 10.5$).....	75
Şekil 4.19: Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde KOI değerlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $Na_2CO_3 = 37.7$ mM; $pH_0 = 10.5$).....	75
Şekil 4.20: Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde TOK değerlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $Na_2CO_3 = 37.7$ mM; $pH_0 = 10.5$).....	77
Şekil 4.21: Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde bakiye H_2O_2 değerlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $Na_2CO_3 = 37.7$ mM; $pH_0 = 10.5$).....	77
Şekil 4.22: Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde pH değerlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $Na_2CO_3 = 37.7$ mM; $pH_0 = 10.5$).....	78
Şekil 4.23: 450 mg/L sabit giriş KOI değerinde, reaksiyon süresinin ve giriş H_2O_2 miktarının KOI giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	84
Şekil 4.24: 60 mM H_2O_2 giriş konsantrasyonunda, reaksiyon süresinin ve giriş KOI konsantrasyonunun KOI giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	85

Şekil 4.25: 60 dk. sabit reaksiyon süresinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu ve KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	86
Şekil 4.26: 450 mg/L sabit giriş KOİ değerinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu, ve reaksiyon süresinin TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	88
Şekil 4.27: 60 mM H_2O_2 giriş konsantrasyonunda, reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	89
Şekil 4.28: 60 dk. sabit reaksiyon süresinde, giriş H_2O_2 ve KOİ konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	90
Şekil 4.29: Tam oksidasyonla zamana karşı KOİ giderimi (%) için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Deneysel koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L, $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $pH_0 = 10.5$)	92
Şekil 4.30: Tam oksidasyonla zamana karşı TOK giderimi (%) için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Deneysel koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L, $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $pH_0 = 10.5$).	92
Şekil 4.31: Tam oksidasyonla zamana karşı bakiye H_2O_2 miktarlarındaki azalma için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Deneysel koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L, $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $pH_0 = 10.5$).....	93
Şekil 4.32: 450 mg/L sabit giriş KOİ değerinde, reaksiyon süresinin ve giriş H_2O_2 miktarının KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	98
Şekil 4.33: 15 mM H_2O_2 giriş konsantrasyonunda, reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	99
Şekil 4.34: 60 dk. sabit reaksiyon süresinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu ve KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	101
Şekil 4.35: 450 mg/L sabit giriş KOİ değerinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu, ve reaksiyon süresinin TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	102
Şekil 4.36: 15 mM H_2O_2 giriş konsantrasyonunda, reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	103
Şekil 4.37: 60 dk. sabit reaksiyon süresinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu, KOİ konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.....	104
Şekil 4.38: Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, WET SVS ve 15 dk. inkübasyon süresi için belirlenen $\dot{I}_{OTH}$ değerlerinin birlikte gösterimi.....	106

BİR TEKSTİL YÜZEY AKTİF MADDESİNİN H₂O₂/UV-C PROSESİYLE ARITILABİLİRLİĞİNİN YANIT YÜZEY YÖNTEMİYLE MODELLENMESİ VE OPTİMİZASYONU

ÖZET

Yüzey aktif maddeler (YAM), çoğunlukla zor ayrışan, karmaşık ve organik yapıda maddelerdir. Bu sebeple, bu maddelerin evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde biyolojik arıtılabilirlikleri kısıtlıdır ve çoğunlukla, konvansiyonel atıksu arıtma tesislerini önemli bir yapısal değişikliğe uğramadan terk ederek, alıcı ortamlara ulaşmaktadırlar. Ayrıca, kısmen ayrışma ürünleri kendilerinden daha toksik ve refrakter nitelikte olabilmektedir. Bu sebeple, bu deneysel çalışmada, tekstil endüstrisinde elyaf ön hazırlama işlemlerinde yoğun olarak kullanılan lineer alkil etoksilat formunda bir noniyonik yüzey aktif maddenin (ticari ismi: WET SVS) Foto-Fenton (Fe³⁺/H₂O₂/UV-A) ve H₂O₂/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleriyle arıtılabilirliği incelenmiştir. Prosesi etkileyen başlıca parametrelerin (başlangıç KOİ, TOK miktarı, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi), proses üzerindeki etkisi ve birbirleriyle etkileşimleri incelenerek söz konusu kirleticinin tam ve kısmen oksidasyonu için en uygun koşullar Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) ile modellenmiş ve optimize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, 450 mg/L KOİ değerine sahip WET SVS içeren sentetik atıksuyun, H₂O₂/UV-C prosesine ileri oksidasyonu için en uygun deneysel koşullar, tam ileri oksidasyonu için; pH₀=10.5; (H₂O₂)₀=47 mM; t_r=86 dk. ve kısmen ileri oksidasyonu için; pH₀=10.5; (H₂O₂)₀=15 mM; t_r=80 dk. olarak bulunmuştur. Arıtılmamış (ham) ve H₂O₂/UV-C prosesine kısmen oksidasyona tabi tutulmuş WET SVS'nin, akut toksisitesinde meydana gelen değişiklikler aktif çamur inhibisyon deneyleriyle incelenmiş ve kısmen ileri oksidasyonun toksisiteyi azaltıcı yönde etki ettiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, H₂O₂/UV-C prosesinin söz konusu yüzey aktif maddenin oksidasyonu için çok uygun bir proses olduğu ve bu prosesle tam oksidasyonunun (mineralizasyonunun) mümkün olduğu görülmüştür.

MODELLING AND OPTIMIZATION OF THE H₂O₂/UV-C TREATMENT OF A TEXTILE SURFACTANT USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

SUMMARY

Surfactants are mostly difficultly degraded, complex and organic substances. Therefore, biological treatment of these materials is restricted in domestic and industrial treatment plants and mostly, they are released to environment by leaving conventional wastewater treatment plants without any important structural change. Also, their metabolites can be more toxic and more refractory than they are. For this reason, in this experimental study; treatability of a linear alkyl ethoxylated formed nonionic surfactant (namely: WET SVS), which is densely used in fiber preparation stages, is investigated with photo-Fenton (Fe³⁺/H₂O₂/UV-A) and H₂O₂/UV-C photochemical advanced oxidation processes. Considering the factors affecting process performance (initial COD, TOC values, initial H₂O₂ concentration and reaction time) and their interactions, the most effective experimental conditions for the ultimate and partial oxidation of the aforesaid surfactant are modeled and optimized using Response Surface Methodology for the H₂O₂/UV-C photochemical process. Laboratory experiments show that for synthetic wastewater containing WET SVS with an initial COD of 450 mg/L, the most appropriate experimental conditionals are; pH₀=10.5; (H₂O₂)₀=47 mM; t_r=86 min., for the ultimate advanced oxidation; and pH₀=10.5; (H₂O₂)₀=15 mM; t_r=80 min, for the partial advanced oxidation. The changes in acute toxicity of untreated (raw) and partially treated WET SVS are analyzed with activated sludge inhibition tests and it is seen that partial oxidation has a positive effect on the toxicity of WET SVS. According to the experimental results, H₂O₂/UV-C process is the most appropriate process and ultimate oxidation (mineralization) of the aforementioned surfactant is possible.

1. GİRİŞ

Yüzey aktif maddeler (YAM), temizleme ve çözme özelliklerine sahip bileşiklerdir (Di Corcia, 1998). YAM'ın en önemli sınıflarından biri olan noniyonik YAM, tekstil endüstrisinde, özellikle de ön hazırlama işlemlerinde (haşıl sökme, yıkama, ağartma vb.) yoğun olarak kullanılmakta ve dolayısıyla, tekstil atıksuyunda oldukça fazla zor ayrışan organik kirliliğe neden olmaktadır.

Hem evsel alanlarda hem de endüstrilerde (deterjan ve temizleyicilerde, kişisel bakım ürünlerinde, pestisit formülasyonlarında, yağ geri kazanımında ayrıca, tekstil, boya, polimer, ilaç, madencilik ve kağıt endüstrilerinde) yaygın olarak kullanılan YAM, çoğunlukla kanalizasyonlara, oradan da atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadırlar (Di Corcia, 1998). Ancak, çoğunlukla zor ayrışan yapıda olmalarından ötürü, hiçbir değişime uğramadan, veya sadece kısmen parçalanarak atıksu arıtma tesislerini terk etmekte ve alıcı ortamlara (nehirler, göller, denizler vb.) karışmaktadırlar. Ayrıca, bazı kısmen ayrışma ürünleri de kendilerinden daha toksik ve refrakter nitelikte olabilmektedir. YAM, amfililik özelliklerinden ötürü, arıtma çamurlarında ve dip sedimentlerinde birikim gösterebilmektedirler. Arıtma çamurlarının anaerobik koşullarda çamur stabilizasyon ve ayrıştırma proseslerine tabi tutulmasına rağmen, YAM'ın bu koşullar altında etkin şekilde parçalanmadığı bilinmektedir. Arıtma çamurunun, iyileştirme amacıyla tarımsal topraklarda kullanılmaları yoluyla da toprağa geçebilmektedirler (Mangas ve diğ., 1998; Di Corcia, 1998; Scott ve Jones, 2000). YAM ve parçalanma ürünlerinin yüzeysel sularda, dip sedimentlerinde ve toprakta değişik konsantrasyonlarda birikim gösterdikleri saptanmıştır (Ying, 2006). Bu birikimlerin, sağlık açısından (örneğin, endokrin bozucu olarak davranma potansiyelleri) ve çevresel açıdan her geçen gün büyüyen bir tehlike oluşturması, bu maddeleri içeren atıksuların, alıcı ortamlara verilmeden önce, etkin bir şekilde arıtılmalarını gerekli kılmaktadır (Ikehata ve El-Din, 2004).

YAM ve parçalanma ürünlerinin, gerek arıtma tesislerinde gerekse de çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri sebebiyle, bu kirleticilerin arıtımında, alternatif

kimyasal arıtma teknolojileri olarak çok kuvvetli ve az seçici olan hidroksil ($\text{OH}^\bullet$) radikallerinin oluşumuna dayanan ileri oksidasyon prosesleri (İOP) görülmektedir (Glaze ve diğ., 1987; Huang ve diğ., 1993; Legrini ve diğ., 1993; Bolton ve Cater, 1994). İOP'nin en önemli avantajlarından biri de, organik maddeleri fizikokimyasal yöntemlerde (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) olduğu gibi bir ortamdan başka bir ortama geçirmek yerine, maddeleri daha zararsız ara ürünlere veya son ürünlere dönüştürebilmesidir (Çatalkaya ve diğ., 2004). İOP'yle, organik maddelerin tam mineralizasyonu genellikle mümkündür. Ancak zor parçalanabilir yapıdaki organik maddelerin biyolojik açıdan kolay parçalanabilir ara ürünlere kadar kısmen ileri oksidasyonu tercih edilmektedir. Bununla beraber İOP, genellikle proses optimizasyonu (elektrik enerjisi, oksidan dozu) daha uygulanabilir ekonomik prosesler olmaktadır (Alvares ve diğ., 2001).

Proses optimizasyonu, konvansiyonel yöntemlerle yapıldıklarında, çoğu zaman, procese etki eden bir faktörün değişiminin, diğer faktörlerin sabit tutularak belirlenmesi şeklinde olmaktadır. Bu şekilde yapılan optimizasyon çalışmalarında, proses parametrelerinin birbirleriyle olan etkileşimleri tam olarak belirlenememektedir ve ayrıca bu durum, uzun çalışma süreleri gerektirmekte ve ekonomik olamamaktadır. Bu noktada, proses optimizasyonunu hem daha kısa sürelerde hem de daha ekonomik olarak gerçekleştirebilmek, ve en önemlisi, değişkenlerin birbirleri ile etkileşimlerinin daha iyi anlaşılmasını sağlayarak daha hassas ve kesin optimizasyon çalışmaları yapabilmek, matematiksel ve istatistiksel bir yöntem olan Yanıt Yüzey Yöntemi'nin (YYY) kullanımıyla mümkün olabilmektedir.

Kirletici veya ayrışma ürünlerinin toksisitelerini çeşitli test yöntemleriyle belirlemek mümkündür. Bu yöntemlerden aktif çamur mikroorganizmalarıyla yapılan Aktif Çamur İnhibisyon Testi (ISO 8192), bu kirletici maddelerin atıksu arıtma tesislerindeki biyolojik arıtma (aktif çamur) sistemlerine etkilerini ve daha genel olarak, araştırılan maddelerin atıksulardaki ekotoksikolojik risklerinin değerlendirmek açısından önemlidir. Test yöntemi, söz konusu araştırılan kimyasalın bulunduğu deney çözeltisinde ve kimyasalı içermeyen kontrol çözeltisinde ölçülen oksijen tüketim hızı (OTH) değerlerinin karşılaştırılması esasına dayanmaktadır.

Bu bilgilerden yola çıkarak, bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan alkil etoksilat formunda bir noniyonik yüzey aktif maddenin (ticari ismi:

WET SVS) ileri oksidasyon prosesleriyle arıtılabilirliğini araştırılmıştır. Foto-Fenton prosesi, demirin toksik olmayışı, doğada en çok bulunan ikinci metal olması, geniş spektrum aralıklarında ışığı absorblayabilmesi ve fotokimyasal olarak Fe^{2+} ’ya indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{3+} ’ya yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonuna ihtiyaç duyulmasından dolayı avantajlı ve etkili bir arıtma sistemi olduğundan; H_2O_2 /UV-C prosesi ise, en eski ve bilinen İOP’nden olması, Fenton ve foto-Fenton proseslerinin tersine atık çamur üretmemesi ve geniş pH aralıklarında çalışma imkanı sunması gibi avantajlarından ötürü tercih edilmiştir.

Çalışma kapsamında, söz konusu yüzey aktif madde Foto-Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2 /UV-A) ve H_2O_2 /UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerine tabi tutulmuştur. Farklı deneysel koşullarda (Fe^{3+} konsantrasyonu, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve pH) foto-Fenton prosesine tabi tutulan yüzey aktif madde ile istenen giderim verimleri sağlanamamasından ötürü arıtılabilirlik çalışmalarına H_2O_2 /UV-C prosesiyle devam edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, H_2O_2 /UV-C prosesinin çalışma koşulları, YYY kullanılarak, tam ileri oksidasyon ve kısmen ileri oksidasyon olmak üzere iki durum için modellenmiş ve en uygun deneysel koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Proses parametrelerinin (giriş KOİ, TOK miktarı, giriş H_2O_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi) proses performanslarına etkileri, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) giderme verimleri ve bakiye H_2O_2 miktarlarında meydana gelen değişiklikler ile değerlendirilmiştir. Belirlenen en uygun tam oksidasyon koşullarında, tekstil ön hazırlama atıksularını yansıtan bir deney daha yürütülerek, gerçek çalışma koşullarında prosesin etkinliğinin belirlenmesine çalışılmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise, arıtılmamış ve kısmen fotokimyasal ileri oksidasyona tabi tutulmuş yüzey aktif maddenin toksisiteleri, aktif çamur inhibisyon testleri belirlenmeye çalışılmış ve kısmen oksidasyonunun toksisteye etkisi görülmüştür.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Tekstil Endüstrisi

2.1.1. Endüstrinin tanımı

Tekstil endüstrisi, en uzun ve en karmaşık yapıdaki endüstrilerden biridir (IPPC, 2003). Tekstil endüstrisi iplik yapımı, dokuma, örme ve başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünlerinin imalatını, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi hazırlama işlemlerinin uygulanmasını içermektedir. Ancak çırçırılama, kimyasal elyafların üretimi ve konfeksiyon, tekstil endüstrisi kategorisinin dışında yer almaktadır (Göknıl ve Toröz 1984; Tünay ve diğ., 1996; Tünay, 1996).

Tekstil endüstrisinde hammadde elyafıdır. Elyafı kesikli halde veya sonsuz uzunlukta filamanlar şeklinde bulunmakta ve doğal elyafı (pamuk, jüt, keten, yün ve ipek vb.), sentetik elyafı (polyester, naylon, poliakrilik vb.), yapay elyafı (asetat rayon, viskoz rayon vb.) olmak üzere üç grupta ele alınmaktadırlar (ESözen 1991; Enç, 2003).

Tekstil endüstrisinde üretim prosesleri, en genel olarak, kuru ve yaş prosesler olarak ikiye ayrılmaktadır. Kuru prosesler iplik üretimi ve dokumaya hazırlık işlemlerini, yaş prosesler ise yıkama, pişirme, haşılama, haşıl sökme, kasarılama, merserizasyon, apre, karbonizasyon, dinkleme ve boyama işlemlerini kapsamaktadır.

2.1.2. Tekstil ön hazırlama işlemleri

Tekstil ön hazırlama işlemleri, hazırlama göreceğ lifin cinsine (doğal lif içeren materyallerin ön hazırlama işlemleri, sentetik ve yapay liflere uygulanacak işlemlerden daha zor ve karmaşıktır), bulunuş şekline (açık elyaf, iplik, dokuma ya da örme kumaş) ve miktarına (sürekli yöntemler daha verimli olmakla beraber, sadece büyük miktarlarda üretim için uygundurlar) bağılıdır. Ön hazırlama işlemleri, liflerin üniformitesini, hidrofil karakterini ve boyarmadde ve hazırlama maddelerine karşı affinitelerini artırmak amacıyla yabancı maddelerin liflerden uzaklaştırılmasını, boyar maddeleri düzgün bir şekilde absorblayabilme yeteneğinin iyileştirilmesini

(merserizasyonda olduğu gibi), sentetik liflerde iç gerilimlerin relaksasyonu (gerilimlerin bu relaksasyonları sağlamadığı durumlarda düzgünsüzlük ve boyut stabilitesizlikleri oluşabilmektedir) sağlamalıdır. Ön hazırlamanın üretim akışındaki yeri, boyamadan (baskıdan) hemen önce gelmektedir (IPPC, 1996).

Tekstil endüstrisinde su kullanılan ön hazırlama işlemleri, en genel olarak, aşağıdaki işlemleri içermektedir:

Haşıl sökme işlemi, direnci arttırmak, kopuşları azaltmak için yapılan haşılama işleminden sonra, haşıl maddelerinin uzaklaştırılması için yapılmaktadır. Sökme işlemi, haşılama işleminde kullanılan haşıl maddesine bağlı olarak; suda çözilemeyen haşıl maddeleri (nişasta ve türevleri) için enzimatik haşıl sökme yöntemleri, suda çözülebilen haşıl maddeleri için (polivinil alkoller, modifiye nişasta, modifiye selüloz, poliakrilatlar vb.) YAM yardımıyla da yapılan haşıl sökme yöntemleri ve hidrojen peroksitle ağartma işlemiyle bir arada uygulanabilen oksidatif haşıl sökme yöntemleri şeklinde olabilmektedir (IPPC, 1996; Schönberger ve Schäfer, 2003).

Pişirme, pamuk ve diğer elyaflarda var olan doğal safsızlıkların ekstraksiyonu için yapılmaktadır. Bu işlem, bağımsız bir ön hazırlama işlemi olarak gerçekleştirilebileceği gibi, ağartma veya haşıl sökme işlemiyle beraber de gerçekleştirilebilmektedir. Bu amaçla, sabun/deterjan içeren sıcak alkali çözeltiler (kostik soda/soda külü) kullanılmaktadır (Schönberger ve Schäfer, 2003).

Kasarlama işlemi, doğal veya sentetik elyafların parlaklıklarının arttırılması ve beyazlaştırılması için baskı veya boyama işlemlerinden önce gerçekleştirilmektedir. Kumaşa uygulanacak renge bağlı olarak uygulanabilen bir işlemdir. Açık renklerle boyanması durumunda zorunlu bir adım iken, koyu renklerle boyanması durumunda bu işlem atlanabilmektedir. Bu amaçla başlıca kullanılan kimyasal maddeler, güçlü oksitleyici maddeler olan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir (IPPC, 1996; Schönberger ve Schäfer, 2003) Ayrıca, pişirme ve kasar işlemlerinde uygulanan kimyasallarla elyafa hidrofilik yapı kazandırılmaktadır.

Merserizasyon işlemi, pamukta, parlaklık elde etmek, boyutsal stabiliteyi sağlamak, daha yüksek mukavemet kazandırmak, selüloz liflerini muntazam şekilde şişirmek, boya absorblama kabiliyetini arttırmak amacıyla yapılmaktadır. Merserizasyon işlemi,

- Ham kumaşa
- Haşıl sökme işleminden sonra
- Haşıl sökme ve kasar işleminden sonra
- Ağartma işleminden sonra
- Boyama işleminden sonra

yapılabilmektedir. Genellikle mersevizasyon işlemi, % 20-30'luk sıcak sodyum hidroksit çözeltisiyle yapılmaktadır (Schönberger ve Schäfer, 2003; Url-1).

Karbonizasyon işlemi, yüne uygulanan bir işlemdir. İstenmeyen saflıksızların giderilmesi amacıyla yapılmaktadır. Malzeme, karbonizasyon çözeltileriyle (genellikle sülfürik asit) yüksek sıcaklıklarda işleme tabi tutulmaktadır (Schönberger ve Schäfer, 2003).

2.1.3. Tekstil endüstrisinde temel çevresel sorunlar

Tekstil endüstrisi, çevresel açıdan değerlendirildiğinde çok sayıda ve yapıdaki kimyasal içeriği ile yüksek kirlilik yüküne sahip, en çok atıksu üreten ($\approx 2000 \text{ m}^3$ atıksu/(kg kumaş.gün)) endüstrilerden biridir. Kirlilik yüklerinin hemen hemen tümü yaş proseslerden kaynaklanmaktadır ve ortaya çıkan atıksuların çoğu yıkama ve boyama işlemleri sonucu oluşmaktadır. Bu işlemler sonucunda açığa çıkan atıksular, yüksek renk ve pH değerine sahiptir ve bu atıksuların biyolojik olarak arıtılabilirliği düşüktür (Park ve Shore, 1984; Malkoç ve diğ., 2008).

Tekstil atıksu akımındaki tipik kirleticiler,

- Nispeten zararsız inorganik kirleticiler: Alkaliler, mineral asitler, nötr tuzlar (klorürler, sülfatlar, fosfatlar, silikatlar), oksitleyiciler (H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2),
- Orta-yüksek BOİ değerine sahip ancak, biyolojik olarak kolay parçalanabilen kirleticiler: Haşıl maddeleri, bitkisel kökenli yağlar, vakslar, biyolojik olarak parçalanabilen YAM (lineer alkil anyonikler, kısa zincirli EO katılma ürünleri, organik asitler (formik, asetik, oksalik), indirgeyiciler (sülfürler, süfitler, tiyosülfatlar),
- Biyolojik olarak zor parçalanabilen boyalar ve polimerler: Boyalar ve floresanlı parlaklaştırıcılar, birçok lif ve polimerik safsızlıklar, poliakrilat içerikli haşıl maddeleri, bitirime işlemlerinde kullanılan sentetik polimer maddeler, silikonlar (köpük kırıcılar),

- Orta BOİ yüküne sahip ancak zor biyolojik ayrışabilen kirleticiler: Yapağı kaynaklı yağlar, poli (vinil alkol) içerikli haşıl maddeleri, nişasta eterleri ve esterleri, mineral yağlar, biyolojik olarak parçalanmaya dirençli YAM (dallanmış alkil ve aril anyonikler, uzun zincirli EO katılım ürünleri, anyonik/noniyonik yumuşatıcılar,
- Önemsiz BOİ değerine sahip ancak biyolojik arıtma için uygun olmayan kirleticiler: Formaldehit ve N-metilol reaktifleri, klorlu solventler ve taşıyıcılar, yumuşatıcılar, biyositler, kompleks yapıcılar (EDTA, NTA), ağır metal tuzları

şeklinde sınıflandırılabilir (Park ve Shore, 1984).

Yıkama ve durulama işlemleri tekstil üretiminde gerçekleştirilen en genel işlemlerden ikisidir ve bu aşamalar, hazırlama işlemlerinde gerçekleştirilen diğer işlemlere oranla daha çok su gerektirmektedir. Neredeyse tüm boyalar, özel kimyasal maddeler ve hazırlama kimyasalları tekstil materyallerine su yardımıyla uygulanmaktadır. Ayrıca, haşıl sökme, kasarlar, merseziyasyon gibi ön hazırlama işlemleri de sulu sistemlerde gerçekleşmektedir. Kullanılan su miktarı endüstriden endüstriye, endüstride gerçekleşen proseslere, su kullanımına ilişkin mevcut yönetim felsefesine bağlı olarak çok değişken olabilmektedir (Url-2). Bununla birlikte, tekstil atıksuyundaki esas kirlilik yüklerinin büyük bir kısmının, hazırlama işlemlerinden önce, hammaddenin üzerinde bulunan safsızlıklardan kaynaklandığı bilinmektedir (50000-10000 ton/yıl). Ayrıca, uygulanan haşıl maddeleri (80000-100000 ton/yıl) ve tekstil hazırlama maddeleri de (25000-30000 ton/yıl) ön hazırlama işlemlerinden gelen önemli kirletici yük kaynaklarıdır. Çeşitli amaçlar için kullanılan YAM de önemli oranda çevresel kirlilik yükü (20000-25000 ton/yıl) oluşturmaktadırlar (EURATEX, 2000).

2.1.4. Tekstil endüstrisinde yüzey aktif maddeler

YAM, temizleme ve çözme özelliklerine sahip kimyasallardır ve tekstil endüstrisinde önemli miktarlarda kullanılmaktadırlar. Tekstil endüstrisi kaynaklı YAM konsantrasyonları, 1000 mg/L civarında olmakla beraber, bu maddelerin KOİ eşdeğerleri genellikle 1000-1200 mg/L'ye karşı gelmektedir. YAM, tekstil endüstrisinde, pH'nın 10-11 olması durumunda, bazen kısmen iyonlaşmış hidrojen peroksit ile birlikte bulunabilmektedirler.

YAM, bir tekstil yardımcı maddesinin temel aktif maddesini oluşturabilecekleri gibi, yardımcı maddeler, olarak da kullanılabilmektedirler (IPPC, 1996). Tekstil Endüstrisinde kullanılan YAM türleri ve kullanım amaçları daha ayrıntılı olarak, Bölüm 2.2’de verilmiştir.

2.2. Yüzey Aktif Maddeler

2.2.1.Giriş

Yüzey Aktif Maddeler (YAM), suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddeler olup ticari ve endüstriyel uygulamaların bir çoğunda (tekstil, kumaş, besin, kozmetik, ilaç, kağıt) yaygın olarak kullanılan çok yönlü bileşiklerdir (Atıcı, 2006). Bu maddeler, temizleme veya çözme özelliklerine sahiptirler. Moleküllerinde en az bir hidrofobik ve bir hidrofilik gruplar içeren organik polar bileşiklerdir. Sentetik YAM ekonomik olarak önemli kimyasal maddelerdir (IPPC,1996; Di Corcia, 1998).

2.2.2. Yüzey aktif maddelerin genel kullanım alanları

Yüzey aktif maddelerin kullanım alanlarını, “Evsel ve kişisel kullanım alanları” ve “Endüstriyel kullanım alanları” olmak üzere iki genel başlık altında sınıflandırmak mümkündür.

2.2.2.1. Evsel ve kişisel kullanım alanları

Bu gruba, bulaşık, çamaşır, duvar ve yer, pencere ve araba temizleme formülasyonları, halı şampuanları, çamaşır yumuşatıcılar, yünlü yıkama temizleme formülasyonları, metal temizleyicileri, duvar kağıdı kaldırıcıları, saç şampuanları, yüz temizleme kremleri, diş macunu, diş suyu, susuz el temizleyicileri, herbisit ve intektisit spreyler ve mobilya parlaticıları girmektedir (Atıcı, 2006).

2.2.2.2. Endüstriyel kullanım alanları

Yüzey Aktif Maddelerin endüstriyel kullanım alanları oldukça geniştir. En genel kullanım alanlarını, bu alanlarda kullanım amaçlarına örnekler vererek, aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür:

- Ziraat alanında (fosfat gübrelerinin ticari olarak elde edilmesi; herbisit, insektisit ve toz pestisitlerin, fungusitlerin spreylenmesinde),

- Gıda alanında (meyve ve sebzeleri pestisit artıklarından kurtarmada, vaks kaplamada yardımcı olarak; fırınlanan ürünler ve dondurmada; içeceklerde; şeker kristalizasyonunu düzenleyici olarak),
- Boyamalar ve koruyucu kaplamalarda (pigment eldesinde; lateks boyalarda; vakslar ve parlaticılarda),
- Elastomer ve plastiklerde (emülsiyon polimerizasyonu, köpük polimerler, lateks yapışkanlar, plastik kaplama ve tabaka şekline koyma, plastik madde oluşturma),
- Metallerde (kesme ve şekil verme, kalıplama, pas ve kabuk giderme, yağ giderme, maden levha kaplama, filizlerin derişikleştirilmesinde),
- Petrol üretimi ve ürünlerinde (sondaj sıvılarında, kuyu üretiminde, ikincil yeniden kazanımda, rafine petrol ürünlerinde korozyon önleyici olarak),
- Kağıt endüstrisinde (sakızlı maddeleri alma, ağaç sakızını dispers etme ve yıkama gibi tahta kağıt hamurunda yapılan işlemlerde, baskı, kurutma ve şişirmede),
- İnşaat ve konstrüksiyonda (kaldırım döşemede kum ve çakıla asfaltın bağlanmasını düzenlemede),
- Endüstriyel temizlikte (Çamaşırhane ve kuru temizleme maddeleri, duvar, döşeme vb. amaçlar için temizleyiciler),
- Tabaklanmış (şekillenmiş) derilerde (Derilerin temizlenmesinde, tabaklamada ıslatıcı ve nüfuz etme maddesi olarak, ham deride emülsifiye edici olarak, boyarmadde uygulamasında),
- Tekstilde fiber (elyaf) ve filament (lif, tel) eldesinde, ham yünün ovalanarak temizlenmesi, viskoz rayonu haline getirme banyosunda dispersant, iplik haline getirmede yağlama maddesi olarak; ağartmada, boyarmadde ve boyamada ıslatma, koruma, çözünme, emülsifikasyon, boya seviyesi, temizleme ve dispersiyon, tekstilin sonlanması ıslatma, yumuşatma, antistatiklik verme) kullanılmaktadırlar (Atıcı, 2006).

2.2.3. Yüzey aktif maddelerin tüketimi

1970’li yıllarda tüketilen YAM’ın % 71’i anyonik, % 23.3’ü noniyonik, % 5.5’i katyonik ve % 0.2’si amfoterik YAM’dan oluşmaktaydı. 2000’li yıllarda ise tüketilen YAM’ın % 73’ü anyonik, % 23.6’sı noniyonik, % 1.4’ü katyonik ve % 2’si

amfoterik YAM olmuştur. Yüzey aktif maddelerin yıllık tüketimleri ise her yıl giderek artmaktadır. Tüketim miktarları, 1990 yılında 9840000 ton, 1995 yılında 10262000 ton olan YAM tüketimi, 2000 yılında 12616000 ton olarak belirlenmiştir (Atıcı, 2006).

2.2.4. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

YAM'ı, kimyasal yapılarına göre noniyonik, anyonik, katyonik ve amfoterik olarak dört başlık altında incelemek mümkündür:

2.2.4.1. Noniyonik yüzey aktif maddeler

Noniyonik YAM, tüm dünyada endüstriyel üretimin % 45'ini oluşturmaktadır. Noniyonik yüzey aktifler, sulu çözeltilerde iyonlaşmazlar. Alkol, fenol, ester ve amidler bu gruptadır (Salager, 2002). YAM'ın en önemli sınıflarından biri olan noniyonik YAM, istenen yüzey aktif madde özelliklerine bağlı olarak bir hidrofillik kısım ve aromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar veya propilen oksit gibi yüksek oksit polimerlerden ibaret bir hidrofobik kısımdan oluşurlar. Noniyonik YAM, su sertliğine ve pH'ya karşı düşük hassasiyetlerinden dolayı oldukça yoğun olarak kullanılmaktadır (Broze, 1999).

Noniyonik YAM'ın tekstil endüstrisinde (örneğin, yıkama/dispers ve düzgünleştirme maddeleri olarak) kullanımı çok yaygındır. Mersevizasyon aşamasında, özellikle de oda sıcaklığında, homojen bir karışım elde etmek ve nüfuzu arttırmak için ıslatıcılar kullanılmaktadır. Noniyonik YAM ile karıştırılan çeşitli sülfonatlar ve fosforik esterler bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yağ alkol etoksilatlar, yağ amin etoksilatlar, yağ asidi etoksilatları, trigliserit etoksilatlar, alkilfenol etoksilatlar ve etilen oksit/propilen oksit türevleri tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan noniyonik YAM türlerine örnek olarak verilebilir (IPPC, 2003).

2.2.4.2. Anyonik yüzey aktif maddeler

En sık kullanılan YAM'dır. Çözelti içinde bir negatif iyon bir de pozitif iyon verecek şekilde iyonlaşırlar. Anyonik kısım yüzey aktif özellik gösterir. Katyonik kısım genelde bir alkali metal (örn., Na^+ , K^+) veya amonyum iyonudur (Salager, 2002).

Tekstil endüstrisinde anyonik YAM'ın bazı avantajları vardır. Bu maddeler iyi ıslatıcılar, yağ emülsifiye ediciler, iyi boya dispersantlarıdır ve pahalı değildirler. Bununla birlikte, yüksek miktarlarda köpük oluşturmaktadırlar ve sülfat içeren

YAM, kalsiyum ve magnezyuma karşı hassasiyet gösterebilmektedirler. Tekstil endüstrisinde, pişirme işlemi, alkali ortamda (NaOH ve Na₂CO₃ varlığında), noniyonik (alkol etoksilatlar, alkil fenol etoksilatlar) ve anyonik (alkil sülfonatlar, fosfatlar, karboksilatlar) YAM'ın birlikte kullanılmasıyla yapılmaktadır. Sülfatlar (örn, alkol etoksi sülfatlar, sülfatlanmış bitkisel yağlar), sülfonatlar (örn., alkil benzen sülfonatlar, sülfonatlanmış bitkisel yağlar, naftalen sülfonatlar, lignin sülfonatlar), alkil eter fosfatlar ve karboksilatlar (yağ asidi kondensasyon ürünleri, yağ asitlerinin alkali tuzları) tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan anyonik YAM türlerine örnek olarak verilebilir (IPPC, 2003).

2.2.4.3. Katyonik yüzey aktif maddeler

Çözelti içinde bir negatif iyon bir de pozitif iyon verecek şekilde iyonlaşırlar. Katyonik kısım yüzey aktif özellik gösterir. Bu grubun endüstriyel önemi olan tüm bileşikler kuarterner azot veya amin bileşikleridir. Islatıcı, yumuşatıcı, korozyon önleyici ve çamaşır deterjanlarında antiseptik olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar (Atıcı, 2006; Url-3).

Katyonik YAM, genelde anyonik YAM'den daha pahalıdır. Katyonik YAM, tüm YAM sınıfları içerisinde, büyük farkla en yüksek toksisiteye sahip olanlardır (Liwarska-Bizukojc ve diğ., 2005).

Tekstil endüstrisinde katyonik YAM'ın kullanımı kısıtlıdır. Kuarterner amonyum tuzları, boyalarda geciktirici olarak kullanılmaktadırlar. Bunlar, suda çözünebilen, ancak parçalanabilirliği oldukça güç olan maddelerdir (IPPC, 2003).

2.2.4.4. Amfoterik yüzey aktif maddeler

Çözelti içinde tek bir yüzey aktif molekülünün aktif grubunun hem pozitif hem de negatif yükleri içermesiyle oluşmaktadır. Yapılarına ve ortam şartlarına göre anyonik veya katyonik özelliklere sahip olabilmektedirler. Bu sebeple, amfoterik yüzey aktif maddelerin esas avantajı asidik ve bazik ortamlarda ve hem katyonik hem de anyonik YAM ile birlikte kullanılabilmesidir. Amfoterik YAM'ın bir kısmı pH'ya hassasiyet göstermemekle birlikte, pH'ya duyarlı olmaları durumunda düşük pH'da katyonik karakter, yüksek pH'da anyonik karakter ve nötr pH değerine yakın aralıklarda ise amfoterik karakter gösterebilmektedirler (Salager, 2002).

Bu sınıftaki YAM, tekstil endüstrisinde pek kullanılmamaktadırlar. Pahalıdırlar ve sadece özel durumlarda, geniş aralıkta uyumluluğun ihtiyaç duyulduğu durumlarda kullanılmaktadırlar (IPPC, 2003).

2.2.5. Yüzey aktif maddelerin çevresel davranışları

YAM, tekstil endüstrisinde ön hazırlama işlemleri sırasında yoğun olarak kullanılmalarından dolayı çıkış sularında karşılaşılan organik kirleticilerdir. YAM, çıkış sularıyla beraber atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadırlar. Günümüzde daha etkin bir arıtım sağlamak için farklı tekstil hazırlama işlemlerinden kaynaklanan daha az hacimli, fakat kirlilik açısından daha fazla organik yük teşkil eden atıksuların, ayrıık akımlar halinde ele alınmaları önerilmekle beraber, genellikle tüm proseslerden gelen atıksular birleştirilip bir dengeleme tankına alınmaktadırlar. Daha sonra biyolojik (aktif çamur sistemleri) arıtmaya tabi tutulmaktadırlar. Bazı durumlarda (toksisitesi ve organik yükü fazla olan atıksular için) kimyasal bir ön arıtma gerekebilmektedir. Konvansiyonel arıtma yöntemleri genelde yetersiz kalmakla beraber, YAM zor ayrışan yapıda organikler oldukları için çoğunlukla sadece kısmen ayrışarak arıtma tesisini terk etmektedirler. Kanalizasyona gelen YAM, buradan alıcı su ortamlarına (nehirlere, göllere, denizlere, yer altı sularına vb.) karışmaktadır. Tüm bu aşamalar esnasında, gerek atıksu arıtma tesislerinde gerekse alıcı ortamlarda bir miktar YAM, arıtma çamurlarında, sedimentlerde ve toprakta birikmektedir. Çeşitli ıslak işlemlerde kullanılan YAM'ın, iyon tutucuların, dispergatörlerin, boyar maddelerin ve aprelerin toplam atıksuda neden oldukları KOİ, toplam organik yükün en fazla % 30'unu oluşturmalarına rağmen, bu maddeler, genellikle arıtma tesislerinde hiçbir değişime uğramadan, etik bir şekilde ayrışmadan arıtma sistemlerini terketmekte ve alıcı su ortamlarında ekotoksikolojik sorunlara sebep olmaktadır (Di Corcia, 1998; Erdinç, 2006).

Gelişmiş, hatta gelişmekte olan ülkelerde arıtma tesislerin yeterli derecede işletilmesi sayesinde yüzey aktiflerin doğrudan alıcı ortam sularına (denizlere, göllere, nehirlerle) ulaşma olasılıkları düşüktür. Fakat endüstrilerin yoğun olduğu bölgelerde arıtma tesislerin verimsiz/yetersiz çalışmaları ve tesis kapasite aşımaları, YAM'ın ve metabolitlerinin düşük konsantrasyonlarda birikimini mümkün kılmaktadır. YAM'ın atıksu arıtma tesislerinde akibetleri atmosfer ile gaz alışverişi, biyosorpsiyon ve aerobik-anaerobik ayrışma proses zincirlerine bağlıdır. Örneğin, lineer alkil benzen

sülfonatlar (LAS), sekonder alkan sülfonatlar (SAS) ve katyonik yüzey aktifler, biyosorpsiyon yoluyla sırasıyla % 26, % 16 ve % 23-53 oranında, biyolojik ayrışma yoluyla ise yine sırasıyla % 73, % 43 ve % 36-43 oranında giderilmektedirler. Literatürden, anyonik YAM'ın gideriminin gelişmiş (ileri arıtma teknolojileri ile donatılmış) tesislerde % 99.9 oranında, katyonik yüzey aktiflerin ise daha düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. Endüstrileşmiş kesimlere 15 km uzak olan bir nehirde (Scheldt) ve Kuzey Denizi kıyısına 1-70 km uzaklıkta yapılan bir çalışmada, LAS konsantrasyonları sırasıyla 0-9.4 µg/L aralığında ve 0.05 µg/L değerinin altında ölçülmüştür. Derin deniz deşarjı durumunda suyun tuzluluğu da LAS konsantrasyonunu belirleyen kritik bir faktör haline dönüşmektedir. Nitekim tuzluluk arttıkça, LAS'ın nehir (ağızlarındaki) ve deniz sedimentlerine adsorplanması önemli miktarda artış göstermektedir. Deniz suyunun nehirlerle karıştığı ortamlarda LAS'ın dağılımını önemli derecede etkileyebilmektedir (Scott ve Jones, 2000; Lara-Martin ve diğ., 2007).

Kısmen hidrofilik/hidrofobik özelliği ile yavaş ve kısmen biyolojik ayrışma gösteren YAM, aerobik koşullarda ayrışabilirken, arıtma çamuruna tutunan yüzey aktifler, anaerobik koşullara maruz kalacaklarından söz konusu çamur stabilizasyon ve ayrıştırma prosesleri sırasında bu maddelerin etkin bir şekilde ayrışmaları beklenmemektedir. Bu durumda, arıtma çamurlarının tarımsal alanlara, depolama alanlarına ve toprağa uygulanmaları sonrasında yüksek miktarlarda YAM içermeleri mümkündür (Mangas ve diğ., 1998).

Mevcut çalışmalar, LAS, SAS, yağ asidi esterleri (FES), katyonik yüzey aktiflerin, alkil fenol etoksilatlar (APE) ve yağ alkol etoksilat (AE) yüzey aktif türlerinin anaerobik koşullarda çok az oranlarda parçalandıklarını, hatta çoğunlukla hiç ayrışmadıklarını, sucul ortamda ve sedimentlerde birikim gösterdiklerini ortaya koymaktadırlar (Lara-Martin ve diğ., 2007).

Özellikle, noniyonik YAM grubundan olan APE ve çok kullanılan nonil fenol etoksilatlar (NPE), ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. APE, etoksi grubunun adım adım uzaklaşmasıyla parçalanmaktadır. Bu parçalanma sırasında oluşan lipofilik karakterlerinden ve düşük biyolojik parçalanabilirliklerine bağlı olarak biyoakümülyasyon gösteren alkil fenoller oluşmaktadır. Alkil fenoller (özellikle de nonil ve oktil fenoller) su yaşamına toksik etki yapmaktadırlar. Bu maddelerin suda

yaşayan türlerde endokrin sistemi bozarak, üremeyi etkiledikleri raporlanmıştır (IPPC, 2003; Porter ve Hayden, 2004; Liwarska-Bizukojc ve diğ., 2005).

APE'nin en temel alternatifleri AE'dir (IPPC, 2003). Önemsiz miktarlarda APE veya metabolitlerini içeren atıksu arıtma sistemlerinde bile son çamurda çeşitli sorunlar ortaya çıkmaktadır. Öyle ki, bu çamurdaki organik maddenin yakma veya piroliz gibi işlemlerle tahribasyonu gerçekleşmedikçe, APE ve metabolitleri komposttan meydana gelen sızıntılarla, arıtılmış veya arıtılmamış çamurun tarımsal alanlarda kullanımıyla, çöp sızıntı suları ile yüzeysel ve yer altı sularına karışabilmektedir.

Noniyonik yüzey aktif grubundan olan NPE ise, tipik olarak, evsel sıvı çamaşır deterjanlarında, endüstriyel tip sıvı sabun ve temizleyicilerde, kozmetikte, boyalarda ayrıca pestisit ve herbisitlerde kullanılmaktadır. NPE yüzey aktifinin üretiminde, hammadde olarak pek çok NP isomerinden yararlanılmaktadır. NPE'nin, özellikle temizlik ürünlerinde yaygın kullanımından ötürü, büyük bir kısmı kanalizasyon sistemlerine deşarj edilmekte ve sonrasında ise atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır. Yapılan çalışmalarda sudan başka sediment, hava ve besinlerde (örn, balık) de NP'ye rastlanmıştır. Anaerobik şartlar altında, kanalizasyonlarda, sedimentlerde, atıksu arıtma tesislerindeki bir kısım ünitelerde, NPE, NP'ye dönüşmektedir. NP'nin toprak partiküllerine yüksek affinitesi ve çevrede östrojen davranışları kanıtlanmıştır. Genelde NP, sulara çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu durum, NP'nin düşük çözünürlüğü ve hidrofobik özelliğinden ileri gelmektedir. Biyokütle ve sedimentlerde ise nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda NP saptanmıştır. NP'nin oldukça yüksek oktanol-su dağılım katsayısı ($\log K_{ow}$ değeri = 4.48; Bu değer, antrasen ve diğer PAH ile aynıdır), hidrofobik yapısının bir göstergesidir. ve NP'nin çevresel davranışını ve taşınımını etkilemektedir (Porter ve Hayden, 2004).

NP'nin düşük çözünürlüğü fenol içermesindenidir. Fenolün çözünürlüğü kısmen pH'ya bağlılık göstermektedir. Fenolün hidroksil grubu yüksek pH'da disosiyasyon olmaktadır. NP, orta derecede uçucudur (Henry sabiti; bir bileşiğin denge halinde havadaki konsantrasyonunun sudaki konsantrasyonuna oranı olup, 10^{-5} - 10^{-7} atm.m³/mol arasında olan madde orta derecede uçucu madde olarak sınıflandırılmaktadır.). Henry sabiti, 1.55×10^{-5} ile 4×10^{-5} atm.m³/mol arasında değişmektedir. NP'nin buhar basıncı ise nispeten (25 °C'de 0.3 Pa) düşüktür. Bu değerler NP'nin atmosferdeki, sedimentlerdeki, sular ve atıksulardaki miktarlarının tespitini, davranışlarını ve taşınımını zorlaştırmaktadır. Porter ve Hayden (2001),

yaptıkları çalışmalarda, atıksu arıtma tesislerinin giriş akımındaki NP'nin % 3 kadarının atmosfere karıştığını görmüşlerdir.

NP sedimentlerde adsorbe olmaya eğilimlidir ve atıksu arıtma tesislerindeki dip sedimentlerine bu şekilde tutunmaktadır. Giger ve Ahel (1991), NP'nin evsel atıksu arıtma tesislerinde konsantrasyonlarını ölçmüşler ve NP'nin % 44-48 oranında biyokütle üzerinde adsorplandığını belirlemişlerdir.

Literatürde yer alan, önceleri yapılmış NP ölçümlerinde, NP miktarı atıksu arıtma tesisleri giriş ve çıkış akımlarında $\mu\text{g/L}$ seviyesinde ölçülmüştür. Bununla birlikte, genelde giriş akımının NP içeriği çıkış akımından fazla olmaktadır. Bu durum, bu bileşiklerin bir kısmının atıksu arıtma tesislerinde “kaybolduğunu” göstermektedir. NP ve NPE'nin konsantrasyonlarında meydana gelen bu azalmanın ne şekilde olduğu halen araştırma konusudur (Porter ve Hayden, 2004). Örneğin, Rudel ve diğ. (1998), Cape Cod, Massachusetts'da yaptıkları bir çalışmada anaerobik çürütme tanklarından aldıkları örneklerdeki NP içeriğini ölçmüşler ve 1000 $\mu\text{g/L}$ 'den yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

NPE'de etoksilat zinciri hidrofilik özellik göstermektedir. Etoksilat zinciri kısaldıkça, hidrofobisite artmaktadır. Hidrofobisitenin artmasıyla da madde daha zor ayrışır ve toksik hale gelmektedir. NPE'deki etoksilat zincirinin adım adım tükenmesiyle oluşan NP, anaerobik şartlar altında parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Buna karşın aerobik olarak kısmen parçalanabilmektedir (Porter ve Hayden, 2004).

Bazı ülkeler, NPE'nin kullanımına sınırlamalar getirmiştir. Avrupa ülkeleri 1980'li yıllardan itibaren NPE'nin kullanımı konusunda kısıtlamalar ve yasaklar getirmiştir. Ancak A.B.D, halen NPE'nin kullanımına izin vermektedir Bu yüzey aktif madde türü “öncelikli tehlikeli maddeler” listesinde yer almaktadır ve ayrıca “su çerçeve direktifi” (WFD) altında öncelikli olarak denetlenmesi hedeflenen bir maddedir (IPPC, 2003; Porter ve Hayden, 2004).

2.2.5.1. Arıtma çamurundaki davranışları

YAM'ın biyolojik ayrışabilirliklerini, arıtma tesislerinde ve arıtma çamurundaki davranışlarını inceleyen literatür ağırlıklı olarak LAS üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu nedenle diğer YAM'ın ayrışabilirliği hakkında fazla literatür bilgisi mevcut değildir. Amfifilik özellikleri nedeniyle YAM'ın ham arıtma çamurunda ve arıtılmamış

atıksularda bulunan partiküler madde üzerinde adsorplanmaları (biyosorpsiyonları) beklenmektedir. Metal iyonları varlığında (örneğin Mg^{2+} , Ca^{2+}) çökerek sulu fazdan ayrılmaları da mümkündür. Bu şekilde ham çamurun partiküler kısmında önemli miktarda yüzey aktif madde yükünün giderilebilmesi mümkündür.

Atıksu arıtma tesislerinde çoğunlukla ilk aşamada yapılan işlem, katı maddenin ön çöktürme tanklarında çöktürülmesidir. Bu tanklardan daha sonraları dipte biriken çamur alınmaktadır. Bu çamurun içeriğinde önemli miktarda YAM de bulunmaktadır. Bu tür çamurların arıtımı çoğunlukla anaerobik çürütme tanklarında yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Kullanılan birçok yüzey aktif aerobik koşullar altında kolayca biyolojik olarak ayrışabilmektedir fakat, kısıtlanmış metabolik reaksiyonlardan ötürü çoğunluk anaerobik koşullar altında ayrışmamaktadır. Bu nedenle anaerobik olarak arıtılmış çamurun son arıtımında dahi YAM konsantrasyonu yüksek olabilmektedir (Scott ve Jones, 2000). Birikimlerinden dolayı, burada YAM'ın arıtma çamurundaki davranışlarına ağırlık verilmiştir. Ayrıca arıtma çamurundaki davranışlar, yüzey aktif madde sınıflandırmaları esas alınarak incelenmiştir. Aşağıda en çok kullanılan YAM türlerinin arıtma çamurlarındaki davranışları özetlenmeye çalışılmıştır.

Noniyonik yüzey aktif maddeler

Noniyonik YAM grubundan yağ asidi esterleri (FES) aerobik koşullar altında kolayca ayrışabilmektedir. Gode ve diğ. (1987), yapmış oldukları çalışmada FES'in ilk ayrışmasının % 99, nihai ayrışmasının da kapalı şişede % 76 seviyelerinde parçalandığını raporlamışlardır. Benzer sonuçlar Steber ve Weirich (1989) tarafından da raporlanmıştır. Steber ve Berger (1995), FES'in LAS gibi benzer bir ayrışma mekanizması gösterdiğini ve bu nedenle FES'in anaerobik koşullar altında ayrışma veriminin oldukça düşük olabileceğini göstermişlerdir. Steber ve Weirich (1989), anaerobik olarak arıtılmış çamurdaki FES'in, aerobik toprak ortamına uygulandığında hızlı ayrıştığını raporlamışlardır (Scott ve Jones, 2000).

Alkil fenol etoksilatlar (APE), oksijen varlığında nerdeyse tamamen parçalanmaktadır. APE ve ayrışma ürünlerinin anaerobik ortamda sınırlandırılmış olduğu görülmektedir. Bu sebeple, yüksek konsantrasyonda APE ve ayrışma ürünlerinin türevleri çamurda nispeten yüksek konsantrasyonlarda varolduğu

görülmektedir. APE ve metabolitleri çevreye, çamur bertaraf yöntemlerinden tarımsal arazilere uygulanmaları sırasında yayılmaktadırlar (Scott ve Jones, 2000).

Yağ alkol etoksilatlar (AE) grubu yüzey aktifler, APE'ye karşı doğa dostu olarak geliştirilmişlerdir. Bu bileşiklerin biyolojik ayrışabilirlikleri konusunda literatür bilgisi oldukça geniştir. Lineer AE kolay ayrışabilir (Scott ve Jones, 2000). Kravetz ve diğ. (1991), lineer AE'nin kısmen ayrışmasının 28 günde % 80'den fazla olduğunu ve dallanmış AE için bu miktarın sadece % 40 olduğunu raporlamışlardır. AE, anaerobik şartlarda tamamen ayrışmazlar. Knaebel ve diğ. (1990), lineer AE'nin birçok farklı toprak türünde kolay ayrışabildiğini (çamurla değiştirilmiş AE'ce zengin aerobik toprağın yüzey aktifi biriktirmedikçe varsayarak) raporlamışlardır.

Anyonik yüzey aktif maddeler

Anyonik YAM grubundan LAS ile ilgili literatürde, LAS'ın aerobik çamurda yarı ömrünün 1-87 günler arasında olduğu ve bu süreler dahilinde ilk ayrışmanın kolaylıkla olabildiği belirtilmiştir. Çamurlardaki LAS kalıntılarını inceleyen araştırmacılar, onların aerobik ortamda nispeten yüksek biyolojik arıtılabilirliklerine bağlı olarak, yine de LAS'ın toprakta birikmesinin düşük bir ihtimal olduğu konusunda hemfikirlerdir (Scott ve Jones, 2000).

Hala oldukça yaygın olarak kullanılan bir yüzey aktif türü olan sabunlardan düşük çözünürlüğe sahip olanlar, metal iyonlarla çökebilmekte ve bu durum ise biyolojik ayrışma hızını etkilemektedir. Sabunlar, sert sularda çökelti oluşturmaya yatkındırlar. Metal iyonlarına ilgilerinden dolayı önemli miktarda sabunu çöktürmek mümkün olmaktadır. Bu çökme işlemi atıksu arıtma tesislerinde ön çöktürme tanklarında sedimentte birikimlerine yol açmaktadır. Bu sebeple, suyun sertliğine bağlı olarak atıksu arıtma tesislerinde atıksu çamuru önemli ölçüde sabun içerebilmektedir. Sabunun anaerobik ayrışması atıksu arıtma tesisinin etkinliğinin ve bu bileşiklerinin ayrışabilirliğinin belirlenmesinde oldukça önemli bir faktördür. Sabunda esas ayrışma adımı alkil zincirinin β oksidasyonudur. Bu adım, moleküler oksijenin varlığını gerektirmemektedir. Bu sebeple, anaerobik şartlar sabunun ayrışmasına engel olmamaktadır. Öyle ki, yapılan çalışmalarda % 94-97 dolaylarında giderme verimleri elde edilmiştir. Literatürdeki bilgilerden sabunun biyolojik ayrışabilirliğinin hem aerobik hem de anaerobik koşullar altında atıksu arıtma

tesislerinde şartlara ve bekletme sürelerine bağlı olarak nihai olarak ayrıştırılabildiği ileri sürülmektedir (Scott ve Jones, 2000).

LAS ile karşılaştırıldığında sekonder alkan sülfonatların (SAS), az sayıda direk ölçümü, biyolojik ayrıştırabilirlikleri üzerinde yapılmıştır. SAS'ın, atıksu arıtma tesislerinde biyolojik olarak ayrışabilirliği ve dirençleri hakkında literatürde çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Aerobik ortamda SAS kolaylıkla ayrışabilmektedir. LAS ve SAS'ın benzer moleküler karakteristiklerinden dolayı ayrışabilirliklerinin de benzer olduğu öne sürülmektedir. LAS gibi SAS da aerobik şartlar altında kolaylıkla ayrıştırılabilmektedir fakat, bir kısmı ham çamurun partikül yüzeyleri üzerinde adsorbe olabilmektedir ve ön çöktürme tanklarında çamurun çökeltilmesiyle beraber sudan ayrılabilir. Eğer çamur aerobik olarak ayrıştırılamıyorsa, çamurda SAS konsantrasyonları oldukça yüksek olabilmektedir (Scott ve Jones, 2000).

Yağ alkol sülfatlarının (AS) ise, aerobik ayrışmaları oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Steber ve diğ. (1988), AS'ın % 95-98 oranında parçalanabildiğini raporlamışlardır. Schöberl ve diğ., (1988) yaptıkları OECD inceleme testinde ilk ayrışmanın % 99 ve nihai ayrışmanın kapalı şişede % 64-96 olduğunu bildirmişlerdir. Anaerobik şartlar altında da çürüme hızlıdır çünkü, ayrışma adımlarında moleküler oksijenin varlığına gerek duyulmamaktadır. Bu sebeple AS, hem aerobik hem de anaerobik şartlar altında kolayca ayrışabilmektedir. Ayrışma nihai ayrışma dahi olabilmektedir. Bu sebeple, değişime uğramış olan çamurlarla bu yüzey aktiflerin çevreyi kirletmesi uzak bir olasılık olarak değerlendirilmektedir (Scott ve Jones, 2000).

Alkol eter sülfatlar (AES), AS'ın ön ve nihai ayrışma oranlarıyla kıyaslandığında aerobik şartlar altında iyi ayrışmaktadırlar. AES'nin anaerobik çevrede davranışları hakkında literatürde fazla bilgi bulunmamaktadır (Scott ve Jones, 2000).

Katyonik yüzey aktif maddeler

Pozitif yüklü katyonik YAM, çamurda bulunan ve çoğunlukla negatif yüklü olan partikül yüzeylerinde adsorplanmaya meyillidirler. Kupfer (1982) ve Topping ve Waters (1982), aktif çamurda katyonik YAM'ın % 95'inin partikül maddelerin yüzeylerinde adsorplandığını gözlemlemişlerdir. Huber (1987), ön çöktürme tanklarındaki % 20-40 katyonik yüzey aktifin partikül madde ile etkileşim içinde olduğunu gözlemlemişlerdir. Katyonik YAM'ın biyolojik olarak çok iyi ayrıştırılabildiği dikkate alınmalıdır. Partikül madde üzerinde adsorplanma anaerobik

ayırışma proseslerinin anlaşılmasının önemini arttırmaktadır. Öyle ki, katyonik yüzey aktiflerin anaerobik koşullar altında davranışları hakkında literatür bilgisi azdır. Janicke ve Hilge (1979), kuarterner amonyum tuzlarının anaerobik şartlarda yok denilecek kadar az ayırışmaya uğradığını raporlamışlardır. Katyonik yüzey aktifler moleküler oksijen olmadan okside olamazlar. Bu sebeple, katyonik YAM'ın aerobik olarak ayırıştırılmasının mümkün olmadığı kabul edilmiştir.

2.2.6. Yüzey aktif maddelerin toksisiteleri

Yapılan çalışmalar YAM sınıflarının toksisiteleri arasında farklılıklar olduğunu göstermiştir. Katyonik YAM, tüm YAM sınıfları içerisinde, büyük farkla en yüksek toksisiteye sahip olandır. Test organizmalarına göre toksik etkiler değişmekte olup, EC_{50}^* değerleri: anyonik YAM için 0.0025-300 mg/L, noniyonik YAM için 0.3-200 mg/L olarak verilmiştir (Liwarska-Bizokojc ve diğ., 2005). YAM için yapılan bir çeşitli toksisite çalışmalarında ise (EC_{50} -48 saatlik): katyonik > anyonik > noniyonik şeklinde toksisite etkisi bulunmuştur (Singh ve diğ. 2002; Ying, 2006).

Anyonik, katyonik ve noniyonik YAM için akuatik toksisite ile ilgili literatür verileri geniş oranda mevcuttur. Lewis (1991), YAM'ın suda yaşayan hayvanlara kronik ve subletal toksisitelerini özetlemiş ve anyonik ve noniyonik YAM'ın konsantrasyonlarının genelde 0.1 mg/L'den daha yüksek olduğunda kronik toksisite etkilerinin olduğunu bulmuştur.

Nalecz-Jawecki ve diğ. (2003), 15 kuarterner amonyum bileşikleri üzerinde 4 farklı biyolojik deney gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla *Vibrio fischeri* bakterisi, *Spirostomum ambiguum* ve *Tetrahymena thermophila* siliatlı protozoaları ve *Artemia franciscana* kabuklu türleri kullanılmıştır. Yapılan toksisite deneylerinde çok yüksek toksisite değerleri saptamışlardır. $EC(LC)_{50}$ değerlerini 0.11 ile 70 μ mol/L aralığında bulmuşlardır ve kuarterner amonyum bileşiklerinin toksisitelerinin yapılarına bağlı olduğunu fakat, yapılan biyodeneyleerde bu ilişkinin oldukça kompleks olduğunu raporlamışlardır.

Liwarska-Bizokojc ve diğ. (2005), ticari açıdan yaygın olarak kullanılan noniyonik ve anyonik özellikteki toplam beş yüzey aktif maddenin, akut toksisiteleri ve genotoksisitelerini incelemişlerdir. Bu amaçla akuatik organizmalardan, *Physa acuta* draparnaud, *Artemia salina* ve *Raphidocelis subcapitata*'yı kullanmışlardır. Ayrıca, genotoksisiteyi belirlemek amacıyla da *Bacillus subtilis* kullanılmıştır. Deney

sonuçlarından, 1000 mg/L konsantrasyonda, YAM'ın hiçbirinde genotoksik etkiye rastlamamışlardır. Toksisite testlerine dayanarak, anyonik YAM'ın noniyonik YAM'dan daha az toksik olduğunu bulmuşlardır. Teste tabi tutulan tüm anyonik YAM'ın LC₅₀ değerleri 10 ve 100 mg/L arasında olmuştur ve bu sebeple, zararlı sayılabileceğini ve noniyonik YAM'ın ise LC₅₀ değerlerinin 1 ve 10 mg/L arasında, hatta 1 mg/L'den düşük olabildiğini bu sebeple de, toksik olduğunu raporlamışlardır. Ayrıca, test edilen bileşiğin moleküler ağırlığı arttıkça, toksisitesinin de arttığını bildirmişlerdir.

Sibila ve diğ. (2008), anyonik YAM grubundan bir alkil etoksi sülfatın (AES) kıyı sularındaki ekotoksitesitesi ve biyolojik parçalanabilirliğini incelemiştir. AES'in akut toksisitesini çeşitli mikroalg türleri (*Nannochloropsis gaditana*, *Isochrysis galbana*, *Chaetoceros gracilis*, *Dunaliella salina* ve *Tetraselmis chuii*) ve de omurgasızlardan *Artemia franciscana* üstünde denemişlerdir. Deney sonuçlarından AES'in mikroalg büyümesini engellediğini görmüşlerdir. 96 saatlik LC₅₀ değerleri *D.salina* ve *I.galbana* için 4.68 g/L ve 24.02 mg/L olmuştur. *A. franciscana* için 48 ve 72 saatlik ortalama LC₅₀ değerleri ise, sırasıyla 38.30 ve 23.92 mg /L olmuştur. Elde etikleri sonuçlardan, AES'in biyolojik parçalanabilirliğinin mümkün, ancak oldukça yavaş olduğunu, toksisitesinin test edilen türlere bağlı olarak çok farklılık gösterebildiğini ve bir yeşil alg olan *D.salinanın* en çok etkilenen organizma olduğunu belirtmişlerdir.

Çok yaygın kullanılan bir yüzey aktif madde olan LAS için risk değerlendirmesi Mieure ve diğ. (1990), tarafından kara bitkileri ve hayvanlar üzerinde yapılmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda, atıksuların sulama amacıyla kullanılmasının yeterli ölçüde güvenli olduğu sonucuna varmışlardır. En çok zarar gören bitki türleri orkidelerle turp, çin lahanası ve pirinç gibi sebze türlerinde görülmüştür. Yan etkilerin görüldüğü hayvanlar ve bitkilerde (*Eisena foetids* ve *Lumbticus terrestris* solucanlarında) ise LAS konsantrasyonunun 10 mg/L olduğu gözlemlenmiştir, oysaki atıksu çıkış akımlarında LAS konsantrasyonu 0.09-0.9 mg/L'dir. Toksisiteye neden olan miktarların 10-100 mg/L arasında kalması, LAS deşarjının güvenli olduğunu göstermektedir. Denizlerde LAS'ın ve ayrışma ürünlerinin izlenmesi, özellikle de kıyı bölgelerinde, diğer doğal YAM'ın ve diğer organik bileşiklerin potansiyel girişimlerine bağlı olarak daha karmaşıktır (Scott ve Jones, 2000).

*EC₅₀ değeri, hesapla veya interpolasyonla bulunan, tanığa göre oksijen tüketimini % 50 engelleyen deney maddesi derişimidir (ISO 8192, 2007).

*LC₅₀ değeri, kimyasal maddelerin hava veya sudaki öldürücü doz değerleri belli zaman periyodunda (genellikle hava için 1-4 saat) maruz bırakıldığında deney hayvanlarının % 50'sini öldüren dozu ifade edmektedir (Url-9).

* LD₅₀ değeri, bir defada verildiğinde test grubundaki hayvanların % 50'sini öldüren dozdur (Url-9).

2.2.7. Yüzey Aktif maddelerin arıtılabilirlikleri

2.2.7.1. Biyolojik arıtılabilirlikleri

Evsel veya endüstriyel nitelikli atıksu arıtma tesislerinde, LAS gibi aerobik koşullarda kolay ayrıışan YAM, öncelikle terminal metil grupları itibarıyla alkil zincir oksidasyonuna maruz kalmaktadırlar. Bu proses oksijen gerektirmekte ve ω-oksidasyon olarak tanımlanmaktadır. Bundan sonraki zincir bozunmasını, eğer mevcutsa aromatik halkanın parçalanması (fisyonu) takip etmektedir ve β-oksidasyonu adını almaktadır. Bu ayrışma işlemi sonunda sülfonlanmış dikarboksilik asitler meydana gelmektedir. Son aşamada ise halka parçalanma ürünlerin desülfonasyonu gerçekleşmektedir. Bu aşamalarda moleküler oksijene ihtiyaç duyulur ve bu nedenle anaerobik koşullarda ayrışma beklenmemektedir. Genel olarak, YAM'ın tamamen ayrışması bir grup bakterileri sayesinde gerçekleşmektedir (Scott ve Jones, 2000). Mevcut çalışmalar, LAS, SAS, FES, katyonik YAM'ın, APE ve AE yüzey aktif türlerinin anaerobik koşullarda çok az oranlarda parçalandıklarını, hatta çoğunlukla hiç ayrışmadıklarını, sucul ortamda ve sedimentlerde birikim gösterdiklerini ortaya koymaktadırlar (Lara-Martin ve diğ., 2007).

LAS, genel olarak biyolojik olarak ayrışabilen türde bir yüzey aktif maddedir. Bazı atıksu arıtma tesislerinde yapılan incelemelerde % 97-99 gibi oldukça yüksek yüzdelerde biyolojik olarak ayrıştığı görülmüştür. Buna karşın, APE daha dirençli olup ayrışma yüzdesi % 0-20 civarındadır. Bakteri kültürleriyle LAS'ın biyolojik ayrışması amacıyla haliçlerde (Krka Nehri ağızı, Hırvat Orta Adriyatik bölgesi) yapılmış olan çalışmalarda biyolojik ayrışma hızının bakteri kültürünün tipine, sıcaklığa ve alkil benzen grubunun yapısına bağlı olduğu bulunmuştur (Terzik ve diğ., 1992). Nehrin tatlı su bölgesinden izole edilen bakteri kültürlerinin LAS'ı ayrıştırma kabiliyeti, tuzlu suda yaşayanlara göre daha yüksek olmuştur. LAS'ın

biyolojik olarak ayrışması çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bunları, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, katyonik YAM ile verilen kompleks reaksiyonları, çözünmeyen kalsiyum ve magnezyum tuzları, diğer organik maddelerin varlığı ve LAS'ın aerobik ayrışmasına pH'sının etkisi şeklinde sıralamak mümkün olmaktadır. Kanalizasyonla kontamine olmuş yeraltı sularında LAS'ın biyodegradasyon hızı, çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile artmakta ve daha uzun alkil homologlar daha kolay ayrışmaktadır (Garcia ve diğ., 1996; Fox ve diğ., 1997; Utsunomiya ve diğ., 1997; Krueger ve diğ., 1998; Utsunomiya ve diğ., 1998; deWolf ve Feijtel 1998; Abdallah ve Srorr, 1998).

Hollanda'da bir dizi yüzey aktif maddenin ve sabunların (LAS, alkol etoksilatlar, alkol etoksile sülfatlar ve sabun) su ortamlarındaki olası riskleri hakkında bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada parametrelerin 'tahmini çevresel konsantrasyon' (predicted environmental concentration; PEC) ve 'tahmini etkin olmayan konsantrasyon' (predicted non-effective concentration; PNEC) oranlarına bakılmıştır. Bilgiler, Hollanda endüstrileri tarafından, 7 farklı bölgeden sağlanmıştır. YAM için PEC/PNEC değeri 0.05 bulunmuştur, ancak sabun söz konusu olduğunda bu değer neredeyse 1'e ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlardan bu maddelerin sulu ortamlarda birtakım olumsuz çevresel etkiler oluşturabildiği sonucuna varmışlardır (Van de Plassche ve diğ., 1997).

Tekstil endüstrisinde de sıklıkla kullanılan noniyonik ve anyonik YAM'ın biyolojik parçalanabilirlikleri OECD 301-E biyoayrışabilirlik inceleme testiyle saptanmıştır. Buna göre, noniyonik YAM grubundan, alkol ve yağ alkollerinin etoksilatları, yağ asitlerinin etoksilatları, alkilfenol etoksilatları (APE) ve yağ aminlerinin etoksilatlarının ayrışma yüzdeleri sırasıyla $> \% 90$, $> \% 90$, $\approx \% 60$ ve $\% 60-80$; anyonik YAM grubundan alkil sülfonatlar, alkil aril sülfonatlar, alkil sülfatlar, di alkil sülfosüksinatlar, alkil karboksilatların tümünün ise $> \% 98$ olduğu görülmüştür (EURATEX, 2000).

Ancak, bilindiği gibi, test koşulları arıtma tesislerindeki koşulları tam olarak yansıtamamaktadır. Dolayısıyla, gerçek uygulamalarda bu YAM'ın ayrışabilirliği daha düşük olmaktadır. YAM'ın laboratuvar koşulları altında giderilmesi, gerçek ölçekte, atıksularda gözlemlenen giderimlerinden 2-3 kat daha hızlı olabileceği bilinmelidir (Krueger ve diğ., 1998).

2.2.7.2. Fizikokimyasal yöntemlerle arıtılabilirlikleri

YAM'ın tekstil atıksuyundan giderimleri kadar kimyasal çöktürme işlemine etkileri de önem taşımaktadır çünkü yüzey aktif maddeler emilsiyon oluşumlarını arttırmaktadırlar. Bu sebeple yumaklaşma verimini de düşürmektedirler. Bu yüzden, kimyasal çöktürme uygulanması durumunda sadece kendilerinin giderimini değil, diğer parametrelerin giderimine de etkilerini dikkatlice değerlendirmek gerekmektedir (Tünay, 1988).

YAM'ın fizikokimyasal yöntemlerle arıtılabilirlikleriyle ilgili yapılmış çalışmalara örnekler aşağıda yer almaktadır:

Sostar-Turk ve diğ. (2005), yayınladıkları makalede çamaşırhane atıksularının arıtımında kullanılan geleneksel yöntemlerden çöktürme/koagülasyon ve GAC adsorpsiyonuyla beraber flokülasyon proseslerini ve de alternatif arıtım yöntemlerinden olan ultrafiltrasyon (UF) ve ters ozmos (RO) proseslerinden elde edilen sonuçları sunmuşlardır. Geleneksel arıtma yöntemi $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ flokülasyonu ve GAC adsorpsiyonuna dayandırılmıştır. Membran filtrasyonlar pilot ölçekli arıtma tesislerinde denenmiştir. Her iki türlü de istenilen deşarj limitlerine ulaşılabilmektedir. Ancak ekonomik yönden analiz edildiğinde GAC adsorpsiyonunun daha uygun bir yöntem olduğu raporlamışlardır.

Önder ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada LAS ve sodyum lauryl ether sülfat (SLES) YAM'ın elektrokimyasal koagülasyonla giderimlerini incelemişlerdir. Bu amaçla, çözünmüş anottan gelen Fe^{2+} iyonlarını kullanmışlardır. 10 mg/L konsantrasyonda yüzey aktif madde içeren atıksuyla yaptıkları deneylerde % 100'e varan madde giderimi elde etmişlerdir. Uygulanan yoğunluk, başlangıç konsantrasyonu, sağlanan elektrolit sonuçları, koagülan dozu ve pH parametrelerinin değişimlerinin etkileri de değerlendirilmiştir. Her deney için enerji tüketimleri hesaplanmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. $FeSO_4$ ve H_2O_2 ilavesiyle prosesin veriminin arttığı görülmüştür. Yerel bir nehirden alınan numunelerde de deney yürütülmüş ve yüksek verim elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar elektrokoagülasyon prosesinin başarılı bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Abdulhassan ve diğ. (2006), YAM'ın koagülasyon-flokülasyon prosesleriyle giderimi üzerinde çalışmışlardır ve yüksek giderim verimleri elde etmişlerdir. Optimum koşulların belirlenmesi için jar testleri yapılmıştır. Bu amaçla, çeşitli

parametrelerin (KOİ, bulanıklık, efektif doz, pH) değişimlerinin etkileri de değerlendirilmiştir. FeCl_3 ile giderimde en etkili pH aralığının 7-9 olduğu görülmüştür. Deney sonuçlarından, madde ve KOİ giderim verimlerini % 99 ve % 88 olarak ve azalan KOİ değerine paralel olarak da $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$ oranının 0.17'den 0.41'e yükseldiğini raporlamışlardır. Ayrıca çökeltme sırasında oluşan flokların bir miktar adsorpsiyon yapabildiğini ve YAM'ın sudan giderilmesine yardımcı olduğunu bildirmişlerdir.

Adak ve diğ. (2005), anyonik YAM'ın atıksulardan giderimleri konusunda çalışmışlardır. Anyonik YAM olarak sodyum dodesil sülfatların (SDS), nötral alüminyum oksit üzerindeki adsorpsiyon karakterini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan, alüminyum oksitin SDS için etkin bir adsorban olduğu ve yüksek konsantrasyonlarda (birkaç bin ppm civarı) anyonik YAM'ın giderimi amacıyla da kullanılabileceği sonucuna varmışlardır. Çalışmalarında çamaşırhane atıksularından yararlanmış ve atıksuyu hem kesikli hem sürekli sistemlerde arıtmışlardır. Anyonik YAM'ın başlangıç konsantrasyonunu 8068 ppm, optimum adsorban dozunu ve denge süresini sırasıyla 120 g/L ve 1 saat olarak bildirmişlerdir ve optimum koşullar altında giderim verimini % 94 olarak ölçmüşlerdir. Kırılma noktasında ölçülen dolmuş kolon yüzdesi, toplamın % 75'i kadar olmuştur. Adsorpsiyon derecesi katsayısı (K) ve adsorpsiyon kapasite katsayısı (n) sırasıyla 0.000824 L/(mg.saat) ve 143460 mg/L olarak bulunmuştur.

Papadopoulos ve diğ. (1998), deterjan atıksularındaki organik yükün giderimi fiziksel-kimyasal arıtımla laboratuvar ölçeğinde raporlamışlardır. İncelenen atıksulardaki başlangıçtaki organik madde konsantrasyonunun KOİ cinsinden ifadesi 2400–26400 mg/L değerleri arasında olarak açıklamışlardır. Bu değerlerin biyolojik olarak ayrışabilen kısmı ($\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$) oldukça düşük olduğunu ve bu sebeple, atıksulardaki organik bileşiklerin biyolojik yolla arıtımının mümkün olamayacağı için, atıksuyun arıtımını kireç, alum ve polielektrolit gibi çeşitli kimyasallar kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Kireç kullanımıyla ortalama %36, alum kullanımıyla ortalama % 23 KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir. Kireçle (pH = 9–10) alum kombinasyonunun kullanımının ise % 41'lik KOİ giderimi sağladığını raporlamışlardır. Ayrıca, buna benzer bir sonucu alum (pH = 5–6) ve kireç kombinasyonundan da çıkarmışlardır (% 43). Son olarak, kireç ve alum sistemlerine polielektrolit ilavesini denemişler ancak, giderim veriminde pek bir iyileşme sağlanamadığını raporlamışlardır.

2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri

2.3.1.Giriş

Atıksularda toksik ve organik yapıda maddelerin bulunması son yıllarda dünyada oldukça önem kazanan bir sorundur. Bu tür atıksuların arıtımında kirleticiler biyolojik olarak parçalanamamasından ötürü klasik biyolojik arıtma yöntemleri çok etkili olamamaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir (Çatalkaya ve diğ., 2004).

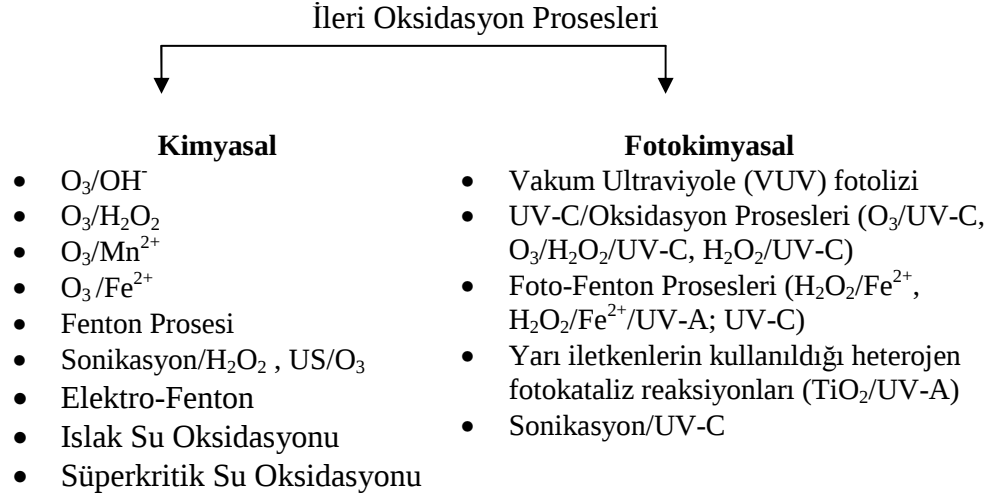
Son yıllarda çevresel kirlenmelerle ilişkili olarak ekolojik risklere ve sağlığa artan duyarlılıktan ötürü çevresel düzenlemelere daha katı kurallar getirilmeye başlanmıştır. Dolayısıyla, bu kurallara daha az maliyetlerle uyabilmek için ileri arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir grubu İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) olarak tanımlanmaktadır (Oppeanlænder, 2003; Erdinç 2006).

İOP, biyolojik arıtılabilirliğin artması, yüzey aktifliğin azaltılması (köpük oluşumu, hidrofobisite gibi), KOİ ve çözünmüş organik karbon azalması ile sonuçlanan birçok yüzey aktif ve benzerlerinin moleküler yapısını değiştirip düzenlemektedir (Sanz ve diğ., 2003).

İOP oldukça etkili hidroksil radikallerinin ($\text{OH}^\bullet$) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Masten ve Davies, 1994; Esplugas ve diğ., 1994). $\text{OH}^\bullet$ radikalleri çok yüksek oksidasyon potansiyeline (3.2 eV) sahip olup, hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Buxton ve diğ., 1988; Legrini ve diğ., 1993). $\text{OH}^\bullet$ radikalleri fotokimyasal ve kimyasal yollarla üretilabilmektedir. Fotokimyasal yolla $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluşumu, oksidanların (H_2O_2 , O_3 vb.) UV ışıqla bir araya gelmesiyle gerçekleşmektedir (Legrini ve diğ., 1993).

Kimyasal ve fotokimyasal İOP türleri, Çizelge 2.1’de ve İOP’nin en önemli avantaj ve dezavantajları ise Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1 : Kimyasal ve fotokimyasal İOP'nin şematik olarak gösterimi (Parsons, 2004).



Çizelge 2.2 : İOP'nin avantaj ve dezavantajları.

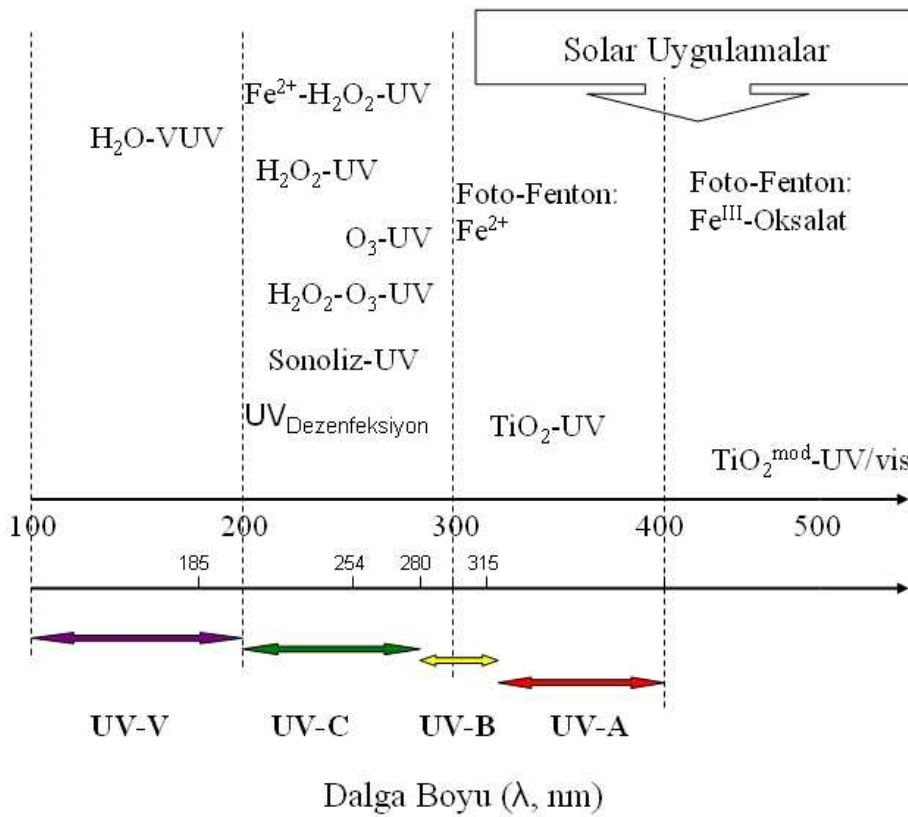
İOP	
Avantajları	Dezavantajları
• Güçlü oksidan olan $OH^\bullet$ radikallerinin oluşumu • Kısa arıtım süreleri (çok hızlı reaksiyonlar; en fazla birkaç saat, genelde dakikalar mertebesinde) • Genelde çamur/gaz emisyonu oluşturmaması • Birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için etkin olması	• $OH^\bullet$ radikallerinin seçici olmayışı, hedeflenmeyen organikleri de oksitlemesi ve radikal tutucu etkilere (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, Cl^-) maruz kalması • pH, sıcaklık, reaksiyon süresi kontrolü gerekliliği • $KOI < 1000$ mg/l konsantrasyonlarında etkin olabilmesi • Bulanıklıktan (türbidite, AKM) etkilenmesi • Yüksek işletme maliyetinin olması (elektrik enerjisi, UV lambaların değişim masrafı)

2.3.2. İleri oksidasyon proseslerinin uygulama alanları

İOP, endüstriyel atıksuların arıtımında, içme suyunun dezenfeksiyonunda, dezenfeksiyona dayanıklı mikroorganizmaların gideriminde, yeraltı ve yüzeysel suların arıtımında, atıksuların yeniden kullanımında, pestisitler, endokrin bozucu kimyasallar, farmasötikler ve biyotoksinler gibi mikrokirleticilerin, biyolojik olarak zor ayrışan/ayrışmayan bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra saflıkta su üretiminde, evsel ve endüstriyel çamurların minimizasyonunda, sızıntı sularının arıtımı uygulanabilmektedir (Parsons, 2004).

2.3.3. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Fotokimyasal İOP’de, UV türü ışık kullanılmaktadır. UV ve yakın UV, görünür dalga boyundan düşük, $\lambda=100-390$ nm dalga boyu aralığındadır (EPA, 1998). Güneş radyasyonu ile gerçekleştirilen fotokimyasal proseslerin çoğunda UV veya UV’ye yakın güneş ışığı kullanılmaktadır. Fakat bazı fotokimyasal prosesler 500 nm’ye kadar olan ışığı absorbe edebilmektedirler. Foto-Fenton heterojen fotokatalitik prosesleri ise 580 nm’ye kadar ışığı kullanabilmektedirler (Baycan ve Akten, 2007). Şekil 2.1’de fotokimyasal İOP, gerçekleştirildiği dalga boylarına göre şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Fotokimyasal İOP’nin, gerçekleştirildiği dalga boylarına göre şematik gösterimi.

2.3.3.1. Doğrudan UV fotoliz ve VUV fotolizi

Doğrudan UV fotolizi, kirleticilerin parçalanması amacıyla uygulanan ilk fotokimyasal yöntem olarak bilinmektedir ve klorlu veya nitratlı aromatiklerin, fenollerin, halojenli alifatiklerin ve suda bulunan diğer tehlikeli atıkların giderilmesi için kullanılabilmektedir. Sistemin etkinliği, OH[•] radikal oluşumu gerçekleşen

sistemlere göre genelde düşüktür. Ancak, OH• radikal reaksiyonlarının çok yavaş gerçekleştiği durumlarda, UV fotolizi önemli olabilmektedir.

Doğrudan UV fotolizin uygulanabilirliği kısıtlıdır; sadece vakum ultraviyole fotolizinde (VUV), $\lambda < 185$ nm veya UV ışığı: $\lambda > 200$ nm aralığında fotokimyasal parçalanma gerçekleşebilmektedir. VUV fotolizi, suyun fotoliziyle gerçekleşmektedir (Prousek, 1996).



2.3.3.2. O₃/UV-C ve O₃/H₂O₂ / UV-C prosesi

O₃/UV-C prosesi, ozonla giderilemeyen organik kirleticilerin etkili şekilde giderimi için sıkça uygulanan bir İOP türüdür. Diğer OH• radikali üreten degradasyon proseslerinin tersine, O₃/UV-C prosesiyle birçok organik bileşiğin oksitlenmesi mümkündür. Proses kesikli veya sürekli olarak işletilebilmekte ve sürekli izleme gerektirmemektedir ancak, O₃'un H₂O₂'in tersine sudaki düşük çözünürlüğü ve taşınmasındaki kısıtlamalar prosesin dezavantajlarıdır. O₃, UV-C ışıınımlı ile, H₂O₂ oluşturarak etkin olmaktadır. Prosesin genel reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir (Legrini, 1993):



O₃/UV-C/H₂O₂ prosesinin, O₃/UV-C prosesinden farklı olarak burada, H₂O₂'in sisteme eklenmesiyle OH• radikali oluşumunda net bir artış elde edilmektedir (Legrini ve diğ.,1993; Prousek 1996). O₃/UV-C/ H₂O₂ prosesi için reaksiyon denklemleri şu şekilde özetlenebilir (Legrini, 1993):





2.3.3.3. Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları (örn.

TiO₂/UV-A)

TiO₂, UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarıiletken bir malzemedir. TiO₂, anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Birçok uygulamada TiO₂'in anataz formu en iyi fotoaktivite özelliği göstermektedir. Bu form yaklaşık 400 nm dalga boyuna eş değer düşük band eşik enerjisine (3.2 eV) sahiptir. TiO₂/UV-A için prosesin genel reaksiyon denklemleri şu şekildedir (Legrini, 1993; Wang ve Hong, 1999):



2.3.3.4. Sonikasyon/UV-C

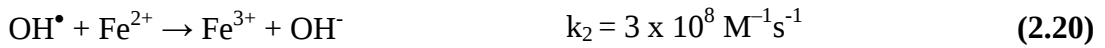
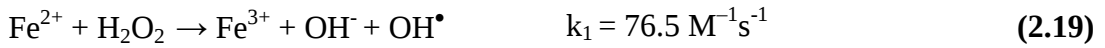
Sonikasyon/UV-C prosesi, ses dalgaları kullanılarak UV ışığıyla radikal türlerin (H[•], OH[•], HO₂[•]) oluşumuna dayalı bir prosestir. Ses ötesi (ultrasonik) dalgalar, su, organik çözücü, sıvı helyum gibi akışkanlara verildiğinde, ya direk olarak kirleticilerin kimyasal bağlarını parçalar veya ortamda önce mikrokabarcıklar oluşur, büyür ve aniden patlar. Bu olay kavitasyon olarak adlandırılmaktadır. Bu olay süresince bölgesel olarak kabarcıklarda yüksek sıcaklık (5000 °K) ve basınç (1000 atm) gözlenmektedir. Bu sıcaklık ve basınç artışı OH[•], HO₂[•], H[•] ve H₂O₂ gibi radikal yapıların oluşumuna neden olmaktadır (Gümüştüre, 2007). Prosesin en genel reaksiyon denklemleri aşağıdaki şekildedir (Prousek, 1996):



Sonikasyon prosesi ayrıca çeşitli İOP ile de kombinlenebilmektedir: O₃, O₃/UV, TiO₂/UV, Fenton, Fe³⁺/UV proseslerinin sonikasyon prosesleriyle modifiye edilmiş uygulamaları mevcuttur (Okitsu ve diğ., 2008).

2.3.3.5. Foto-Fenton prosesi

Fe^{2+} iyonlarının H_2O_2 ile asidik ortamda meydana getirdikleri katalitik reaksiyon, yüzüylü aşkın bir süredir Fenton prosesi olarak bilinmektedir (Walling, 1975; Fenton 1894; Barbeni ve diğ., 1987). $\text{OH}^\bullet$ radikali, Fe^{2+} iyonları ile, 2.19 No'lu reaksiyonda görüldüğü üzere H_2O_2 tepkimesinden oluşmakta ve daha sonra da $\text{OH}^\bullet$ radikalleri de organik kirleticilerle çok hızlı, seçici olmayan zincirleme reaksiyonlara girmektedir.



Fenton proseslerinde optimum pH aralığı 2-5'tir, ancak bu durum reaksiyon sonucunda fazla miktarda demir içerikli çamur oluşumuna yol açmakta ve ilave bir arıtmayı gerektirmektedir (Jeong ve Yoon, 2005). Fenton prosesleri, Fe ve H_2O_2 konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve reaksiyon süresi gibi başlıca faktörlerden etkilenmektedirler (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

İOP'den biri olan Foto-Fenton prosesi, ışıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonlarıdır ve Fenton proseslerine kıyasla daha yüksek giderme verimlerinin elde edilmesini sağlamaktadır (Nogueira ve diğ., 2005). Katalizör olarak Fe^{3+} iyonlarının kullanıldığı Foto-Fenton prosesi, Foto-Fenton benzeri proses olarak da bilinmektedir.

Prosesin genel reaksiyon denklemleri şu şekilde özetlenebilir (Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997; Emilio ve diğ., 2002; Huang ve diğ., 2007; Nunez ve diğ., 2007):



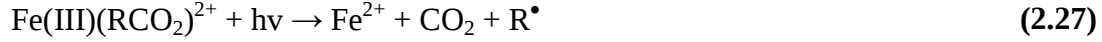


Foto-Fenton proseslerinin en önemli avantajları olarak, sistemin işletiminin kolay olması, işletme giderlerini azaltacak güneş ışığının kullanımına imkan vermesi gösterilebilir. Yapılan araştırmalar; UV, yakın UV (UV-A) ya da görünür ışığın (Vis), organik bileşiklerin Fe^{3+} ile foto-oksidasyonunu hızlandırdığını kanıtlamıştır. UV ile bileşiklerin direk fotolizi mümkündür. Bu özellikle $\text{OH}^{\bullet}$ radikali ile yavaş reaksiyona giren bileşikler Foto-Fenton prosesinde, ışığın büyük kısmı H_2O_2 tarafından absorblandığı sürece, $\text{OH}^{\bullet}$ radikalının üretilmesi için güç tüketimi düşük olduğundan işletme masrafları düşük olacaktır (Bolton ve Cater, 1997). UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir. Bunun en önemli sebepleri UV ışığının etkisiyle 2.26 No'lu reaksiyondan görüldüğü üzere daha fazla $\text{OH}^{\bullet}$ radikallerinin oluşması ve fotokimyasal olarak Fe^{2+} 'ya indirgenen ve Fenton reaksiyonlarıyla tekrar Fe^{3+} 'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ iyonlarına ihtiyaç duyulmasıdır. (De Laat ve diğ., 1999).

2.3.3.6. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesi

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesi, en eski ve bilinen İOP'den biridir. Fenton ve foto-Fenton proseslerinin tersine atık çamur üretmemesi, geniş pH aralıklarında çalışma imkanı sunması, H_2O_2 'in ticari açıdan kolay bulunur bir kimyasal olması, ayrıca depolanabilir bir kimyasal olması ve ayrıca uygun maliyetli bir $\text{OH}^{\bullet}$ kaynağı olması prosesi avantajlı kılmaktadır (Legrini ve diğ., 1993; Prousek, 1996).

$\text{OH}^{\bullet}$, $\text{HO}_2^{\bullet}$ gibi serbest radikallerin oluşumuna dayalı $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesinde, radikal oluşum reaksiyonlarını başlama, ilerleme ve sonlanma zincir reaksiyonları olarak 3 aşamada incelemek mümkündür. Başlama, ilerleme ve sonlanma temel reaksiyonları denklem 2.28-2.36 arasında verilmiştir.

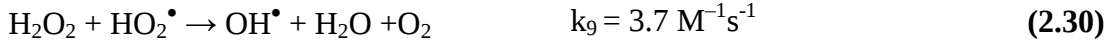
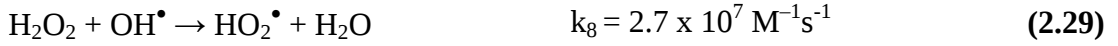
Başlama:



Φ : Kuantum Verimi (Madde/kirletici tarafından absorplanan fotonların mol sayısı başına dönüştürülen/giderilen kirleticinin mol sayısı)

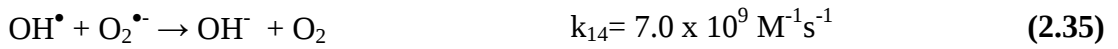
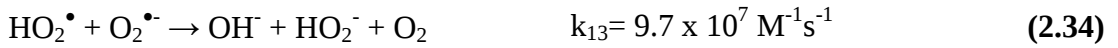
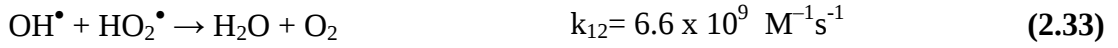
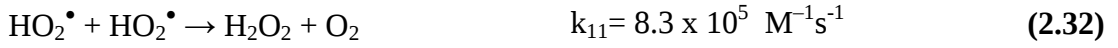
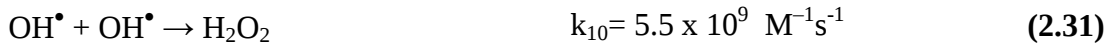
$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 19.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (pH = 7'de, 253.7 nm'deki molar absorbsiyon katsayısı)

İlerleme:

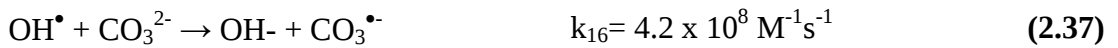
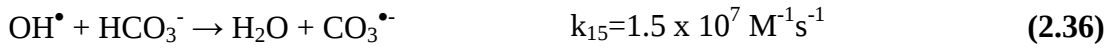


Bu reaksiyonların dışında radikallerin radikallerle oluşturdıkları reaksiyonların da gerçekleştiği bilinmelidir. H_2O_2 'in fazla kullanıldığı durumlarda $\text{OH}^\bullet$ radikalleri, kendilerinden daha az reaktif olan hidroperoksi ($\text{HO}_2^\bullet$) radikallerini oluşturacaklardır ve bunun yanı sıra, H_2O_2 , radikal tutucu olarak davranacaktır.

Sonlanma:



$\text{OH}^\bullet$ radikali oluşumuna dayalı, H_2O_2 /UV-C prosesi ve diğer tüm oksidatif parçalanma proseslerinin en önemli dezavantajı, bu radikallerin, CO_3^{2-} ve HCO_3^- anyonları tarafından tutulup oksidasyon verimini düşürmesidir. Bu durumda oluşan karbonat radikalının oksidasyon potansiyeli de $\text{OH}^\bullet$ radikalinden daha düşüktür (Legrini ve diğ.,1993; Prousek, 1996).



Fotoliz

İOP'de, organik bir bileşiğin oksidasyonu doğrudan veya dolaylı fotolizle gerçekleşmektedir. Fotokimyasal reaksiyonun durumu, yani değişime uğrayan madde miktarını, absorblanan ışık (radyasyon) miktarı ile doğru orantılıdır. Bu durum fotokimyanın birinci kanunu olan Grotius-Droper kanunu olarak formüllendirilmiştir (Url-4). Bir molekül tarafından absorplanan ışık, molekülde fotokimyasal değişiklikler yapabilir. Molekül, farklı moleküler geçişe karşı gelen elektromanyetik

spektrumun bazı bölgelerinde ışığı absorplamaktadır. [C] (M) konsantrasyonundaki bir kimyasal türün direk fotoliz oranı, Grotius-Droper yasası ve Stark-Einstein yasasıyla ifade edilmektedir (Leifer, 1988).

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_0 \Phi_c f_c (1 - \exp(-A_t)) \quad (2.38)$$

$$f_c = \frac{\epsilon_c [C]}{\sum \epsilon_i [C_i]} \quad (2.39)$$

$$A_t = 2.3L \sum \epsilon_i [C_i] \quad (2.40)$$

Burada,

Φ_c : C maddesinin kuantum verimi (mol/mol)

I_0 : Gelen ışık akısı (Einstein/(L.s))

f_c : C maddesince absorblanan UV ışığının, çözeltinin tüm bileşenler tarafından absorblanan ışığa oranı (1 cm'de)

A_t : Çözeltinin toplam absorbansı (1 cm'de)

i: Tanımlanmış dalga boyunda ışığı absorblayan çözeltideki mevcut her türü ifade etmektedir

L: Fotoreaktördeki etkin mesafe (cm)

ϵ_i : Molar absorbsiyon katsayısı (L/(M.cm))'nı ifade etmektedir.

Eğer ışığı absorblayan maddenin konsantrasyonu çok yüksekse, $\exp(-A_t)$ değeri sıfıra yaklaşacaktır (2.41), tam tersine, bir durum söz konusuysa, yani ışığı absorblayan C maddesinin konsantrasyonu çok düşükse, (2.42) No'lu denklem şeklinde ifade edilebilecektir. Eğer C maddesi esas absorbent ise, denklem 0. dereceden, çok küçük konsantrasyonda bir absorbent ise, bu sefer de ayrışma oranı 1. dereceden, kinetiğe uyacaktır. Absorbentin konsantrasyonu düşük olduğunda ise, $[1 - \exp(-A_t)]$ Taylor serisinde benzer 1. dereceden bir reaksiyonla genişletilebilmektedir (Parsons, 2004).

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_0 \Phi_c f_c \quad (2.41)$$

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_0 \Phi_c 2.3L \epsilon_c [C] \quad (2.42)$$

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_0 \Phi_c (1 - \exp(-\alpha[C])) \quad (2.43)$$

$$\text{Burada, } \alpha = 2.3L\epsilon_c \quad (2.44)$$

H₂O₂/UV-C prosesinin oksidasyon mekanizması

H₂O₂/UV-C prosesinin oksidasyon mekanizması kapsamlı olarak bilinmektedir ve OH• radikalini oluşturan H₂O₂'in fotolizine dayanmaktadır (Baxendale ve Wilson, 1957; Glaze ve Lay, 1989). Bu nedenle, organik bileşiklerin bu yolla ileri oksidasyonu iki şekilde olmaktadır: Bunlardan biri doğrudan fotoliz, bir diğeri ise, dolaylı fotoliz yani, oluşan OH• radikaliyle bileşiklerin oksidasyonudur. Denklem 2.45'te hem UV-C fotolizi hem de OH• radikaliyle gerçekleşen oksidasyon mekanizması genel denklemi verilmiştir. Eğer, C maddesi çok güçlü bir absorbent ise, sadece fotoliz etkin olacak ve denklem 2.38'deki gibi olacaktır. Eğer sadece radikal reaksiyonu etkin ise ve C maddesinin absorbansı çok düşükse, denklem 2.45, 2.46 şeklinde, sabit OH• oluşumu kabulüyle de 2.47 şeklinde ifade edilebilecektir.

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_0 \Phi_c f_c (1 - \exp(-A_t)) k_{OH,C} [OH][C] \quad (2.45)$$

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_0 \Phi_c f_c (1 - \exp(-A_t)) \quad (2.38)$$

$$\frac{-d[C]}{dt} = k_{OH,C} [OH][C] \quad (2.46)$$

$$\frac{-d[C]}{dt} = k' t \quad (2.47)$$

Burada,

$k_{OH,C}$: OH• ve C maddesinin ikinci dereceden reaksiyon hız sabitini (M⁻¹s⁻¹)

k' : birinci dereceden hız sabitini (varsayım olduğunda) (s⁻¹), ifade etmektedir.

Denklem 2.47'de 1. dereceden hız sabiti kullanılabilir, çünkü OH• radikalının konsantrasyonunun, reaksiyon aralığının üzerinde, belli bir değerden sonra sabit olduğu varsayılabilir (Stumm ve Morgan, 1981). Bununla beraber, H₂O₂/UV oksidasyon mekanizması ele alınırken, H₂O₂ radikal tutucu olarak davranabildiğinden, H₂O₂'in prosese olumlu etkisinin bir limitinin olduğu bilinmelidir (Parsons, 2004).

2.4. H₂O₂/UV-C Prosesine Etki Eden Faktörler

2.4.1. Başlangıç pH'sının etkisi

Zayıf bir asit olan H₂O₂'in düşük pH değerlerinde oldukça stabil olması, yüksek pHlarda ise hidroperoksit (HO₂⁻) ve hidrojen (H⁺) iyonlarına (pKa = 11.8) dissosiyasyonu nedeniyle, alkali ortamde kirletici madde ile reaksiyona girecek OH[•] radikallerinin üretiminin artan pH ile azalması beklenmektedir.



Ayrıca, HO₂⁻ molar ekstinsiyon katsayısının (240 M⁻¹cm⁻¹), H₂O₂'inkinden (19.6 M⁻¹cm⁻¹) yaklaşık olarak 10 kat fazla olması, HO₂⁻ anyonlarının daha fazla UV-C ışığı absorblamasına ve radikal üretimi için gerekli olan H₂O₂'in UV-C absorpsiyon oranının azalmasına da neden olmaktadır (Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006).

Arslan-Alaton ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada geniş bir pH aralığında çalışmışlar (5-12) ve nispeten en yüksek KOİ giderimini pH 10'da elde etmişlerdir ancak, çalışılan aralıkta pH'nın giderim verimi üzerinde ciddi bir etkisi olmadığını da bildirmişlerdir. pH 10-11 değerlerinden sonra KOİ gideriminin yavaşladığını ve pH 12'den ciddi bir düşüş görüldüğünü raporlamışlardır.

Başlangıç pH'sının H₂O₂/UV-C proses verimi üzerindeki etkisi artırılan atıksuyun türüne göre değişiklik göstermektedir. Bazı çalışmalarda asidik, bazı çalışmalarda alkali bazı çalışmalarda ise nötr pH değerlerinde en yüksek proses verimleri elde edilmiştir.

Galindo ve Kalt (1998), pH etkisini çalıştıkları 3 farklı kirletici üzerinde değerlendirmişler, en uygun pH aralığını 10.5 olarak bulmuşlar ve bu değerden sonra reaksiyon hızlarının önemli ölçüde düştüğünü görmüşlerdir.

Cisneros ve diğ. (2002) ise, pH 2.5, 7.5 ve 11'de çalışmışlardır ve artan pH ile verimin arttığını raporlamışlardır. Bir başka çalışmada, ise en yüksek verim pH 3'te, en düşük verim pH 9'da görülmüştür (Azbar ve diğ., 2004). Benitez ve diğ. (2005), yaptıkları çalışmada en düşük ayrışma verimini pH 2'de ve en yüksek verimi ise pH 9'da elde etmişlerdir.

Alaton ve Balcıoğlu (2001), yaptıkları çalışmada pH'nın H₂O₂/UV-C prosesinde arıtma performansını etkilemediğini bildirmişlerdir. Sanz ve diğ. (2003) de bir yüzey

aktif madde ile pH 2.2-7 aralığında çalışmışlar ve başlangıç pH değerinin proses üzerinde bir etkisinin olmadığını raporlamışlardır.

2.4.2. Kirletici konsantrasyonunun etkisi

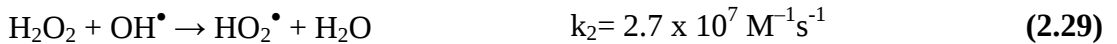
Kirletici konsantrasyonu artarken, H₂O₂ konsantrasyonunun sabit kalması oksidasyon verimini düşürmektedir (Alaton ve Balcıoğlu, 2001).

2.4.3. Oksidan (H₂O₂) dozunun etkisi

H₂O₂ konsantrasyonunun H₂O₂/UV-C proses kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi bilinmektedir ve pek çok deneysel çalışmada modellenmiştir (Aleboyeh ve diğ., 2003; Kurbus ve diğ., 2003). Öte yandan, H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesi için optimum H₂O₂ konsantrasyonunun, reaksiyon pH'sına, başlangıç KOİ değerine ve arıştırılacak kirleticinin moleküler yapısına bağlıdır (Alaton ve Balcıoğlu, 2001; Behnajady ve diğ., 2004; Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006).

H₂O₂ konsantrasyonunun sıfır olduğu ve sadece UV-C fotolizin arıtma üzerindeki etkisini görmek üzere yapılan deneylerde ise, KOİ ve TOK giderimleri oldukça az olmuştur. Bu durum, kirleticinin degradasyonun H₂O₂'in fotolizi ile üretilen OH[•] radikallerine bağlı olduğunu göstermektedir (Behnajady ve diğ., 2004).

Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon veriminin de arttığı, ancak bir noktadan sonra, fazla H₂O₂'nin OH[•] ile reaksiyona girip reaksiyon verimini düşürdüğü bilinmektedir (Buxton ve diğ., 1988; Kurbus ve diğ., 2003; Aleboyeh ve diğ., 2003; Tukhanen, 2004; Behnajady ve diğ., 2004; Shu ve diğ., 2004).



Bu reaksiyonlarca oluşan HO₂[•] radikali de zincir reaksiyonlarını devam ettirmektedir, ama OH[•] göre daha küçük bir oksidasyon potansiyeline sahiptir (OP=1.9 eV) (Buxton ve diğ., 1988). Buradan da, maksimum giderim verimi için H₂O₂ konsantrasyonunun en uygun değere ayarlanması çok önemli olduğu anlaşılmaktadır (Galindo ve Kalt, 1998; Alnaizy ve Akgerman, 2000; Andreozzi ve diğ., 2003; Aleboyeh ve diğ., 2003; Tukhanen, 2004; Muruganadham ve Swaminathan, 2004; Shu ve diğ., 2004; Mazellier ve diğ., 2004).

2.4.4. Işık akısının etkisi

UV ışık akısı, H_2O_2 /UV-C ileri oksidasyon prosesinde proses verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Literatürde, farklı ışık akılarına sahip foto-reaktörlerle yapılan çalışmalarda ışık akısının artışıyla, giderim veriminin arttığı bildirilmiştir (Qiao ve diğ., 2005; Xu ve diğ., 2007; Xu ve diğ., 2009).

2.4.5. Reaksiyon süresinin etkisi

Yapılan çalışmalarda, atıksuyun oksidasyonunun tamamlanıncaya kadar reaksiyon süresinin proses verimini artırdığı görülmüştür. (Hwang ve diğ., 2003; Kurbus ve diğ., 2003).

2.5. Yüzey Aktif Maddelerin Foto-Fenton ve H_2O_2 /UV-C Prosesleriyle Yapılmış Arıtılabilirlik Çalışmaları

Arslan-Alaton ve diğ. (2007), noniyonik ve anyonik tekstil YAM formülasyonlarının entegre fotokimyasal (H_2O_2 /UV-C) ve biyolojik arıtımı (aktif çamur) konusunda çalışmışlardır. Gerçekleştirilen fotokimyasal ön deneylerde, başlangıç pH'yı ve H_2O_2 dozu optimize edildiğinde, pratikte tamamen KOİ giderimi ($KOI_0 = 500 \pm 30$ mg/L) sağlanabildiğini fakat, KOİ değeri yükseltildiğinde, aynı fotokimyasal arıtma koşullarında, arıtma veriminin ciddi biçimde düştüğünü göstermişlerdir. Ayrıca, tekstil YAM'ının H_2O_2 /UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda H_2O_2 tüketimiyle KOİ gideriminin ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Çalışmanın ikinci aşamasında, fotokimyasal olarak ön arıtıma tabi tutulmuş ve arıtılmamış tekstil YAM'ının KOİ fraksiyonları bazında biyolojik arıtılabilirliğini modellemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, optimum H_2O_2 konsantrasyonunda (60 mM; yani 2.1 g H_2O_2 /(g KOI_0)) ve arttırılan UV-C reaksiyon sürelerinde (90-120 dak.) tekstil YAM'ının biyolojik olarak ayrışabilir ve hızlı hidrolize edilebilir KOİ fraksiyonlarının önemli ölçüde arttığını göstermiştir.

Arslan-Alaton ve Erdinç (2006), tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan ticari bir (alkil polietilen eter bazlı) noniyonik YAM'ın fotokimyasal ve biyokimyasal arıtılabilirliği konusunda çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlardan, H_2O_2 / UV-C ileri oksidasyon prosesinin bu amaç için uygun bir arıtım yöntemi olduğunu ve belirledikleri optimum şartlar altında % 90 KOİ ($KOI_0 \cong 500$ mg/L) giderimi sağlayabildiklerini bildirmişlerdir. Minimum 6 haftalık aklımasyon sürecinden sonra arıtılmamış

YAM'a alışmış aktif çamurla yapılan biyolojik arıtılabilirlik deneylerinin sonucunda % 74 KOİ giderim verimi ($KOI_{ıkış}=135$ mg/L) elde etmişlerdir. Başlangıç KOİ değerinin 1000 mg/L olması durumunda ise yapılan deneylerde, giderim verimlerinin gerilediğini, 2 saatlik fotokimyasal arıtma sonucunda ($H_2O_2 = 1020$ mg/L; $pH_0=9,1$) % 46 KOİ ve % 38 TOK giderimlerinin sağlandığını raporlamışlardır. H_2O_2 /UV-C deneyi sonrasında, BOI_5/KOI oranının 0.23'ten 0.31'e yukselmesiyle, fotokimyasal ön arıtma uygulanmasının, YAM'ın nihai olarak biyolojik parçalanabilirliğine olumlu etkisinin olabileceğini açıklamışlardır. Aktif amurun, fotokimyasal ön arıtma tabi tutulan yüzey aktiflerin aklimasyonu için gerekli süreyi 3 haftaya dşrlebilmişlerdir. Ancak bu durumda biyokimyasal KOİ giderim verimi önemli ölçüde düşüş göstererek % 74'ten % 39'a gerilemiştir.

Papic ve diğ. (2006), YAM'ın Fenton ve Foto-Fenton prosesleriyle mineralizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu amaçla, ticari bir ürün olan ve çoğunlukla tekstil yardımcı maddelerinin, evsel ve endüstriyel deterjanların üretiminde kullanılan sekonder alkan slfonatları (SDS) ele almışlardır. $FeSO_4$ ve H_2O_2 konsantrasyonlarını ve molar oranları, çeşitli parametrelerin (pH, sıcaklık, UV radyasyonu) etkinliğini ve YAM'ın sudaki mineralizasyon hızlarını saptamak üzere bir takım deneyler yürütmüşlerdir. Laboratuvar lğinde gerçekleştirilen deneyler ışığında, UV/Fenton prosesinin bu amaç için en etkin proses olduğunu ve 10 mg/L SAS'ın UV/Fenton prosesiyle 120 dakikada % 82 düzeyinde mineralizasyonunun sağlandığını raporlamışlardır.

Ikehata ve El-Din (2004), parçalanabilirliği düşük, dirençli YAM'ın ozonlama ve diğer ileri oksidasyon prosesleriyle giderimlerini daha önceden varolan literatür bilgileriyle beraber değerlendirmişlerdir. Ozon, H_2O_2 , UV ışınımı ve demir tuzlarının çeşitli kombinasyonlarının kullanıldığı ozonlama ve İOP'nin, lineer alkil benzen sülfonatlar, alkil fenol etoksilatlar ve kuarterner amonyum gibi zor ayrışan YAM türlerinin parçalanmasında etkin olduğunu bildirmişlerdir. Anyonik yüzey aktiflerin, özellikle de LAS'ın, ozonlama ve bazı İOP ile sulu çözeltide daha iyi paralanabildiklerini ve ayrıca yüksek konsantrasyonlarda (1-2.5 g/L) LAS içeren çözeltilerle, Fenton, Foto-Fenton ve H_2O_2 /UV prosesleriyle artım yapılması durumunda oldukça iyi arıtma sonuçları elde edildiğini belirtmişlerdir.

Noniyonik YAM gruplarından APE ve özellikle de NPE'nin, anyonik YAM'ın tersine ozonlama ve İOP ile arıtımında nispeten daha dirençli olduklarını, etkin giderim için yüksek konsantrasyonda oksidana ihtiyaç duyulduğunu ve APE'nin

ozonlama ve İOP ile ön arıtıma tabi tutulması durumunda alkilfenollerin yani, daha toksik ve inert ara ürünlerin oluşabileceğini raporlamışlardır. Katyonik yüzey aktiflerden olan kuarterner amonyumun ise, ozonlama ve İOP ile arıtımıyla ilgili elde pek fazla bilgi bulunmadığı ve bunun da sebebinin katyonik YAM'ın kullanımının tüm YAM kullanımının % 10'unu oluşturmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Amat ve diğ. (2004), ticari amaçla kullanılan YAM'ın solar pilot ölçekli tesiste çeşitli ileri oksidasyon prosesleriyle ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) arıtımıyla ilgili çalışmışlardır. Deneylerinde, sodyum dodesil sülfat (SDS) ve dodesil benzen sülfonat (DBS) yüzey aktiflerini kullanmışlardır. Laboratuar ölçeğinde yapılan deneyler sonucunda, titanyum dioksitin (TiO_2) fotokatalizör olarak kullanımının da tatmin edici sonuçlar vermesine karşılık, Foto-Fenton prosesinin bu amaç için en uygun metot olduğunu göstermişlerdir. Foto-Fenton prosesinde Fe^{2+} veya Fe^{3+} iyonlarını kullanılmasının dışında, atıksuyun içinde Cr^{3+} bulunması durumunda Cr^{3+} 'nın kullanımının da mümkün olduğunu ancak daha düşük verim elde edileceğini belirtmişlerdir. Her durumda, DBS'nin parçalanmasının SDS'den daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Yaptıkları pilot ölçekli çalışmalarda, parçalanma veriminin birçok durumda 3 saatten daha az bir sürede güneş ışığına maruz bırakıldığında % 80 civarlarında olduğunu raporlamışlardır. En iyi sonuçları, fotokatalizör olarak demir tuzlarını kullandıklarında, (foto-Fenton prosesinde) elde etmişlerdir.

Sanz ve diğ. (2003), yaptıkları çalışmalarda laboratuar ölçekte yüksek oranda YAM ile kirletilmiş solüsyonların İOP ile arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Bu amaç için, deterjan formülasyonlarında sıkça kullanılan sentetik bir model bileşiği olan, ve dolayısıyla, hem kentsel hem de endüstriyel atıksularda yüksek konsantrasyonlarda bulunan lineer alkil benzen sülfonatlarla (LAS) çalışmışlardır. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesinin YAM'ın ön oksidasyonu için uygun bir adım olduğunu belirlemişler ve % 50 LAS giderimine 1 saatten az bir reaksiyon süresinde ulaşmışlardır. Ayrıca pH'nın önemli bir etkisinin olmadığı ve H_2O_2 'in ise belli bir optimum değere kadar iyi bir arıtım performansı gösterdiği, sonrasında ise $\text{OH}^\bullet$ radikalının radikal tutucu olarak davranmasından ötürü proses verimini etkilediğini raporlamışlardır.

Kitis ve diğ. (1998), noniyonik YAM'ın Fenton prosesiyle ön arıtımının biyolojik parçalanabilirliğe etkileri üzerinde çalışmışlardır. Bu amaçla, nonilfenoletoksilatlar (NPE) ve etilenoksit/propilen oksitler (EO/PO) ve YAM olmayan polipropilen glikol (PPG) ile çalışmışlardır. 1000 mg/L KOİ, 1000 mg/L H_2O_2 ve 1:1 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molar

oranı koşullarında yapılan Fenton deneylerinde, TOK, KOİ giderimleri, H₂O₂ ve Fe²⁺ tüketimleri açısından Fenton reaksiyonunun hızlı olduğunu görülmüştür. Daha sonra, ön oksidasyona uğramış ve uğramamış numunelerin biyolojik parçalanma hızlarını ve derecelerini ölçmek amacıyla kesikli aerobik reaktörlerde deneyler yürütülmüştür ve bu maddelerin mineralizasyona karşı oldukça dirençli olduğunu raporlamışlardır. İleri oksidasyon proseslerinden olan Fenton prosesiyle ön arıtım yapılması durumunda EO/PO ve PPGlerin biyolojik parçalanabilirliklerinin arttığını ve NPE'nin biyolojik parçalanabilirliğinin ise düşük oksidan kullanımında düşmekte ve daha yüksek oksidan kullanımlarında artmakta olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca ekonomik açıdan değerlendirildiğinde bu amaçla kullanılacak kimyasalların tüm arıtım masraflarının % 90'ından fazlasını oluşturduğunu belirlemişlerdir.

2.6. Yanıt Yüzey Yöntemi

Konvansiyonel optimizasyon çalışmalarının bir çoğunda, prosese etki eden bir faktörün değişimi, diğer faktörlerin sabit tutularak belirlenmesiyle yapılmıştır. Ancak, bu durumda proses parametrelerinin birbirleriyle olan etkileşimleri tam olarak belirlenememekte ve dolayısıyla kesin ve hassas proses optimizasyonuna izin vermemektedir. Bu şekilde, parametreler birbirleriyle etkileşim içinde olmadıklarından, cevap değişkeni sadece tek değişkenli bir parametrenin fonksiyonu olmaktadır (Mason ve diğ., 2003; Wang ve diğ., 2007). Ayrıca, optimizasyon için daha uzun çalışma süreleri gerekmekte ve ekonomik olamamaktadır (Alim ve diğ., 2008).

Bütün bu dezavantajları ortadan kaldırmak için, deneysel proses optimizasyonlarının istatistiksel dizayn araçlarına dayandırılması gerekmektedir. Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), bu amaç için tasarlanmış ve kompleks sistemlerin optimizasyonunda son yıllarda kullanılmaya başlanmış, gerek çalışma süreleri, gerekse ekonomik açıdan daha karlı bir yöntemdir (Ahmadi ve diğ., 2005; Sudarjanto ve diğ., 2006; Wang ve diğ., 2007; Körbahtı, 2007; Caliman ve diğ., 2007; Jianfeng ve diğ., 2007).

YYY, ilk kez 1951 yılında G.E.P.Box ve K.B.Wilson tarafından ortaya atılmıştır. YYY, bir dizi özel matematiksel ve istatistiksel metotlardan oluşmaktadır. YYY'de bir takım dizayn parametrelerinin kullanımıyla optimumun belirlenmesine çalışılmaktadır ve proses değişkenlerinin giderim verimleri üzerine etkisi ve aynı zamanda değişkenlerin birbirleri ile etkileşimleri dikkate alınmaktadır. Bu şekilde

oluşturulan deneysel planlamalar sonucunda optimizasyon çalışmaları yapılmaktadır (Url-5). Yöntem, kontrol edilebilir deneysel faktörler ile elde edilen sonuçlar arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi için bir ampirik modelin oluşturulması esasına dayanmaktadır.

YYY, proses performansına etki eden birçok değişkenin bulunduğu kompleks sistemlerin kullanıldığı araştırma alanlarında önemlidir. Bu yöntem yeni geliştirilmekte olan proseslerde, proses performansının optimizasyonunda ve ürünlerin formülasyon ve dizaynlarında kullanılan önemli bir teknolojik planlama olarak değerlendirilmektedir. En geniş uygulamaları, özellikle de çok fazla değişkenin sistemin özelliklerini etkilediği, endüstriyel alanlardadır (Montgomery, 1996; Myers ve Montgomery, 2002). Öyle ki, günümüzde bu metot, bazı endüstriyel proseslerde, sonuçları ve işlemlerin etkinliğini değerlendirmek için rutin olarak kullanılmaktadır (Ahmadi ve diğ., 2005).

YYY'de, proses performansı bağımlı çıktılar (cevap), prosese etki eden faktörler ise bağımsız değişkenler olarak tanımlanmaktadır. Deneysel planlama dahilinde, prosese etki eden faktörler için ön deneylerle belirlenen sınırlar, programa dahilinde değerlendirilmekte ve prosesin optimum koşullarının belirlenebilmesi ve faktörler arasındaki etkileşimin tanımlanabilmesi için gerekli deneysel çalışmalar belirlenmektedir. Deneysel çalışmalardan elde edilen çıktılar proses performansının değerlendirilmesi için kullanılmaktadır. Deneysel çalışmaların değerlendirilmesinde elde edilen çıktılarla, merkezi komposit dizaynı (MKD) adı verilen daha karmaşık bir dizayna ikinci dereceden polinomal modelin hesabına geçilebilmektedir. MKD sayesinde, model, gerçek yüzey cevabına yaklaşmaktadır. Bu amaçla, deneysel çalışmaların değerlendirilmesinden elde edilen çıktılar, aşağıda verilen ikinci dereceden polinoma uyarlanmaktadır.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij} X_i X_j \quad (2.48)$$

İkinci dereceden modelin diğer bir avantajı ise, parametrelerin (b değerlerinin) kolay hesaplanabilir olmasındadır. Bu denklemde Y elde edilen çıktıyı(cevabı), X_i ve X_j prosese etki eden bağımsız faktörleri, b_0 sabit katsayıyı, b_i ve b_{ii} 1. derece lineer katsayıyı ve b_{ij} , ikinci derece etkileşim katsayısını göstermektedir. Önerilen modelin yeterliliği daha sonra, varyans analiziyle (ANOVA) sağlanan teşhis kontrolü testleriyle ortaya çıkmaktadır (Martins ve diğ., 2007; Körbahtı ve Rauf, 2008).

2.6.1. Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak yapılmış modelleme ve optimizasyon çalışmaları

Literatürde, YYY kullanılarak yapılmış birçok optimizasyon ve modelleme çalışmaları bulunmaktadır. Bu çalışmaların birçoğu, boya atıksularının artımıyla ilgilidir. Bununla beraber, YAM ve bunların İOP ile arıtılabilirliğine (özellikle de H_2O_2 /UV-C prosesiyle) yönelik herhangi bir çalışma bulunamamıştır. Bu sebeple, YYY kullanılarak yapılan modelleme ve optimizasyon çalışmalarına örnekler, boya atıksuları için yapılan çalışmalar için verilmiştir. YYY kullanılarak yapılan modelleme ve optimizasyon çalışmalarına birkaç örnek aşağıda yer gösterilmektedir:

Arslan-Alaton ve diğ. (2009), yaptıkları çalışmada azo boyar madde sentez atıksularının Foto-Fenton-benzeri proses ile arıtılabilirliğini incelemişler ve Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları, numunenin başlangıç KOİ değeri ve reaksiyon süresi parametreleri, maksimum renk, KOİ ve TOK giderimi elde etmek amacıyla YYY'yi kullanarak optimize etmişlerdir.

Körbahtı ve Rauf (2008), YYY'yi kullanarak, bir boya türü olan Basic Red 2'nin (BR2), H_2O_2 /UV prosesi ile parçalanabilirliğini incelemişlerdir.

Secula ve diğ. (2008), renklendirici olarak azo dye Reactive Black 5 (RB5) içeren simule edilmiş boya atıksularının çeşitli fotokatalitik yöntemlerle (TiO_2 /UV-A, TiO_2 / H_2O_2 /UV-A, $TiO_2/Fe^{3+}/H_2O_2$ /UV-A) renk giderimini YYY kullanarak optimize etmişlerdir.

Cho ve Zoh (2007), azo boyalardan Reactive Red 120'nin fotokatalitik olarak TiO_2 /UV prosesiyle parçalanabilirliğini MKD'ye dayalı YYY'yi kullanarak modellemiş ve optimize etmişlerdir.

Sudarjanto ve diğ. (2006), Avusturya'da tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan CI Reaktif Azo Red 195A boyanın ileri oksidasyon prosesi (H_2O_2 /UV-C) ve aerobik biyolojik arıtma ile entegre kimyasal-biyolojik arıtılabilirliğini, YYY kullanarak incelemişlerdir. YYY'yi, prosesin optimum işletme koşullarını ve renk giderme verimlerini saptamak için etkileyici faktörlerin (UV reaksiyon süresi, başlangıç H_2O_2 dozu, sistemin çevrim oranı) birbirleriyle etkileşimini değerlendirmek amacıyla uygulamışlardır.

2.7. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri

Aktif çamur sistemleri evsel ve evsel nitelikli endüstriyel atıksu arıtımına hizmet eden, geniş ölçüde kullanılan arıtım sistemidir. Aktif çamur mikroorganizmalarının en temel aktivitesi solunumdur. Bu nedenle solunum inhibisyonu, atıksudaki kimyasalların ekotoksikolojik riskinin değerlendirilmesi için önemli bir kriterdir. Solunum hızı, aktif biyokütle üzerine potansiyel toksisiteyi değerlendirmek için atıksu arıtım ünitelerinde oldukça sık kullanılır (Rozzi ve diğ., 1998). Aktif çamur inhibisyon testi Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (OECD) 209 metodu ve Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO) 8192 metodu ile standartlaştırılan, aktif çamur bakterisine kimyasalların toksisitesinin değerlendirilmesinde kullanılan etkili bir araçtır (Genç, 2007).

ISO 8192 (2007), aktif çamur inhibisyon test yöntemi, maddelerin, karışımların veya atıksuların, aktif çamur sistemlerinde potansiyel etkilerini, toksisitelerini, değerlendirerek, test maddesinin sulu ortamda, özellikle de aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde, karışık bakteri kültürleri üzerinde etkilerinin belirlenmesinde yardımcı olmaya yöneliktir.

Bu yöntemde, biyolojik atıksu arıtma tesislerindeki şartlar yansıtılmaya çalışılmaktadır ve aktif çamurun kısa süreli test maddesinin sulu çözeltisine maruz bırakılmasıyla (önerilen süre 30 dakika ile 180 dakika arasındadır), test maddesinin inhibitör veya stimülatör etkileri hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Bu durum, oksijen tüketimiyle belirlenmektedir. Bilindiği gibi, aktif çamur, uygun ve biyolojik olarak kolay ayrışabilen bir ortamda diğer faktörler yanında mikroorganizmaların derişimiyle orantılı olarak hızla oksijen tüketmektedir. Dolayısıyla, test esnasında zehirliliği saptanmak istenen madde kullanıldığında, toksiklik söz konusu ise, madde derişiminin artmasıyla orantılı olarak oksijen tüketimi de azalacaktır (ISO 8192, 2007). Buradan yola çıkarak, ilk olarak, test maddesini içeren ve bu maddeyi içermeyen (kontrol) test numunelerinin, oksijen tüketim hızları (OTH; mg.L⁻¹.sa⁻¹) hesaplanmaktadır. OTH'ın belirlenmesinden sonra kontrol numunesine göre, test maddesini içeren numunelerin oksijen tüketiminde meydana gelen inhibisyon yüzde olarak, (2.50) No'lu bağıntı ile bulunmaktadır.

$$\dot{I}_{OTH} = [(OTH_K - OTH_N) / OTH_K] \times 100 \quad (2.49)$$

Burada,

$\dot{I}_{OTH}$: Oksijen tüketiminde meydana gelen inhibisyon (%),

OTH_N : Test maddesi içeren deney karışımının oksijen tüketim hızı ($mg.L^{-1}.sa^{-1}$)

OTH_K : Kontrol deneyinde ölçülen oksijen tüketim hızı ($mg.L^{-1}.sa^{-1}$)

olmaktadır. Oksijen tüketiminde meydana gelen inhibisyonun hesaplanmasından sonra, EC değerlerinin hesaplanmasına geçilebilmektedir. EC değerlerinin hesaplanabilmesi için, $\dot{I}_{OTH}$ değerleri hesaplanan test maddesinin, teste tabi tutulan konsantrasyonların logaritmasının x eksenine yazılıp, bu konsantrasyonlar için bulunan $\dot{I}_{OTH}$ değerleri grafikte işaretlenmesi gerekmektedir ve oluşan doğrunun $y = ax + b$ denkleminde y yerine istenen EC değerinin (örneğin EC_{50}) yazılıp hesaplanmasıyla test maddesinin toksik etki gösterdiği konsantrasyon bulunabilmektedir.

2.7.1. Yüzey aktif maddelerle yapılmış aktif çamur inhibisyon deneylerine örnekler

Gutiérrez ve diğ. (2002), atıksularda toksisite belirlenmesinde sıklıkla kullanılan Microtox ve respirometre ile gerçekleştirilen aktif çamur inhibisyon (ISO 8192) testlerini karşılaştırmışlardır. Bu amaçla, 7 organik ve 5 inorganik olmak üzere toplam 12 toksik bileşen kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlardan, Microtox'un toksik maddelere karşı, respirometrik yöntemden çok daha hassas olduğunu ancak, aktif çamur üzerindeki etkilerinde daha az tanımlayıcı olduğunu görmüşlerdir. Örneğin, biyolojik olarak parçalanabilirliği bilinen bir yüzey aktif olan LAS ile yapılan denemelerde, Microtox testi toksik etki saptarken, respirometre deneyleri ise biyolojik olarak parçalanabilir olduğunu ve toksik olmadığını göstermiştir. Meydana gelen bu farklılık, kullanılan biyolojik ortamla alakalıdır: Microtox, deniz suyunda Vibrio fisheri kullanırken; respirometrik aktif çamur inhibisyon testi, aktif çamurdaki bakteriyel ortamı kullanmaktadır. Dolayısıyla, bir bileşiğin atıksu arıtma tesislerindeki potansiyel toksisitesinin değerlendirilmesinde, aktif çamurla çalışmanın tercih edilmesinin yerinde olduğunu raporlamışlardır.

Mihara ve diğ. (1992), ticari amaçlı kullanılan 25 deterjanın aktif çamurdaki biyokütleye inhibisyon etkisinin oksijen tüketim hızları (OTH) üzerinden değerlendirilerek incelemişlerdir. Ticari amaçlı kullanılan deterjanlar, çamaşır, bulaşık, evsel temizlik deterjanları, yumuşatıcılar, ağartma malzemeleri ve

kasarlamada kullanılan tekstil temizleyicilerinden oluşmaktadır. Yapılan deneylerde belirlenen IC₅₀ değerleri sırasıyla, 670-2100, 720-2900, 660-22000, 25000, 1800-2300, > 2500 veya > 25000 şeklinde olmuştur. YAM, ticari deterjanlarda bulunan ana bileşenlerden biri olduğundan bu maddelerden LAS, SDS, AE, AOS, AES, AO, sodyum palmitate, sodyum laurate ve sodyum oleatın IC₅₀ değerleri yapılan değerlendirmeler sonucunda, sırasıyla, 250, 190, > 2500, 150, 530, 100, > 2500, 410, ve > 2500 şeklinde bulunmuştur. Diğer taraftan, deterjan formülasyonlarında geliştirici olarak kullanılan sodyum silikat, sodyum karbonat, sodyum sülfat, enzim ve floresan maddelerin, OTH üzerinde yan etksinin oldukça az olduğunu belirtmişler ve dolayısıyla, ticari deterjanlardaki ana inhibe edici bileşenlerin YAM'ın kendilerinin olduğunu raporlamışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Yüzey Aktif Madde

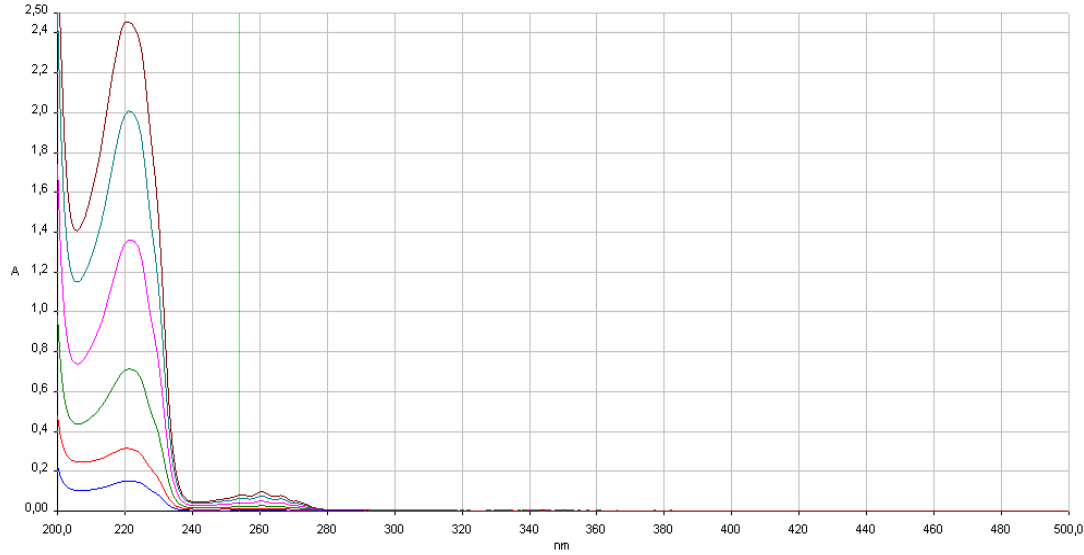
Bu çalışmada tekstil endüstrisinde ön hazırlama işlemlerinde, özellikle de yıkama prosesinde, sıklıkla kullanılan ve ticari önemi olan alkil etoksilat formunda bir noniyonik yüzey aktif madde olan WET SVS kullanılmıştır. WET SVS'nin sulu çözeltileri distile suyla hazırlanmıştır. WET SVS hakkında ayrıntılı bilgi elde mevcut değildir ve nihai kullanıcı için gizlidir. WET SVS hakkında genel bilgi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : WET SVS'nin genel özellikleri.

Kullanılan yüzey aktif madde türü	Noniyonik (WET SVS)
Görünüm	Renksiz, sıvı
Aktif İçerik	Lineer alkil etoksilat $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ≈ 0.9
Yoğunluk 23 °C'de (g/cm ³)	≈ 0.9
Çözünürlük	Yüksek oranda çözünür

3.1.1. UV spektroskopisi tarama sonuçları

Yürütülen deneysel çalışma çerçevesinde, WET SVS içeren sentetik çözeltiler Ultra Viyole (UV) spektroskopisine tabi tutulmuştur. Bu amaçla, çeşitli konsantrasyonlarda (50-1000 mg/L) hazırlanan WET SVS standart çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 3.1'de WET SVS standart çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen UV spektroskopisi tarama sonuçları verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, WET SVS model kirleticisi içeren sentetik çözeltiler 280 nm ve üzeri dalga boylarında absorbands vermemektedir. 200 nm'den başlayarak absorbands veren WET SVS çözeltileri 220 nm dalga boyunda maksimum absorbands sağlamaktadır.



Şekil 3.1 : WET SVS model kirleticisi için UV spektroskopisi tarama sonuçları.

3.1.2. HPLC kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması

WET SVS model kirleticisinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile analizinde, minimum standart konsantrasyonu 10 mg/L olmak üzere, çeşitli konsantrasyonlarda (10-50-100-250-500-750-1000 mg/L) WET SVS içeren standart çözeltiler kullanılarak kalibrasyon eğrisi düzenlenmiştir. 1000 mg/L ana madde konsantrasyonunda hazırlanan standart stok çözeltisinden istenilen konsantrasyonlarda standart çalışma çözeltileri hazırlanmış ve HPLC viallerine (1.5 mL'lik) alınarak kapakları kapatılmış ve karanlık ortamda, buzdolabında muhafaza edilmiştir. Standart çalışma çözeltileri WET SVS analizi için belirlenen koşullar altında HPLC'ye enjekte edilmiştir. Standart çalışma çözeltilerinin konsantrasyonuna karşılık gelen alıkonulma süresi, pik yüksekliği ve alan büyüklüğü kaydedilmiş ve her bir standart için ortaya çıkan alan değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

WET SVS model kirleticisinin HPLC ile kantitatif analizinde C8 kolonu ve Florosan dedektörü (FLD) ($\lambda_{ex}=225nm$, $\lambda_{em}=295nm$) kullanılmıştır. WET SVS model kirleticisinin HPLC analizi için kullanılan kromatografik koşullar aşağıdaki şekildedir:

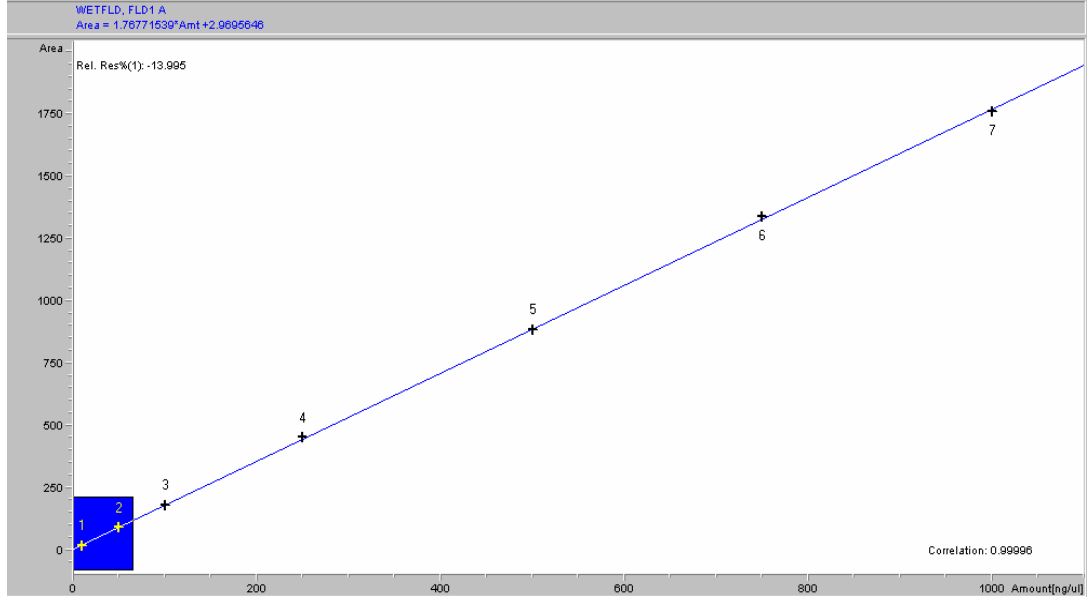
Mobil faz: 80/20 (v/v) 3mM NaCl/asetonitril

Mobil faz akış hızı: 1.5 ml/dk

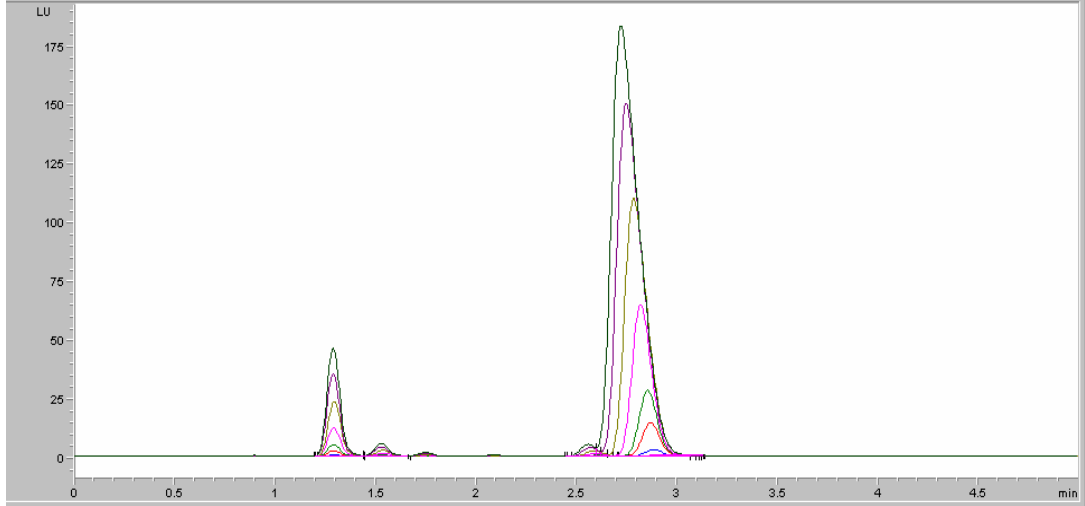
Kolon sıcaklığı: 25°C

Enjeksiyon hacmi: 50ml

Belirtilen koşullarda standart çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen ölçümler neticesinde elde edilen kalibrasyon eğrisinin denklemi 0.99996 korelasyon katsayısı ile $\text{Alan} = 1.76771539 \times \text{konsantrasyon} + 2.9695646$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.2). WET SVS model kirleticisi standart çalışma çözeltileri için elde edilen kromatogramlar ise Şekil 3.3'te verilmiştir. WET SVS piki için geliş zamanı 2.7 dk. olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2 : WET SVS model kirleticisi için kalibrasyon eğrisi ve denklemi.

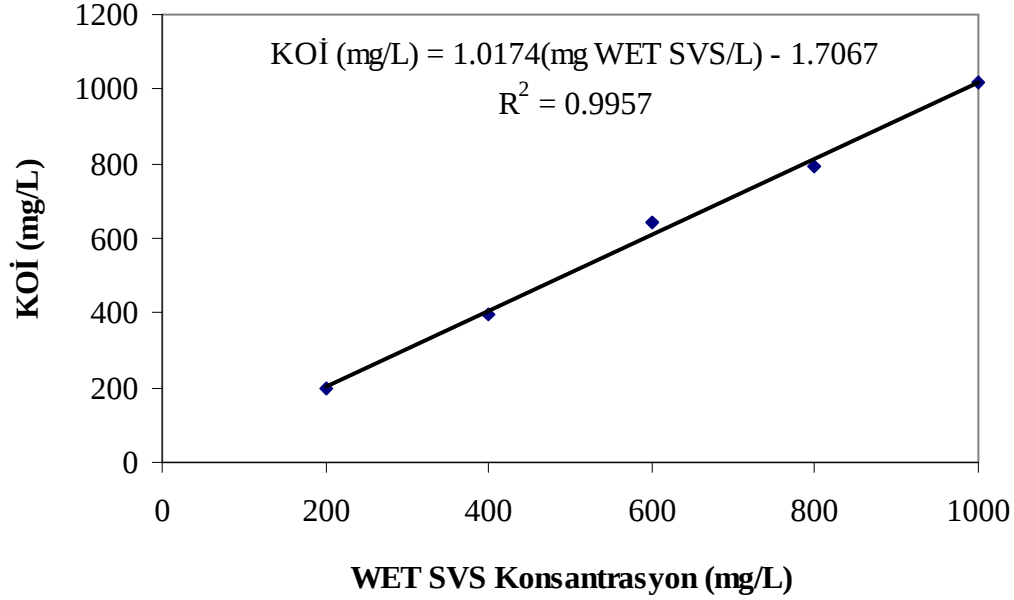


Şekil 3.3 : WET SVS model kirleticisine ait standart çalışma çözeltileri HPLC kromatogramları.

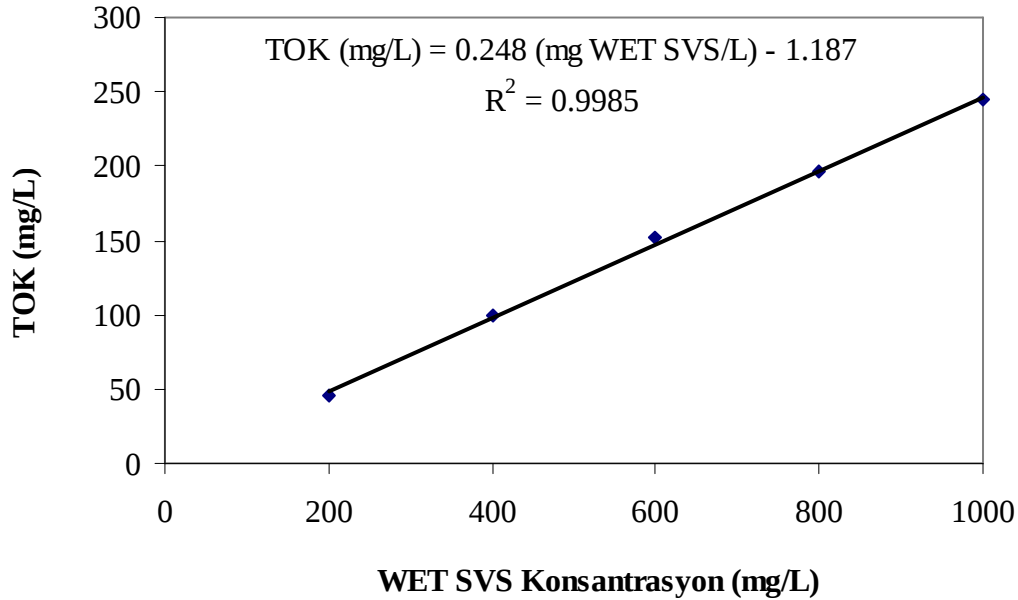
3.1.3. KOİ ve TOK kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması

WET SVS'nin KOİ ve TOK eşdeğerlerini belirlemek amacıyla mg/L WET SVS – mg/L TOK, mg/L WET SVS – mg/L KOİ kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

Eğriler, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Kalibrasyon eğrilerini oluşturmak amacıyla, standart stok çözeltilerinden hazırlanan standart çalışma çözeltileri (200-400-600-800-1000 mg/L) kullanılmıştır.



Şekil 3.4 : Model kirletici WET SVS için mg/L WET SVS – mg/L KOİ kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.5 : Model kirletici WET SVS için mg/L WET SVS– mg/L TOK kalibrasyon eğrisi.

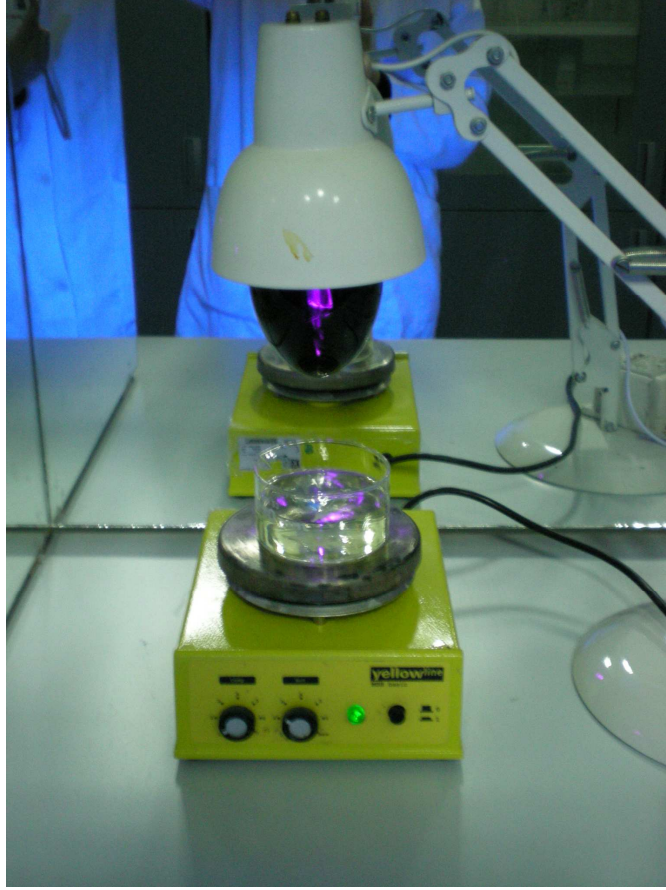
3.2. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan H_2O_2 (ağırlıkça % 35'lik) Merck'ten temin edilmiştir. Katalaz enzimi (*Micrococcus lysodeikticus*'dan elde edilmiştir ve aktivitesi 200181 AU/ml'dir; $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$ 'de 1 AU 1 $\mu\text{mol } H_2O_2$ 'i bozmaktadır) ve Foto-Fenton deneylerinde kullanılan demir(III)nona hidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) Fluka markadır. Kullanılan 0.45 μm 'lik por çapına sahip filtre kağıtları Sartorius ve Milipore, H_2O_2 test stripleri ise Peroxid Quant markadır. Diğer tüm kimyasallar ise (H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vb.) Merck'ten temin edilmiştir.

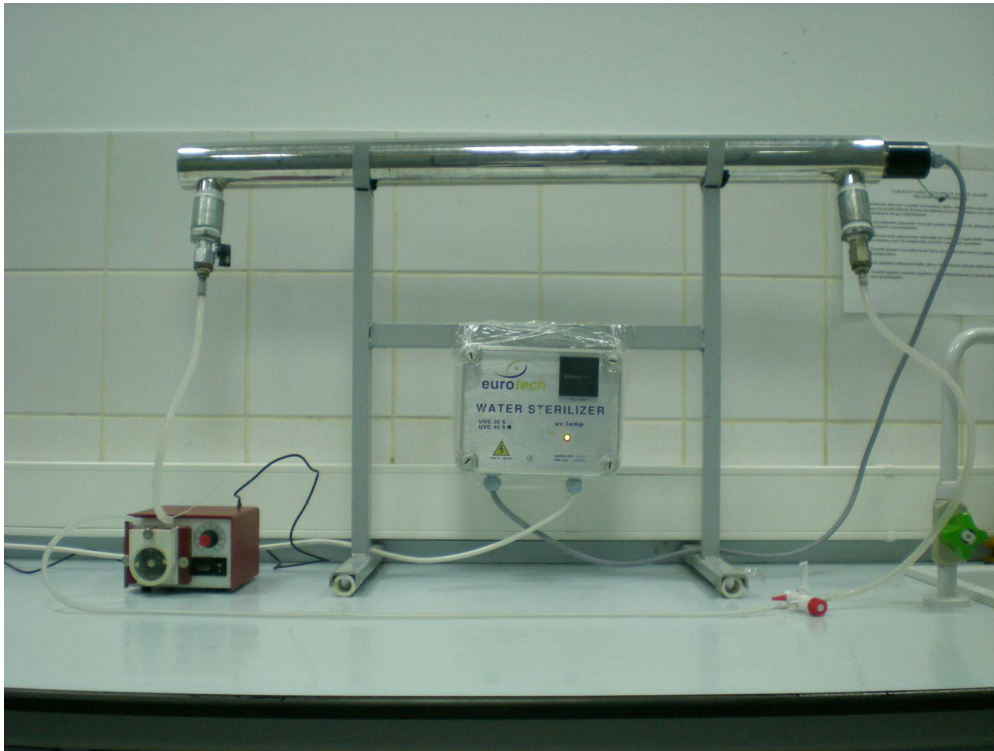
3.3. Fotoreaktörler ve Işık Kaynakları

Foto-Fenton ön deneyleri, Şekil 3.6'da gösterilen düzenekte yürütülmüştür. Fotoreaktör bir kutunun (60×40×55 cm) içinde bulunmaktadır ve kutunun üç yanı aynalarla kaplanmıştır. Reaksiyon çözeltisi, 100 ml kapasiteli Pyrex beherlere konulmuştur ve 365 nm'de maksimum ışık emisyonuna sahip, 310-390 nm. dalga boyları arasında UV-A ışığı yayabilen 150 W'lık siyah ışık lamba (Black Light Bulb; BLB) ile doğrudan aydınlatılmıştır. BLB lambasının ışık akısı aktinometrik yöntem ile aynı ışık kaynağı ve deney düzeneği ile gerçekleştirilen farklı bir çalışmada $I_0=2.6 \times 10^{-5}$ Einstein/(L.s.) olarak bulunmuştur (Hatchard ve Parker, 1956). Reaksiyon boyunca homojen bir karışımın sağlanması amacıyla çözeltiler 100 rpm sabit karıştırma hızında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır.

H_2O_2 /UV-C deneyleri, Şekil 3.7'de gösterilen fotoreaktörde yapılmıştır. 1920 ml kapasiteli, 95 cm uzunluğunda ve 6 cm çapında paslanmaz çelik bir fotoreaktörün merkezine, kuartz cam kılıfın içerisine 40 W gücünde düşük basınç civa buharlı bir UV-C ışık kaynağı bulunmaktadır. UV-C ışık kaynağı, % 85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan bir sterilizasyon lambasıdır. Işık akısı ve etkin uzaklığı sırası ile H_2O_2 aktinometresine göre $I_0=1.6025 \times 10^{-5}$ Einstein /Ls ve $d=5.21$ cm'dir (Nicole ve diğ., 1990). Sistem kesikli olarak çalıştırılmaktadır. Meterpump Systems marka Airpa model bir perisaltik pompa yardımıyla tam karışım debisinin 80 cm^3/dk (hidrolik bekletme süresi yaklaşık 24 dk.) olması sağlanmıştır.



Şekil 3.6 : Foto-Fenton prosesi deney düzeneği.



Şekil 3.7 : H₂O₂/UV-C prosesi deney düzeneği

3.4. Fotokimyasal Oksidasyon Deneylerinin Yürütülmesi: Foto-Fenton ve H₂O₂/UV-C

3.4.1. Foto-Fenton prosesi deneyleri

WET SVS stok çözeltisi, oda sıcaklığına getirildikten sonra (yaklaşık 20-25 °C), tekstil endüstrisi ön hazırlama atıksularında karşılaşılan ortalama KOİ değerine yakın bir değer olan KOİ=450 mg/L değerine eşdeğer gelen miktarı tartılıp distile suda çözündürülmüş ve çözeltinin pH'sı ayarlanmıştır (Bir set deney için yaklaşık 600 mL çözeltiye ihtiyaç vardır). pH'yı ayarlanmış solüsyonunun içine Fe³⁺ iyonları eklenmiş ve 100 rpm sabit hızında devamlı karıştırılan çözeltiden t=0 anında numune alınmıştır. Daha sonra reaksiyon çözeltisi, sabit ışık emisyonu elde etmek için yapılan, reaksiyonun başlangıcından 20 dakika önce açılan lambanın altına yerleştirilmiş ve WET SVS'nin ayrıştırılması uygun miktarda H₂O₂ eklemesiyle başlatılmıştır. Belirlenen reaksiyon süreleri sonunda numuneler, içine baz damlatılmış kaplara alınmış, dolayısıyla pH yükseltilerek reaksiyonun durması sağlanmıştır. Demirin hidroksit formunda çökmesini sağlamak amacıyla pH 6-8 aralığına getirilmiş ve 1 saat sonra numune 0.45 µm'lik filtre kağıdından süzülerek demir floklarından ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra bakiye H₂O₂'i bozmak amacıyla katalaz eklenmiş ve TOK ve KOİ ölçümleri yapılmıştır.

Foto-Fenton ön deneyleri, en uygun deney koşullarının belirlenmesi amacıyla pH=2-5 arasında (çoğunlukla literatürde optimum değer olarak belirlenen pH=3'te), farklı Fe³⁺ (0.5-1.5 mM) ve H₂O₂ (15-35 mM) konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Seçilen Fe³⁺ ve H₂O₂, konsantrasyonları literatürde verilen Fe³⁺:H₂O₂, 1:10-1:100 molar oranlarına bağlı kalınarak seçilmiştir.

3.4.2. H₂O₂/UV-C prosesi deneyleri

Foto-Fenton deneylerinde olduğu gibi H₂O₂/ UV-C deneylerinde de ilk olarak istenen KOİ değerine denk miktarda WET SVS stok kimyasalından alınmış ve distile suda çözündürülmüştür. (Bir set deney için yaklaşık 2L çözeltiye ihtiyaç vardır). Daha sonra çözeltinin pH ayarı yapıp, H₂O₂ eklenmiştir ve H₂O₂ içeren çözeltinin pompa yardımıyla reaktörün içine dolması sağlanmıştır. UV-C lamba açılmadan t=0 numunesi reaktörden alınmasının hemen ardından UV-C lamba açılarak ve fotokimyasal oksidasyon başlatılmıştır. Belirlenen reaksiyon sürelerinde reaktörden numuneler alınmış ve bakiye H₂O₂ miktarları belirlenmiştir ve sonrasında, ana

madde, KOİ, TOK ölçümleri yapılmıştır. H₂O₂, HPLC ve KOİ ölçümlerine girişim yapmaması için pH = 7 civarına getirilerek katalazla bozulmuştur.

3.5. Analitik Prosedürler

Fotokimyasal arıtma deneyleri boyunca önceden belirlenen zaman aralıklarında numuneler alınmış ve çeşitli parametrelerdeki değişim değerleri takip edilmiştir. Foto-Fenton deneylerinde KOİ, TOK parametrelerindeki değişim izlenmiş; H₂O₂/UV-C deneylerinde ise bunlardan farklı olarak, HPLC cihazı ile ana madde ölçümü yapılmış ve bakiye H₂O₂ değerleri belirlenen zaman aralıklarının sonucunda tayin edilmiştir.

3.5.1. Ana madde ölçümü

Ana madde WET SVS için yapılan HPLC çalışmaları, Agilent 1100 Series – HPLC cihazında C8 (Zorbax Eclipse XDB-C8 4.6×150 mm, 5µm, Agilent) kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon değişikliklerinin belirlenmesinde FLD (Fluorescence dedector, G1321A) dedektöründen yararlanılmıştır.

3.5.2. UV spektroskopisi taramaları

UV spektroskopisi taramaları 1 cm lik ışık yoluna sahip quartz küvetler kullanılarak Perkin-Elmer Lambda 25 marka spektrofotometrede yapılmıştır.

3.5.3. KOİ ölçümleri

KOİ ölçümleri, ISO 6060 (1989) kapalı reflaks titrimetrik yöntemle yapılmıştır.

3.5.4. TOK ölçümleri

Toplam organik karbon (TOK) ölçümleri, Shimadzu Marka V_{PCN} model cihazla yapılmıştır.

3.5.5. Bakiye H₂O₂ ölçümleri

Bakiye H₂O₂ miktarları, belirlenen zaman aralıklarının sonucunda molibdat ile katalizlenen iyodimetrik yöntemle (Official Methods of Analysis, 1980) tayin edilmiştir.

3.5.6. pH ölçümü

Fotokimyasal deneyler için, pH ölçümü Orion marka 720 A+ model pH metre ve biyoreaktörlerin günlük pH kontrolü ise Orion marka 520 A+ model pH metre ile yapılmıştır.

3.5.7. Askıda Katı Madde (AKM) ve Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) deneyleri

Toksisite deneylerinin gerçekleştirilmesi amacıyla peptonla beslenen evsel atıksu çamuru içeren reaktörlerin izlenmesi için yürütülen askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM) deneyleri ise, Standart Metotlara (APHA, 1998) göre yapılmıştır.

3.5.8. OTH ölçümleri

Aktif çamur inhibisyon deneylerinde oksijen tüketimi hızının tespiti için kullanılan oksijen metre WTW marka InoLab[®] Oxi Level 2 modeldir.

3.6. Yanıt Yüzey Yönteminin H₂O₂/UV-C Prosesine Uygulanması

Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri, H₂O₂ konsantrasyonu, pH, başlangıç kirletici konsantrasyonu gibi birçok proses parametrelerinden etkilendiğinden, çalışma koşullarının titizlikle ele alınması ve optimize edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden, bu çalışmada, konvansiyonel optimizasyon çalışmalarındaki dezavantajları ortadan kaldırmak amacıyla kompleks sistemlerin optimizasyonunda son yıllarda kullanılmaya başlanmış, gerek çalışma süreleri, gerekse ekonomik açıdan daha karlı, istatistiksel bir yöntem olan Yanıt Yüzey Yöntemi'nin çok yaygın olarak tercih edilen bir formu olan Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) yöntemi kullanılmıştır. Bu sayede, proses değişkenlerinin giderim verimleri üzerine etkisi ve aynı zamanda bunların birbirleriyle etkileşimleri birlikte ele alınabilmiş, maksimum ve minimum değerler belirlenebilmiş, veya hedeflenen bir değer için en iyi tahminlerin yapılması mümkün olmuştur (Url-5).

Yanıt Yüzey Yönteminin H₂O₂/UV-C prosesiyle WET SVS'in arıtımına uygulanmasından önce bazı ön deneyler yapılmıştır. H₂O₂/UV-C ön deneyleri yüzey aktifin tekstil endüstrisinde kullanımı sırasındaki pH değeri dikkate alınarak, pH 10-11 aralığında deneyler yürütülerek, en uygun pH'nın belirlenmesine çalışılmıştır. Numunelerin başlangıç KOİ değeri, Foto-Fenton ön deneylerinde olduğu gibi 450

mg/L olarak seçilmiştir. İstenen pH'ya ayarlanan numuneye daha sonra KOİ değerine göre stokiyometrik eşdeğeri olan 30 mM (1020 mg/L) H₂O₂ ilave edilmiştir.

En uygun pH'nın belirlenmesinden sonra, farklı H₂O₂ ve KOİ değerlerinin reaksiyon verimine etkisini araştırmak amacıyla oldukça geniş H₂O₂ (0-100 mM) ve KOİ (150-900 mg/L) aralıklarında deneyler yürütülmüştür. Bu aralıklar, tekstil endüstrisi atıksularında ayırık akımlarda karşılaşılan H₂O₂ ve YAM konsantrasyonları dikkate alınarak belirlenmiştir. 3 faktöriyel ve 5 seviyeden oluşan merkezi kompozit dizaynıyla, her biri 16 set deneyden oluşan ve merkez noktalarında 4'er yinleme deneyi içeren 2 farklı optimizasyon çalışması Design-Expert 7.1.5 software programıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu iki farklı optimizasyon çalışması,

- Tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyon (mineralizasyon)
- Fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyon

hedeflenmesi halinde, optimum koşulların belirlenmesi için yapılmıştır.

3.6.1. Tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyon

Tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyon hedeflenmesi durumunda H₂O₂ ve KOİ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenler olarak, KOİ ve TOK giderim verimleri ve bakiye H₂O₂ miktarları ise bağımlı çıktılar, yani cevaplar olarak tanımlanmıştır. Optimizasyon çalışması için, belirlenen bağımsız proses değişkenlerinin aralıkları ve kodlanmış değerleri Çizelge 3.2'de, fotokimyasal arıtmanın, tam oksidasyon olarak düşünülmesi durumunda modelce belirlenen deney setleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyonun hedeflenmesi durumunda bağımsız proses değişkenlerinin aralıkları ve kod seviyeleri.

Proses Değişkenleri	Kod	Kod Seviyelerinin Gerçek Değerleri				
		-2	-1	0	1	2
Reaksiyon Süresi (dk.)	X ₁	20	40	60	80	100
Başlangıç H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mg/L)	X ₂	20	40	60	80	100
Başlangıç KOİ değeri (mg/L)	X ₃	300	450	600	750	900

Çizelge 3.3 : Tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyonun hedeflenmesi durumunda modelce belirlenen deney setleri.

Deney Set No:	X ₁	X ₂	X ₃
	Reaksiyon Süresi (dk.)	H ₂ O ₂ (mM)	KOİ (mg/L)
1	40	40	450
2	20	60	600
3	80	40	450
4	80	80	450
5	60	100	600
6	60	60	900
7	80	80	750
8	60	20	600
9	100	60	600
10	60	60	600
11	60	60	300
12	40	40	750
13	40	80	450
14	40	80	750
15	80	40	750
16	60	60	600

3.6.2. Fotokimyasal arıtımla kısmen oksidasyon

Fotokimyasal arıtımla kısmen oksidasyonun hedeflenmesinin amacı, WET SVS içeren sentetik atıksuyun, tercihen herhangi bir ek arıtmaya tabi tutulmadan, veya fotokimyasal arıtma sonrasında biyolojik arıtmaya tabi tutularak alıcı ortam deşarj standartlarını sağlanmasıdır.

Bu durumda yine, tam oksidasyonda olduğu gibi, H₂O₂ ve KOİ konsantrasyonu ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenler olarak, KOİ ve TOK giderim verimleri ve bakiye H₂O₂ miktarları ise bağımlı değişkenler olarak tanımlanmıştır. Kısmen oksidasyonun optimizasyon çalışması için, belirlenen bağımsız proses değişkenlerinin aralıkları ve kod seviyeleri Çizelge 3.4’te, modelce belirlenen deney setleri Çizelge 3.5’te verilmiştir.

Bağımsız değişkenlerin gerçek değerleri her iki modelleme çalışması için de, daha önce de belirtildiği gibi, bilimsel literatür ve daha önceki deneysel sonuçlar dikkate alınarak oluşturulmuştur.

Çizelge 3.4 : Fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda proses değişkenlerinin aralıkları ve kod seviyeleri.

Proses Değişkenleri	Kod	Kod Seviyelerinin Gerçek Değerleri				
		-2	-1	0	1	2
Deney Süresi (dk.)	X ₁	20	40	60	80	100
Başlangıç H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mg/L)	X ₂	0	5	10	15	20
Başlangıç KOİ değeri (mg/L)	X ₃	150	300	450	600	750

Çizelge 3.5 : Fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda modelce belirlenen deney setleri.

Deney Set No:	X ₁	X ₂	X ₃
	Reaksiyon Süresi (dk.)	H ₂ O ₂ (mM)	KOİ (mg/L)
1	40	15	300
2	80	15	300
3	60	10	450
4	80	5	300
5	80	15	600
6	60	0	450
7	40	5	300
8	20	10	450
9	100	10	450
10	60	10	150
11	60	10	750
12	40	5	600
13	60	20	450
14	60	10	450
15	80	5	600
16	40	15	600

3.6.3. Optimizasyon prosedürü

Hem tam ileri oksidasyon hem de kısmen ileri oksidasyon için yürütülen deneyler sonucunda elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri Design-Expert 7.1.5 software programıyla değerlendirilmiştir.

Design-Expert programındaki optimizasyon kademesine bağlı olarak, her bir değişken ve cevap için hedefler seçilebilmektedir. Muhtemel hedefler, yanıtlar için, “maksimum”, “minimum”, “hedeflenen bir değer (x)”, “aralıkta bir değer” veya “hiçbiri” olarak belirlenebilmekte ve bağımsız değişken bu sayede program

tarafından kesin bir değere ayarlanabilmektedir (Ölmez, 2009). Bu şekilde, her iki durum için de (tam ve kısmen arıtım) istenen hedefler programa girilmiş ve programdan, bu hedeflerin sağlanabilmesi için optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, her iki durum için optimum proses koşulları tanımlanmıştır. Son olarak, saptanan optimum deney koşullarıyla da doğrulama deneyleri yapılmıştır.

3.7. Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri

Aktif çamur inhibisyon deneylerinin yürütülmesinde ISO 8192 (2007) standardı esas alınmıştır. Bu amaçla, aşı olarak Paşaköy atıksu arıtma tesisinden çamur alınmış ve çamurlar sentetik evsel atıksu (SEA) çözeltisine alıştırılmıştır.

2L'lik kesikli reaktörlerde yetiştirilen heterotrofik biyokütle Çizelge 3.6'da içeriği verilmiş olan SEA çözeltisiyle, yaklaşık $F/M \cong 0.33 \text{ mg.KOI}_0/\text{mg.UAKM.gün}^{-1}$ (KOI değerine göre örneklerde UAKM değeri 4500 mg/L olacak şekilde) değerini sağlayacak şekilde (50 mL/L) beslenmiştir.

Çizelge 3.6 : SEA çözeltisi (ISO 8192, 2007).

Bileşen	Miktar (g)
Pepton	16
Et Ekstraktı	11
Üre [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]	3
Sodyum klorür (NaCl)	0.7
Kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0.4
Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.2
Dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4)	2.8
Saf Su	1 L
ΣKOI	30000 mg/L

Toksisite deneyleri bu reaktörlerden alınan çamurlarla gerçekleştirilmiştir. Toksisite deneyleri hem arıtılmamış WET SVS'nin toksisitesinin belirlenmesi, hem de kısmen oksidasyona tabi tutulan WET SVS ara ürünlerinin toksisitesinin belirlenmesi amacıyla her iki durum için de gerçekleştirilmiştir.

Tüm deneylerde, 1500 mg/L UAKM'ye denk gelecek miktarda evsel çamur ve 480 mg/L KOI değerine eşdeğer gelen SEA (8 ml) çözeltisi kullanılmıştır ve tüm deneylerde tek karbon kaynağının SEA çözeltisi olduğu kabul edilmiştir. Deney süresi 180 dakika tutulmuş ve belirlenen zaman aralıklarında ($t=0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 \text{ dk.}$) numuneler alınmıştır. Deneysel işlemler $20 \pm 2^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta

yürütülmüştür. Deneyler 500 mL kapasiteli, eşit hızda karıştırılan ve havalandırılan beherlerde gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler, 50 mL'lik erlene alınmış ve oksijen metrenin, erlene hava geçirmeyecek şekilde daldırılmasıyla oksijen konsantrasyonundaki azalma, zamana bağlı olarak ölçülmüş OTH değerleri bulunmuştur. İnhibisyon değerleri ise 2.49 No'lu bağıntıyla hesaplanmıştır.

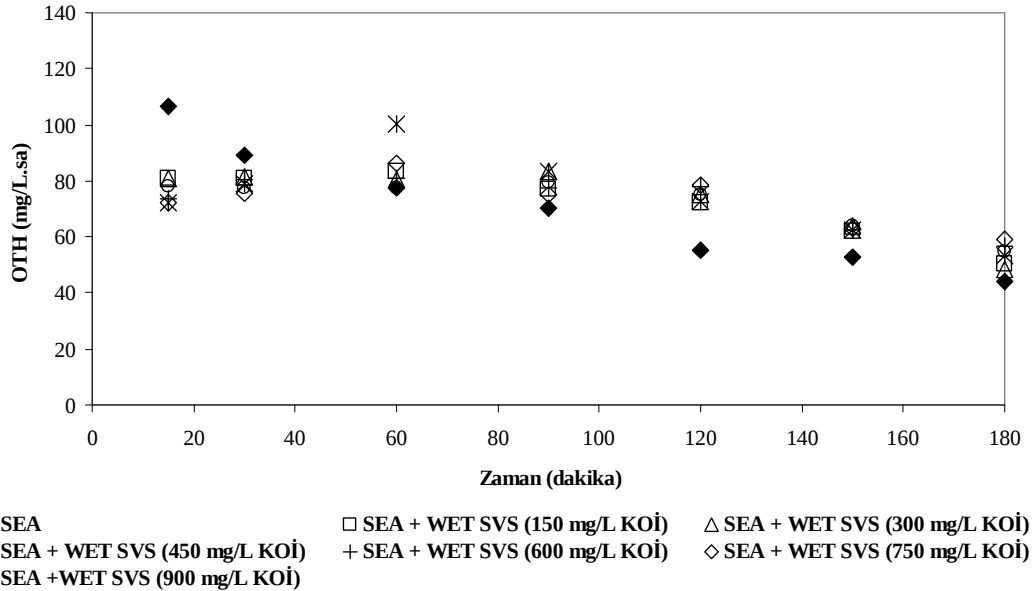
Arıtılmamış WET SVS ile yapılan toksisite deneyleri 150, 300, 450, 600, 750, 900 mg/L KOİ eşdeğerine denk gelecek miktarda farklı konsantrasyonlarda WET SVS içeren numunelerle yapılmıştır. Ön arıtıma tabi tutulan numuneler de ise, toksisite deneyleri öncesinde, pH uygun aralığa getirilerek (pH = 7 civarı), katalaz enzimiyle bakiye H₂O₂'in bozulması sağlanmıştır. 20, 30, 40, 60 ve 80 dk.lık fotokimyasal ön arıtıma tabi tutulmuş numunelerin her biriyle farklı konsantrasyonlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Ön arıtım uygulanmış numunelerde hacimce seyreltmeler yapılmıştır. Hacimce seyreltmeler, tüm hacmin % 80, % 70, % 60, % 50, % 40'ı WET SVS içerecek şekilde yapılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Arıtılmamış WET SVS için Toksisite Deney Sonuçları

Literatüre göre, anyonik ve noniyonik YAM'ın sırasıyla, 0.0025-300 mg/L ve 0.3-200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda suda bulunması, suda yaşayan bir kısım organizmalar için toksik etkiler oluşturabilmektedir. Özellikle bazı noniyonik YAM çok toksik olabilmektedir ($LC_{50} < 1\text{mg/L}$) (Liwarska-Bizokojc, 2005).

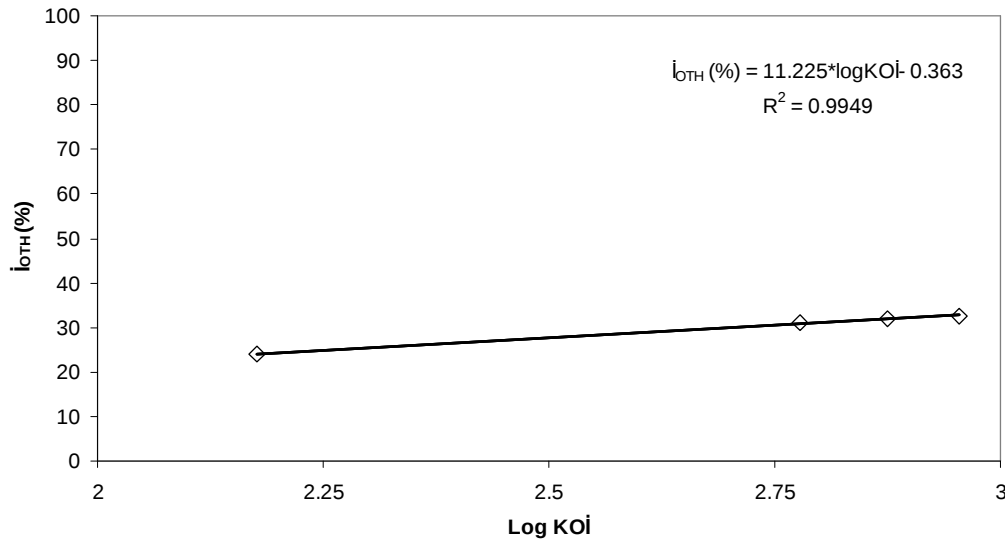
Bu sebeple, çalışmanın bu aşamasında, arıtılmamış WET SVS'nin toksisitesini belirlemek amacıyla toksisite deneyleri yürütülmüştür. SEA'yla beslenen reaktörden alınan çamurlarla yapılan deneylerde, 1500 mg/L UAKM'ye denk gelecek miktarda evsel çamur ve 480 mg/L KOİ değerine eşdeğer SEA çözeltisi kullanılmıştır. Akut toksisite ölçümleri için 150, 300, 450, 600, 750 ve 900 mg/L KOİ değerlerine denk gelen 6 farklı WET SVS konsantrasyonuyla çalışılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki WET SVS ile gerçekleştirilen zamana karşı OTH değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : WET SVS'nin farklı KOİ değerleri (150-900 mg/L) için elde edilen OTH Değerleri (DeneySEL Koşullar: UAKM = 1500 mg/L).

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere, başlangıçta az bir inhibisyon gözlemlenmiştir ve beklendiği gibi, başlangıçtaki inhibisyon değeri WET SVS konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Bununla beraber, tüm konsantrasyonlarda zamana bağlı olarak inhibisyon değerinin azaldığı, hatta ilk 30 dakikadan sonra inhibisyonun tamamen ortadan kalktığı ve eklenen WET SVS’nin, biyokütlenin stimülasyonunda artışa sebep olduğu görülmüştür.

OTH değerlerinin hesaplanmasından sonra kontrol numunesine göre, test maddesini içeren numunelerin $\dot{I}_{OTH}$ değerleri, hesaplanmıştır ve hesaplanan tüm sonuçlar Ek A.1’deki Çizelge A.1’de yer almaktadır. WET SVS için EC_{30} değerini bulmak üzere oluşturulan $\log KOI-\dot{I}_{OTH}(\%)$ doğrusu ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden WET SVS için EC_{30} değerine karşı gelen KOI konsantrasyonu yaklaşık 506.9 mg/L bulunmuştur. Bu değer WET SVS cinsinden ifadesi ise, Şekil 3.4’teki KOI kalibrasyon eğrisinin denkleminde hesaplanarak, EC_{30} değerine karşı gelen WET SVS konsantrasyonu 499.9 mg WET SVS/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2 : WET SVS model kirleticisi için EC_{30} değerini bulmak üzere oluşturulan $\log KOI-\dot{I}_{OTH}(\%)$ doğrusu (İnkübasyon süresi = 15 dk.).

4.2. WET SVS'nin Foto-Fenton Prosesi ile Oksidasyonu

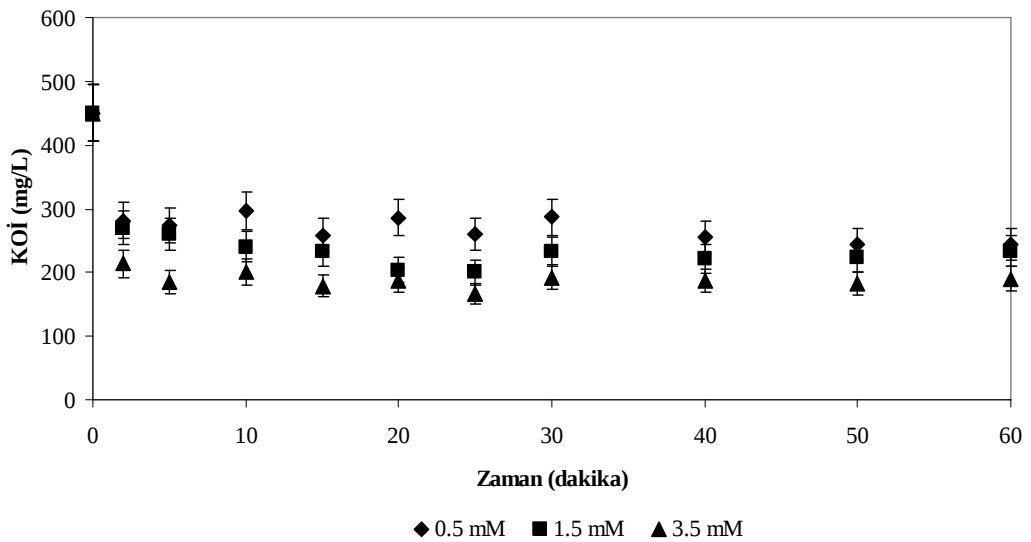
WET SVS’nin fotokimyasal $\dot{IOP}$ ’yle artırılabilirliği ilk olarak Foto-Fenton prosesiyle denenmiştir. Bu amaçla, farklı Fe^{3+} ve H_2O_2 başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde ön deneyler yürütülmüştür. Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının ve

pH değerlerinin değişiminin arıtma verimi üzerindeki etkisi KOİ ve TOK ölçümleriyle değerlendirilmiştir.

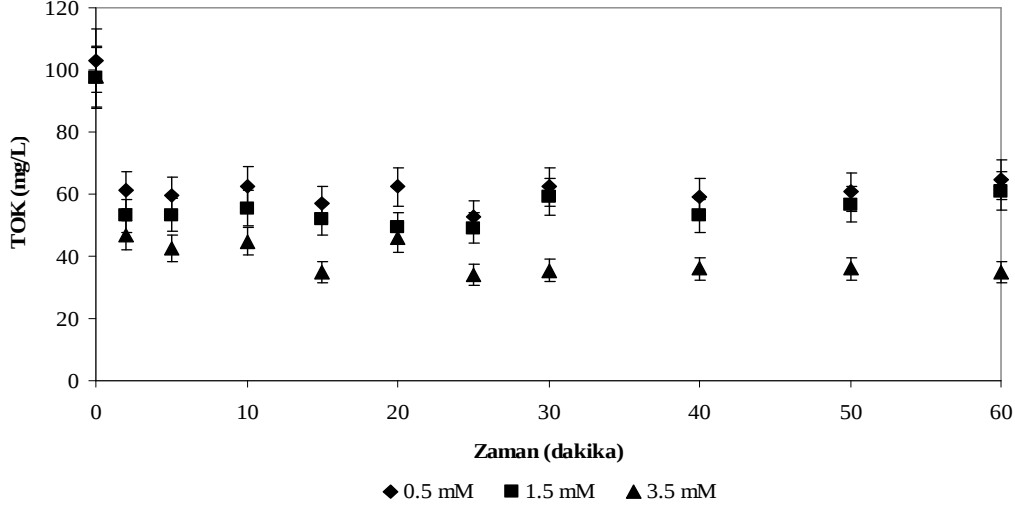
4.2.1. Başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi

Fe^{3+} konsantrasyonu, H_2O_2 'in $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluşturmak üzere bozunmasını katalizlediğinden ve bu sayede oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikalleri de organik kirleticilerle reaksiyona girerek onların parçalanmalarını sağlayan oksidasyon reaksiyonlarını başlattığından, Fenton reaksiyonlarının hızında ve verimliliğinde tamamlayıcı rol oynamaktadır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997). Bu sebeple, Fe^{3+} konsantrasyonunun değişiminin foto-Fenton prosesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, 450 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonunda, sabit pH ($\text{pH}_0 = 3$) değerinde ve sabit başlangıç H_2O_2 ($(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 30 \text{ mM}$) konsantrasyonunda, 3 farklı Fe^{3+} konsantrasyonunda deneyler yürütülmüştür. Deneyler sonucunda zamanda karşı çizilen KOİ ve TOK değerlerindeki değişimler sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

Fe^{3+} konsantrasyonunun Foto-Fenton prosesi üzerindeki katalitik, hızlandırıcı etkisi bilinmektedir (Arslan-Alaton ve Teksoy, 2007). Şekil 4.3 ve 4.4'ten de görüldüğü üzere, Fe^{3+} konsantrasyonunun arttırılmasıyla KOİ ve TOK giderim verimlerinde artış görülmüştür. Rodriguez ve diğ. (2002) de tekstil atıksuyu ile yürüttükleri foto-Fenton deneylerinde, belirli bir değere kadar Fe^{3+} konsantrasyonunun arttırılmasının proses verimini arttırdığını görmüşlerdir.



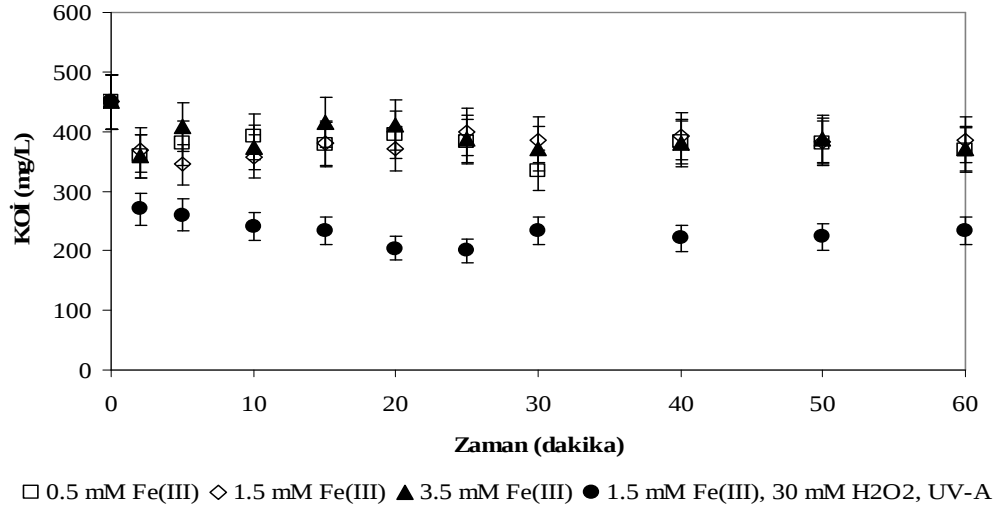
Şekil 4.3 : Farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5, 1.5, 3.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$).



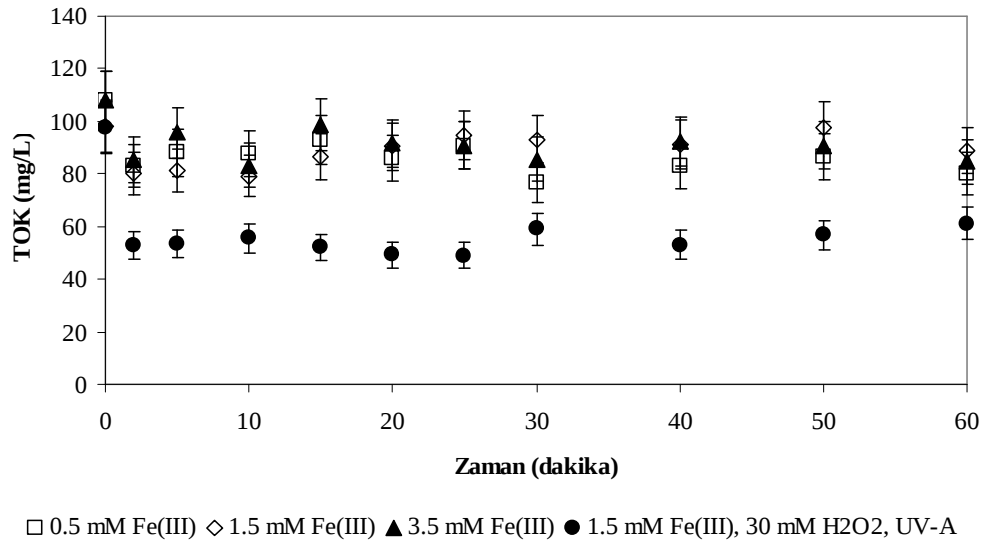
Şekil 4.4 : Farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5, 1.5, 3.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$).

Bunların dışında, bilindiği gibi yüzey aktif maddeler adsorplanmaya yatkındır ve metal iyonları varlığında (örneğin Mg^{2+} , Ca^{2+}) çökerek sulu fazdan ayrılmaları da mümkündür (Scott ve Jones, 2000). Burada da, Fe^{3+} konsantrasyonunun artmasıyla, yüzey aktif maddenin demir flokları üzerinde adsorpsiyonunu ve aynı zamanda, koagülasyon-flokülasyonla giderimini arttırdığı düşünülebilir. KOİ ve TOK giderim verimleri de 60 dakika sonunda 0.5, 1.5 ve 3.5 mM Fe^{3+} konsantrasyonları için sırasıyla, % 46, 48, 58 ve % 42, 57, 53 şeklinde bulunmuştur.

Literatür verilerinden ve deneysel sonuçlardan yola çıkarak, sadece Fe^{3+} 'nın KOİ ve TOK giderimine etkisini görmek ve prosesin mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için H_2O_2 ve UV-A ışığı kullanılmadan, farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında ($\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; 0.5, 1.5, 3.5 mM Fe^{3+} ; $\text{pH}_0 = 3$) bir seri kontrol deneyleri yürütülmüştür ve elde edilen sonuçlar foto-Fenton ön deneylerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da sadece Fe^{3+} kullanılması durumunda zamana karşı KOİ ve TOK değerlerinde meydana gelen değişimler, bir foto-Fenton deneyiyle (DeneySEL Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 1.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; $t_r = 60 \text{ dk.}$) karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.



Şekil 4.5 : Sadece Fe^{3+} kullanılarak yürütülen kontrol deneylerinde KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi ve foto-Fenton prosesiyle karşılaştırılması (Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5, 1.5, 3.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$).

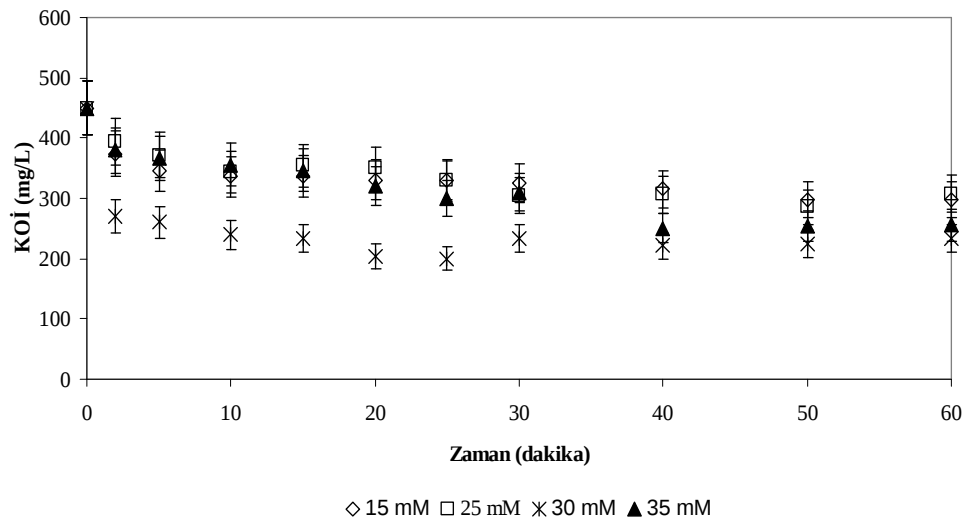


Şekil 4.6 : Sadece Fe^{3+} kullanılarak yürütülen kontrol deneylerinde TOK değerlerinin zamana karşı değişimi ve foto-Fenton prosesiyle karşılaştırılması (Deneysel Koşullar: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5, 1.5, 3.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$).

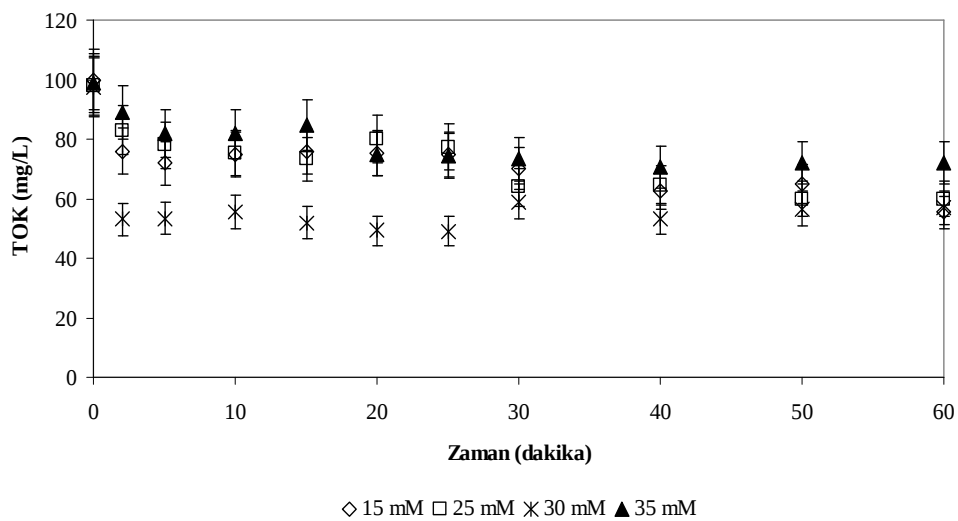
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere, sadece Fe^{3+} kullanılarak yürütülen deneylerde, Fe^{3+} konsantrasyonunun değişiminin prosesin giderim verimini etkilemediği görülmüştür. Bununla beraber, foto-Fenton prosesiyle nispeten daha yüksek giderim verimlerine ulaşılabilmiştir.

4.2.2. Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun proses verimine etkisini araştırmak amacıyla 3 farklı konsantrasyonda deneyler yürütülmüştür. 450 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonunda, pH 3'te ve 1.5 mM Fe³⁺ başlangıç konsantrasyonunda 25, 30 ve 35 mM H₂O₂ başlangıç konsantrasyonlarında yürütülen deneylerin sonucunda elde edilen KOİ ve TOK değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.7 : Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: KOİ₀ = 450 mg/L; (H₂O₂)₀ = 15, 25, 30, 35 mM; Fe³⁺ = 1.5 mM; pH₀ = 3).

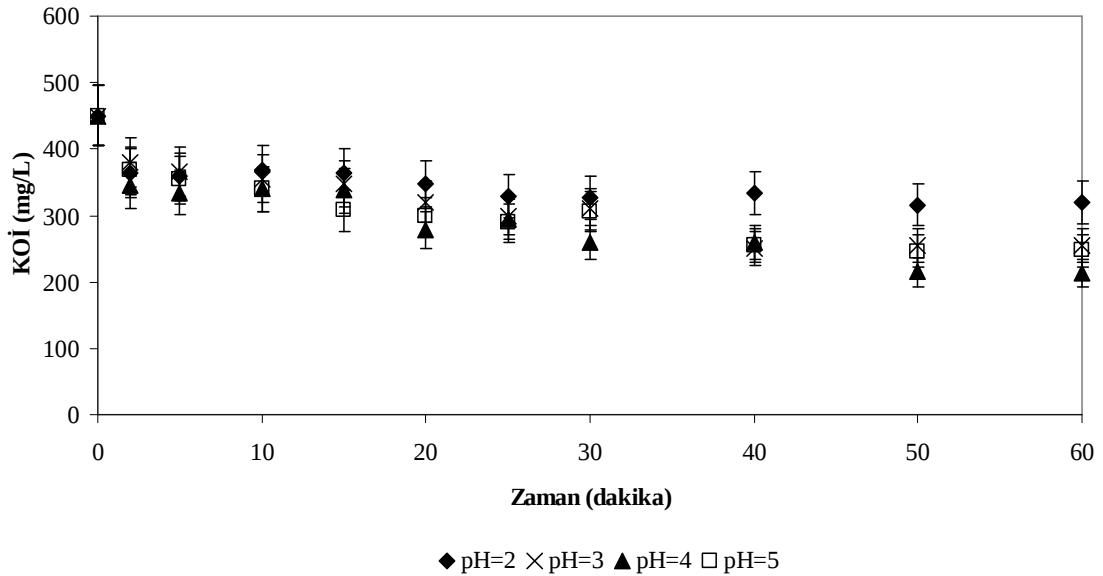


Şekil 4.8 : Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: KOİ₀ = 450 mg/L; (H₂O₂)₀ = 15, 25, 30, 35 mM; Fe³⁺ = 1.5 mM; pH₀ = 3).

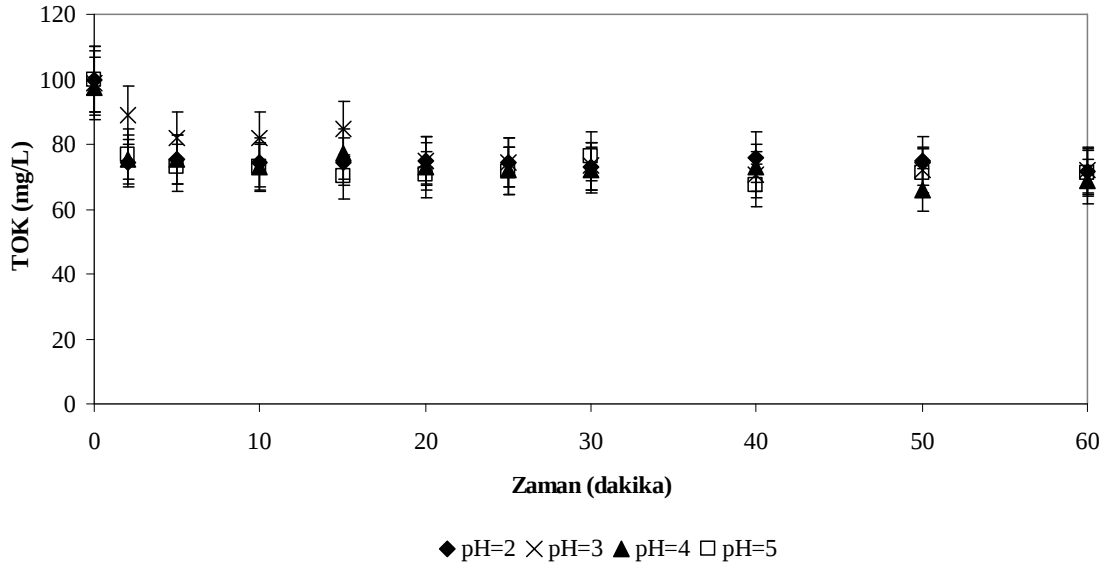
Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’den görüldüğü üzere, en iyi KOİ ve TOK giderim verimleri, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun 30 mM olması durumunda sağlanmıştır. Buna rağmen, yine de en yüksek KOİ giderimi % 50, TOK giderimi ise % 40 seviyelerinde kalmıştır. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun 35 mM’a çıkarılması ise reaksiyon verimini düşürmüştür. Literatürde H_2O_2 konsantrasyonunun, belirli bir değere kadar arttırılmasının proses verimini arttırdığı, bu değerden sonra, proses verimini düşürdüğü belirtilmektedir. Bu durum, fazla H_2O_2 ’in H_2O ve O_2 ’e bozunmasından ve/veya radikal tutucu olarak davranmasından kaynaklanabilmektedir (Walling CH, 1975; Esplugas ve diğ., 2002; Rodriguez ve diğ., 2002).

4.2.3. Başlangıç pH’sının etkisi

Fe^{3+} iyonlarının kullanıldığı Fenton oksidasyonu, çözeltinin pH’sına çok bağlıdır ve asidik koşullarda (2-5; özellikle de pH 2.8-3) avantajlıdır (Pignatello, 1992). Bu bilgiden yola çıkarak, çalışmanın bu aşamasında başlangıç pH değerinin etkisini belirlemek amacıyla, sabit başlangıç kirletici ve H_2O_2 konsantrasyonunda ($KOI_0 = 450$ mg/L) farklı pH değerlerinde (pH 2, 3, 4, 5) deneyler yürütülerek, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.9 : Farklı pH değerlerinde KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 35$ mM; $Fe^{3+} = 1.5$ mM; $pH_0 = 2, 3, 4, 5$).



Şekil 4.10 : Farklı pH değerlerinde TOK değerlerinin zamana karşı değişimi
(Deneysel Koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 35$ mM; $Fe^{3+} = 1.5$ mM; $pH_0 = 2, 3, 4, 5$).

Belirtilen deney koşullarında pH 2, 3, 4 ve 5'te gerçekleştirilen deneyler neticesinde KOI ve TOK giderim verimleri, sırasıyla % 29, 43, 53, 45 ve % 28, 27, 30, 29 olmuştur.

Elde edilen tüm deneysel sonuçlardan, foto-Fenton prosesinin, lineer alkil etoksilat yapısındaki WET SVS model kirleticisi için etkin bir arıtma performansı sergileyemediği açıkça görülmektedir. Foto-Fenton prosesi, adsorpsiyon ve koagülasyon-flokülasyon mekanizmalarının da etkin olduğu bir ileri oksidasyon prosesi olmasına rağmen, söz konusu model kirletici için yüksek giderim verimleri sağlanamamış ve en yüksek TOK ve KOI giderim verimleri % 50-60 civarında kalmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak, foto-Fenton prosesinin lineer yapıdaki bu yüzey aktif madde için etkin bir oksidasyon prosesi olmadığına karar verilmiştir.

4.3. WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C Prosesi ile Oksidasyonu

WET SVS'nin Foto-Fenton prosesiyle ileri oksidasyonunun tatmin edici sonuçlar vermemesi nedeniyle, H_2O_2 /UV-C prosesi ile ileri oksidasyonu denenmiştir ve WET SVS model kirleticisi içeren sentetik atıksu ile deneyler yürütülmüştür.

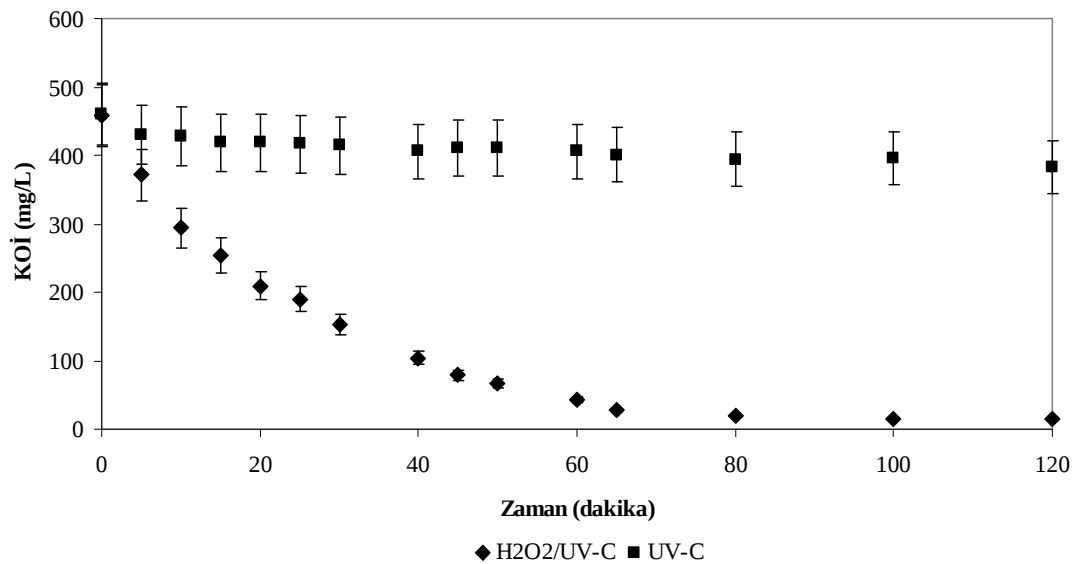
İOP'den H_2O_2 /UV-C prosesinin tercih edilmesinin sebebi, geniş pH aralıklarında çalışılmasına imkan veren iyi anlaşılmış bir ileri oksidasyon prosesi olması (Legrini, 1993), O_3 /UV-C prosesinin tersine, YAM ile köpük oluşturmaması, çamur

oluşumunun olmaması sayılabilir. Ayrıca, alifatik (lineer) yapıdaki YAM, 254 nm’de düşük optik yoğunluğa ve yüksek çözünürlüğe sahip olduklarından bu İOP’yle arıtılmak için iyi adaylardır (Arslan-Alaton ve Erdiñ, 2006).

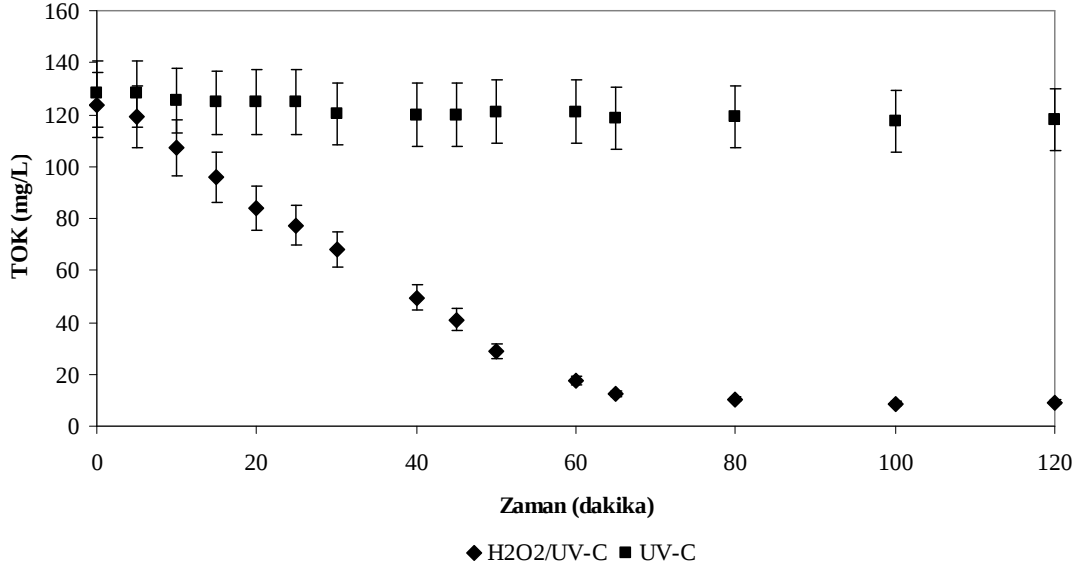
H₂O₂/UV-C prosesiyle ilk olarak, farklı ve söz konusu İOP için önemli koşullarda deneyler yapılmıştır. Bu ön deneyler, foto-Fenton ön deneylerinde olduğu gibi, prosesi etkileyen parametrelerden birinin değiştirilerek, diğerlerinin sabit tutulması şeklinde yürütülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda, alifatik yapıdaki WET SVS’nin bu prosesle oksidasyonunun oldukça başarılı olduğu görülmüştür.

4.3.1. Doğrudan UV-C fotolizi ve H₂O₂/UV-C prosesinin etkinliği

İlk olarak doğrudan UV-C fotolizinin tek başına ve H₂O₂ ile birlikte kullanıldığı H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesinin etkinliğini görmek amacıyla, tekstil endüstrisi ön hazırlama atıksularında karşılaşılan ortalama bir KOİ değeri olan 450 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonunda, ve yine ön hazırlama atıksularının ortalama pH değeri olan pH 10.5’ta, deneyler yürütülmüştür. H₂O₂/UV-C prosesinde kullanılan H₂O₂ miktarı 30 mM’dır. Şekil 4.11 ve 4.12’de her iki durum için zamana karşı KOİ ve TOK değerlerindeki değişimler gösterilmiştir.



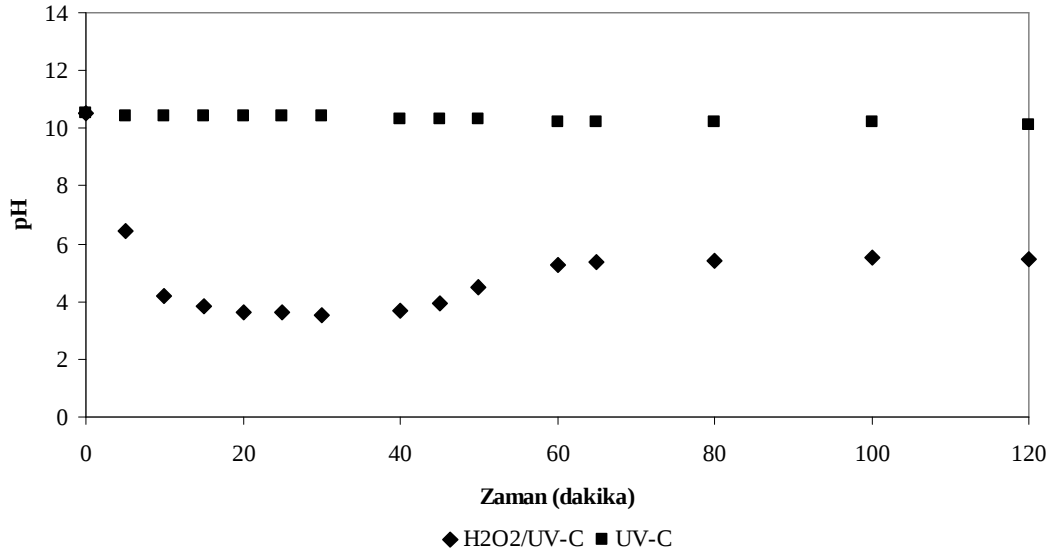
Şekil 4.11 : Doğrudan UV-C fotoliz ve H₂O₂/UV-C proseslerinin karşılaştırılması-zamana karşı KOİ giderimi (Deneysel koşullar: KOİ₀ = 450 mg/L; pH₀ = 10.5 ve H₂O₂/UV-C prosesi için (H₂O₂)₀ = 30 mM).



Şekil 4.12 : Doğrudan UV-C fotolizi ve H₂O₂/UV-C proseslerinin karşılaştırılması-zamana karşı TOK giderimi (DeneySEL koşullar: KOİ₀ = 450 mg/L; pH₀= 10.5 ve H₂O₂/UV-C prosesi için (H₂O₂)₀ = 30 mM).

Her iki şekilden de görüldüğü üzere, sadece UV-C doğrudan fotolizi, KOİ ve TOK giderimi için etkin değildir. Buna karşın, H₂O₂/UV-C prosesiyle oldukça iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Bu durum, güçlü bir oksidan olan OH[•] radikallerinin 2.28 No'lu denklemle oluşumuna dayanmaktadır (Behnajady ve diğ., 2004; Daneshvar ve diğ., 2004).

Şekil 4.13'te ise, her iki proses için zamana karşı pH değerindeki değişimler verilmiştir. Görüldüğü gibi, sadece UV-C fotolizinin gerçekleştiği deneyde, pH değerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Arslan-Alaton ve Erdinç (2006), yaptıkları benzer bir çalışmada H₂O₂'in bulunmadığı, doğrudan UV-C fotolizinin, YAM'ın formülasyonlarının parçalanmasında etkili olmadığı görmüşlerdir. Bu durumun sebebi, söz konusu yüzey aktif maddenin 254 nm'de fazla UV ışığı absorplamamasındandır. Oysa ki, H₂O₂/UV-C prosesinde, zamana karşı pH değerinde belirgin bir değişim olmuştur. pH değeri 30. dakika sonunda, 10.5'tan 3.5'e düşmüştür. Bunun sebebi ise, reaksiyon sırasında yüzey aktif maddenin parçalanıp, organik asitleri oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Behnajady ve diğ., 2004; Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006). Daha sonra meydana gelen pH değerindeki hafif yükselme ise TOK gideriminin başlamasıyla oluşan CO₂'in ortamdan ayrılmasından kaynaklanmaktadır (Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006).

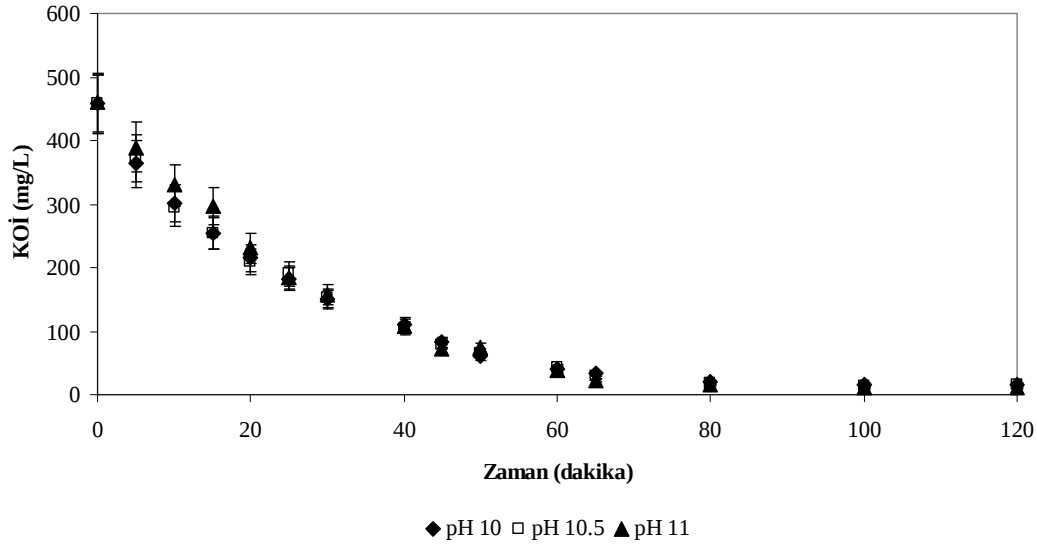


Şekil 4.13 : Doğrudan UV-C fotolizi ve H₂O₂/UV-C proseslerinin karşılaştırılması- zamana karşı pH değişimi (Deneysel koşullar: KOİ₀ = 450 mg/L; pH₀ = 10.5 ve H₂O₂/UV-C prosesi için (H₂O₂)₀ = 30 mM).

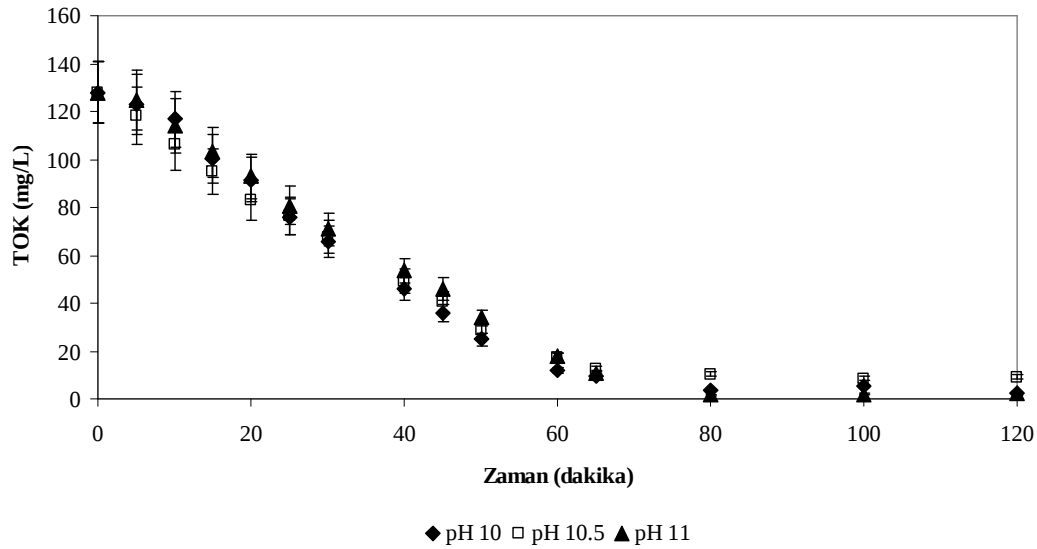
4.3.2. Başlangıç pH'sının etkisi

Başlangıç pH'sının H₂O₂/UV-C proses verimi üzerindeki etkisi arıtılan atıksuyun türüne göre değişiklik göstermektedir. Bilindiği gibi, tekstil endüstrisinde genellikle pH 11'de yıkama ve ağartma işlemleri gerçekleştirilmektedir. Ağartma işlemi sırasında kullanılan H₂O₂ zayıf bir asit olduğundan (pK_a = 11.8), pH'yı bir miktar düşürmektedir ancak, bu değer genellikle 10.5'un altına inmemektedir. pH değeri H₂O₂ kullanılmasına rağmen genelde 10.5 değerinin altına inmemektedir (Kişisel görüşme, 2008).

Bu bilgilerden yola çıkarak, WET SVS içeren sentetik atıksuyun, H₂O₂ / UV-C prosesiyle ön deneyleri, bu aralıktaki bazı pH'larda (pH 10, 10,5 ve 11'de), sabit giriş KOİ (KOİ₀ = 450 mg/L) ve H₂O₂ ((H₂O₂)₀ = 30 mM) konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiş ve. zamana karşı KOİ ve TOK değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14 ve 4.15'te verilmektedir.

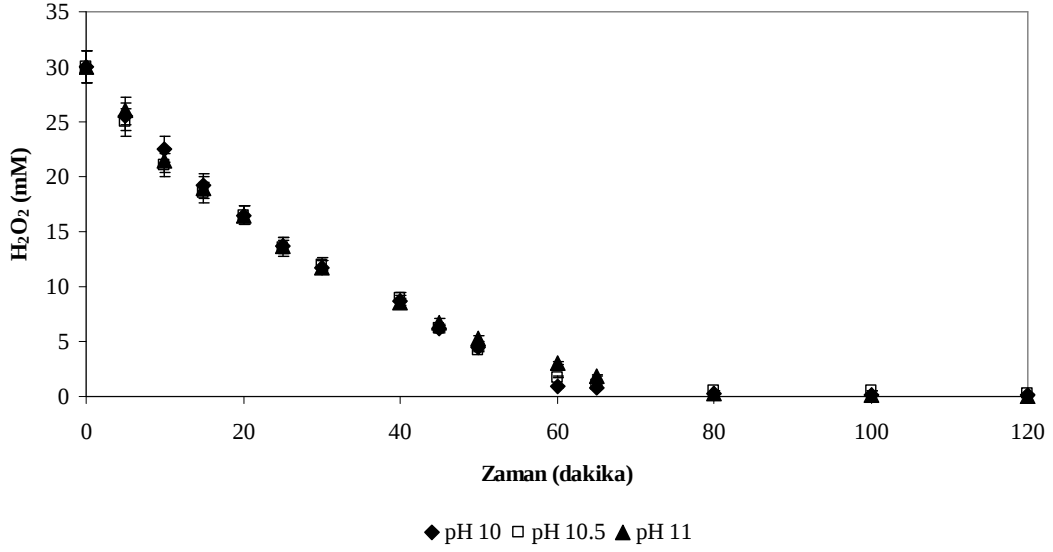


Şekil 4.14 : Farklı pH değerlerinde zamana karşı KOİ değerlerinde gözlenen değişimler (Deney koşulları: $KOİ_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 30$ mM; $pH_0 = 10, 10.5, 11$).

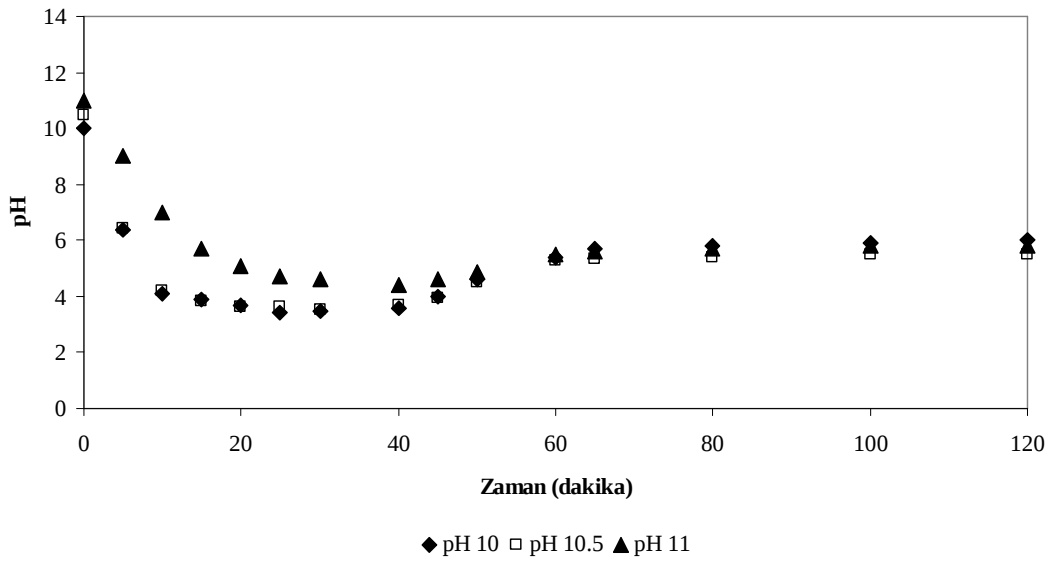


Şekil 4.15 : Farklı pH değerlerinde zamana karşı TOK değerlerinde gözlenen değişimler (Deney koşulları: $KOİ_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 30$ mM; $pH_0 = 10, 10.5, 11$).

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'ten de görüldüğü üzere, WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda, yukarıda çalışılan pH değerlerinde birbirine çok yakın ve tatmin edici giderim verimleri (sırasıyla pH 10, 10.5 ve 11 için %97, 97, 98 KOİ ve % 98, 93 ve 98 TOK giderimi) elde edilmiştir. Buradan, $OH^\bullet$ radikali oluşumlarının YAM'ın parçalanmasında etkinliği açıkça görülmektedir. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de ise, zamana karşı bakiye H_2O_2 ve pH değerlerindeki değişimler verilmiştir.



Şekil 4.16 : Farklı pH değerlerinde zamana karşı bakiye H_2O_2 değerlerinde gözlenen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 30$ mM; $pH_0 = 10, 10.5, 11$).



Şekil 4.17 : Farklı pH değerlerinde zamana karşı pH değerlerinde gözlenen değişimler (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 30$ mM; $pH_0 = 10, 10.5, 11$).

Şekil 4.16'dan görüldüğü üzere, bakiye H_2O_2 değeri, 80. dakikada tüm pH değerleri için 0.3-0.5 mM H_2O_2 değerlerine kadar inmiştir. H_2O_2 'in tükenmesinden sonra KOI ve TOK giderimleri de yavaşlamıştır (Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006). Bu durum, H_2O_2 varlığının reaksiyon verimine etkisini vurgulamaktadır. Alaton ve Balcıoğlu (2001) da pH değerinin H_2O_2 /UV-C proses kinetiği üzerinde etkin rolü olmadığını bildirmişlerdir. Ayrıca, Sanz ve diğ. (2003), bir yüzey aktif madde ile pH 2.2-7

aralığında çalışmışlar ve yine başlangıç pH değerinin proses verimi üzerinde etkisiz olduğunu bildirmişlerdir. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te görüldüğü üzere, bu çalışmada yürütülen deneylerde, pH 10, 10.5 ve 11'de çok yakın giderim verimleri elde edilmiştir ve aynı kinetik profil gözlemlenmiştir. Bu sebeple, daha önce de bahsedildiği gibi, ön hazırlama atıksularının ortalama pH'sı olan 10.5 değerinin, başlangıç pH değeri olmasına karar verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.14'ten görüldüğü üzere, KOİ'nin zamanla azalması 1. dereceden kinetiğe uymaktadır. Buna göre;

$$\ln(KOI/KOI_0) = -k_{KOI}.t \quad (4.1)$$

olmaktadır. Burada, k_{KOI} , 1. dereceden KOİ giderim hız sabitidir.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'te ise, TOK ve bakiye H_2O_2 değerlerinin zamanla azalması 0. dereceden kinetiğe uymaktadır. Buna göre;

$$d(TOK/TOK_0)/dt = -k_{TOK} \quad (4.2)$$

$$d(H_2O_2/(H_2O_2)_0)/dt = -k_{H_2O_2} \quad (4.3)$$

olmaktadır. Burada ise k_{TOK} ve $k_{H_2O_2}$, 0. dereceden TOK giderimi ve H_2O_2 tüketim hızlarıdır. Farklı pH koşullarında yürütülen deneyler için KOİ, TOK giderimi ve H_2O_2 tüketimi hız sabitleri çizelge 4.1'de verilmektedir.

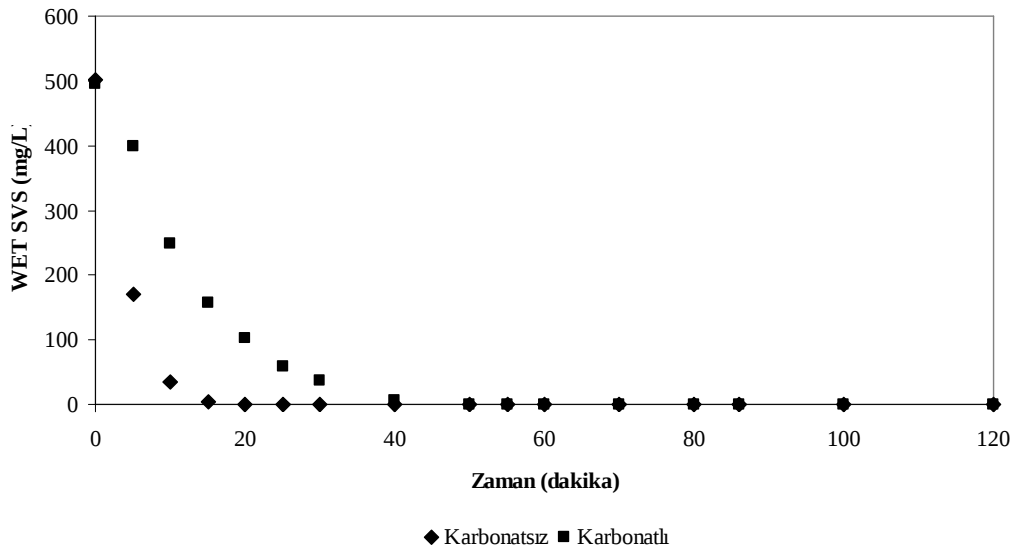
Çizelge 4.1: Farklı pH koşullarında yürütülen deneyler için KOİ, TOK giderimi ve H_2O_2 tüketim hızları (Deney koşulları: $KOI_0 = 450$ mg/L; $(H_2O_2)_0 = 30$ mM; $pH_0 = 10, 10.5, 11$; $t_r = 120$ dk.).

pH	k_{KOI} (dk^{-1})	k_{TOK} ($mg\ L^{-1}.dk^{-1}$)	$k_{H_2O_2}$ ($mg\ L^{-1}.dk^{-1}$)
10.0	0.04	1.87	15.82
10.5	0.04	1.92	14.29
11.0	0.04	2.09	13.51

4.3.3. İnorganik bir radikal tutucunun (CO_3^{2-}) WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C prosesiyle ileri oksidasyonuna etkisi

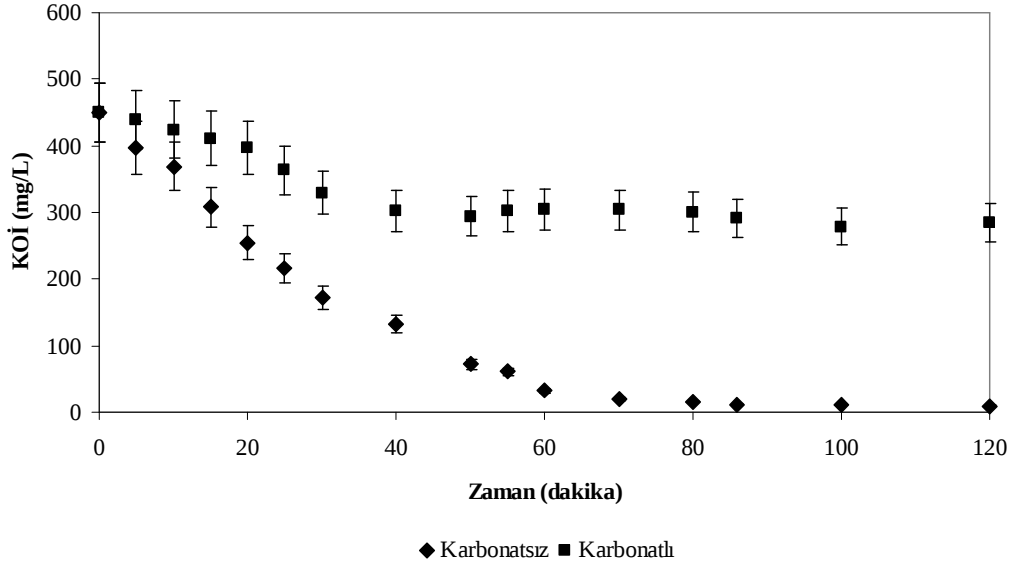
Tam oksidasyon için model tarafından belirlenen en uygun deneysel şartlarda doğrulama deneyinin yapılmasının ardından, yine aynı şartlarda ancak, bu sefer gerçek tekstil ön hazırlama işlemleri koşullarındaki gibi CO_3^{2-} içeren sentetik atıksu ile arıtılabilirlik deneyi gerçekleştirilmiştir. Bilindiği gibi, İOP, $OH^\bullet$ radikallerinin seçici olmaması ($E = 2.8$ V) ve çözeltide bulunan her türlü madde ile reaksiyona

girebilmesinden ötürü, radikal tutucu etkilere de maruz kalmaktadır (Juang ve diğ., 1998). Karbonat türleri (HCO_3^- ve CO_3^{2-}), doğal organik maddeler (DOM) ve H_2O_2 radikal tutucu olarak davranabilmektedirler (Yuan ve diğ., 2009). Bu deneyle de, CO_3^{2-} 'ın $\text{OH}^\bullet$ radikali tutucu etkisinin gerçekte proses verimini ne kadar etkileyeceği görülmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, sentetik atıksu hazırlanırken, tekstil ön hazırlama atıksularını simüle etmek amacıyla 37.7 mM Na_2CO_3 kullanılmıştır. CO_3^{2-} kullanılmadan ve kullanıldıktan sonra yüzey aktif madde, KOİ, TOK, bakiye H_2O_2 , pH değerlerindeki değişimler aynı deneysel koşullarda, fakat CO_3^{2-} kullanılmayan tam ileri oksidasyon deneyiyle Şekil 4.18-4.22 arasında karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.18 : Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde yüzey aktif madde ölçümlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 47 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 37.7 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 10.5$).

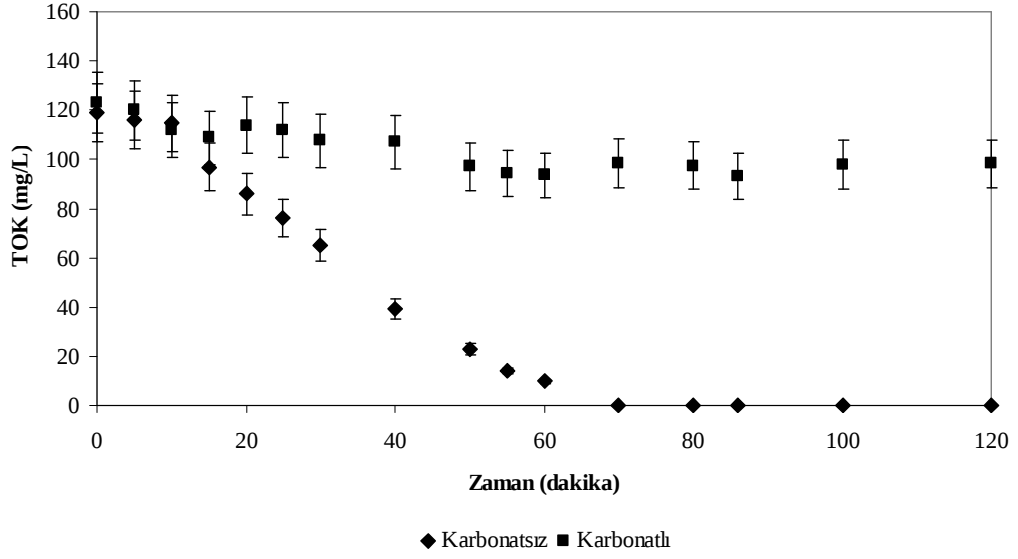
WET SVS'nin fotokimyasal arıtma esnasında parçalanması zamana bağlı olarak şekil 4.18'de gösterilmektedir. Karbonat kullanılmayan deneyde 20. dakika sonunda WET SVS tamamen tükenmişken, karbonat kullanılan deneyde tamamen tükenme 50. dakika sonunda gerçekleşmiştir. Genel olarak bakıldığında, beklendiği gibi, fotokimyasal arıtım esnasında ilk önce ana maddenin tükendiği görülmektedir. Ayrıca, KOİ giderimi TOK gideriminden daha hızlı olmaktadır (Poole, 2004).



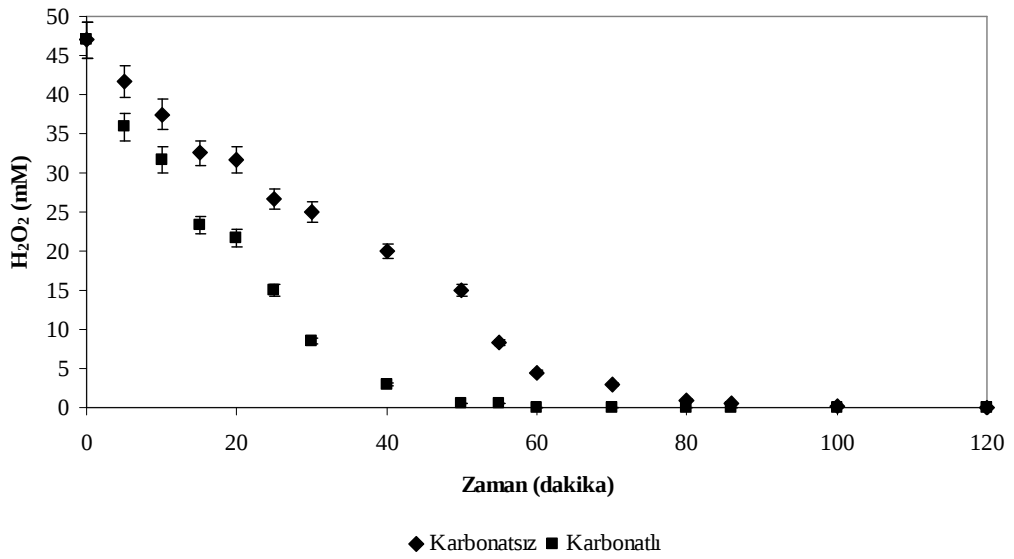
Şekil 4.19 : Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde KOİ değerlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 47 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 37.7 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 10.5$).

Her iki deney için zamana bağlı KOİ ve TOK değerlerindeki zaman bağlı değişim, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, karbonatın reaksiyon çözeltisine ilave edilmediği deneyde, tam oksidasyon (mineralizasyon) mümkün olmasına karşın, karbonat kullanılan diğer deneyde ise, CO_3^{2-} ’ın $\text{OH}^\bullet$ radikallerini tutarak, şekil 4.19’da gösterildiği gibi, H_2O_2 ’i daha çabuk tüketmesi ve CO_3^{2-} ’ın, tampon özelliğinden ötürü pH’sı sabit tutarak, asit oluşumlarını inhibe etmesiyle proses verimi düşmüş ve 120. dakika sonunda bile KOİ değeri 261 mg/L, TOK değeri ise 98.3 mg/L seviyesinde kalmıştır. Karbonat ilave edilmeden yürütülen deneyde $k_{\text{KOİ}}$, k_{TOK} ve $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ hız sabitleri sırasıyla, 0.04 dak^{-1} , $1.92 \text{ mg.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ ve $14.29 \text{ mg.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ olurken, karbonat ilave edilerek yürütülen deneyde bu sabitler sırasıyla, 0.005 dak^{-1} , $0.51 \text{ mg.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$, $40.60 \text{ mg.L}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ olmuştur. Bu durumda da, k hız sabitlerinden CO_3^{2-} ’ın $\text{OH}^\bullet$ radikallerini hızla tükettiği ve pH’yı tamponlayarak reaksiyon verimini düşürdüğü açıkça görülmektedir.

Bu durumda, karbonatın ilave edilmediği deneysel koşullar altında % 100 KOİ ve TOK giderimine ulaşılabilmişken, karbonatın ilave edildiği deneyde CO_3^{2-} , giderim verimlerinde, KOİ için yaklaşık % 60, TOK içinse yaklaşık % 80 düşüş gözlemlenmiştir. Bu inhibe edici etkiyi engellemek için tekstil atıksularında pH ayarı için Na_2CO_3 yerine NaOH kullanılması düşünülebilir.

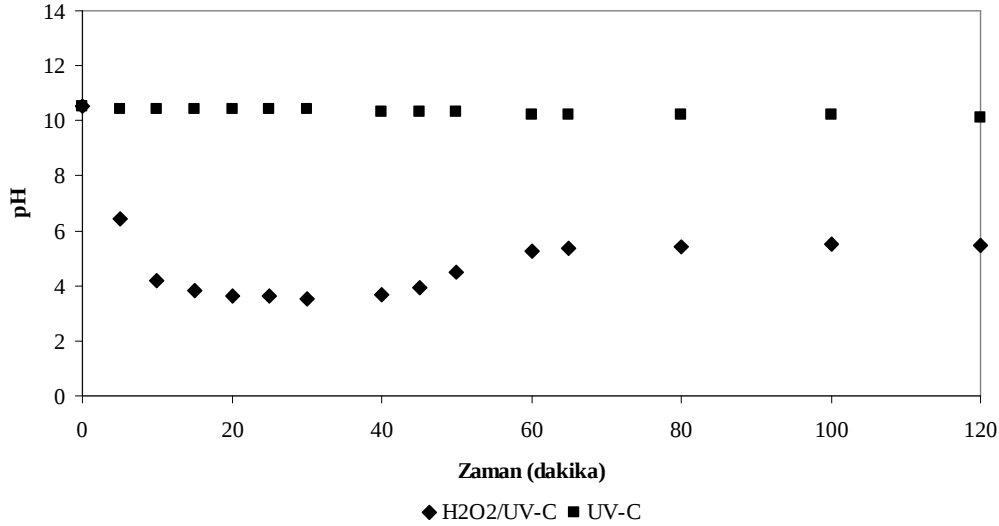


Şekil 4.20 : Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde TOK değerlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $\text{KOI}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 47 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 37.7 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 10.5$).



Şekil 4.21 : Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde bakiye H_2O_2 değerlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $\text{KOI}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 47 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 37.7 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 10.5$).

Her iki deney için, zamana bağlı olarak H_2O_2 'in azalması Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, karbonat kullanılan deneyde, H_2O_2 miktarı deney sırasında daha hızlı tüketilmiştir. Bu durum daha önceden de bahsedildiği gibi $\text{OH}^\bullet$ radikalinin, radikal tutucu etkilere maruz kalmasındandır.



Şekil 4.22 : Na_2CO_3 ilave edilmesi ve edilmemesi halinde pH değerlerinde zamana karşı meydana gelen değişimler (Deney koşulları: $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 47 \text{ mM}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 37.7 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 10.5$).

Şekil 4.22’de ise her iki deney için, zamana bağlı pH değerlerindeki değişim gösterilmiştir. Karbonat ilavesiz deneyde, 40 dakika gibi kısa bir sürede yüzey aktif maddenin parçalanmasıyla oluşan organik asitlerden ötürü pH 10.5’tan 3.6 değerine inmiştir. 40. dakikadan itibaren, TOK giderimindeki belirgin artışa paralel olarak, CO_2 ’in açığa çıkmasıyla, pH tekrar yükselmeye başlayarak 60. dakikada 5.7 değerine ulaşmış ve bundan sonra 120. dakikaya kadar 5.7-6 civarında olmuştur. Karbonat kullanılan deneyde ise, CO_3^{2-} ’ın pH’yı tamponlayıcı ve radikal tutucu özelliğinden ötürü pH, reaksiyon boyunca değişim göstermemiştir.

4.4. WET SVS’nin $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ Prosesiyle Oksidasyonunun Yanıt Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu

Optimum pH’nın belirlenmesinden sonra, proses parametrelerinin (reaksiyon süresi, giriş KOİ değeri ve giriş H_2O_2 konsantrasyonu) artım performansına olan etkilerini saptamak amacıyla, YYY’nin sıklıkla kullanılan bir formu olan Merkezi Kompozit Dizaynı (MKD) kullanılarak modeller oluşturulmuştur.

3 faktöriyel ve 5 seviyeden oluşan MKD ile, hem tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyonun, hem de fotokimyasal arıtmayla biyolojik arıtmadan önce kısmen oksidasyonun düşünülmesi durumunda, her biri 16 set deneyden oluşan 2 farklı optimizasyon çalışması için belirlenen model deneylerin yapılmasından sonra,

sonuçların model programına girilmesiyle, modelce her iki durum için en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir. Belirlenen bu koşulları doğrulamak amacıyla doğrulama deneyleri yürütülmüştür.

4.4.1. Tam oksidasyon için Yanıt Yüzey Yöntemiyle modelleme ve optimizasyon

4.4.1.1. Deneysel dizayn

H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesi uygulanacak, WET SVS noniyonik yüzey aktif maddesini içeren sentetik atıksu, model tarafından belirlenen deney setlerine uygun olarak 300 ile 900 mg/L KOİ konsantrasyonlarına denk gelecek aralıklarda hazırlanmıştır. Çizelge 4.1’de 3 faktöriyel ve 5 seviyeden oluşan MKD ile belirlenen model deneyler ve deneysel olarak elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri (%) ve bakiye H₂O₂ (mM) miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyonun hedeflenmesi durumunda MKD ile belirlenen model deneyler ve deneysel olarak elde edilen bağımlı çıktılar.

	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
Deney Set No:	Reaksiyon Süresi (dk.)	H ₂ O ₂ (mM)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	Bakiye H ₂ O ₂ (mM)
1	40	40	450	79	73	15
2	20	60	600	51	30	44
3	80	40	450	97	100	1
4	80	80	450	98	99	2
5	60	100	600	84	84	33
6	60	60	900	69	62	23
7	80	80	750	93	93	8
8	60	20	600	53	36	4
9	100	60	600	98	100	0
10	60	60	600	89	89	12
11	60	60	300	94	95	11
12	40	40	750	54	38	18
13	40	80	450	70	62	45
14	40	80	750	64	50	49
15	80	40	750	83	84	2
16	60	60	600	89	89	12

Modelce belirlenen deneylerin yürütülmesinden sonra elde edilen sonuçlarla (% KOİ ve TOK giderim verimleri ve bakiye H₂O₂ miktarları), bağımlı çıktılar ve bağımsız değişkenler arasında modelce ampirik bir ilişki kurulmuş ve ikinci derece polinom

eşitlikleriyle ifade edilmiştir. WET SVS içeren sentetik atıksuyun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtılabilirliği konusunda yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlarla oluşturulan polinom eşitlikler sırasıyla kodlanmış değişkenler ve gerçek değişkenler olarak aşağıda verilmiştir.

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 89.69 + 12.38 \times X_1 + 4.63 \times X_2 - 6.25 \times X_3 + 1.25 \times X_1 \times X_2 + 1.5 \times X_1 \times X_3 + 3.5 \times X_2 \times X_3 - 3.62 \times (X_1)^2 - 5.13 \times (X_2)^2 - 1.88 \times (X_3)^2$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2) \quad (4.4)$$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 89.88 + (18.31 \times X_1) + (6.56 \times X_2) - (8.44 \times X_3) + (0.87 \times X_1 \times X_2) + (3.12 \times X_1 \times X_3) + (4.13 \times X_2 \times X_3) - 6 \times (X_1)^2 - 7.25 \times (X_2)^2 - 2.62 \times (X_3)^2$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2) \quad (4.5)$$

$$\text{Bakiye H}_2\text{O}_2 \text{ (mM)} = 12.21 - (12.54 \times X_1) + (7.96 \times X_2) + (2.48 \times X_3) - (6.83 \times X_1 \times X_2) - (0.021 \times X_1 \times X_3) + (0.71 \times X_2 \times X_3) + 2.44 \times (X_1)^2 + 1.52 \times (X_2)^2 + 1.16 \times (X_3)^2$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2) \quad (4.6)$$

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 26.1875 + 1.21875 \times t_r + 0.88125 \times \text{H}_2\text{O}_2 - 0.041667 \times \text{KOİ} + (3.125 \times 10^{-3}) \times t_r \times \text{H}_2\text{O}_2 + (5 \times 10^{-4}) \times t_r \times \text{KOİ} + (1.16667 \times 10^{-3}) \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{KOİ} - (9.0625 \times 10^{-3}) \times (t_r)^2 - (0.012813 \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 - (8.33333 \times 10^{-5}) \times (\text{KOİ})^2$$

$$(20 \text{ dk.} \leq t_r \leq 100 \text{ dk.}; 20 \text{ mM} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 100 \text{ mM}; 300 \text{ mg/L} \leq \text{KOİ} \leq 900 \text{ mg/L})$$

$$(4.7)$$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = -17.375 + 1.95938 \times t_r + 1.54688 \times \text{H}_2\text{O}_2 - 0.06125 \times \text{KOİ} + 2.1875 \times (10^{-3}) \times t_r \times \text{H}_2\text{O}_2 + 1.04167 \times (10^{-3}) \times t_r \times \text{KOİ} + 1.375 \times (10^{-3}) \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{KOİ} - 0.015 \times (t_r)^2 - 0.018125 \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 - 1.16667 \times (10^{-4}) \times (\text{KOİ})^2$$

$$(20 \text{ dk.} \leq t_r \leq 100 \text{ dk.}; 20 \text{ mM} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 100 \text{ mM}; 300 \text{ mg/L} \leq \text{KOİ} \leq 900 \text{ mg/L})$$

$$(4.8)$$

$$\text{Bakiye H}_2\text{O}_2 \text{ (mM)} = 16.87 - 0.32903 \times t_r + 0.82666 \times \text{H}_2\text{O}_2 - 0.058954 \times \text{KOİ} - 0.017084 \times t_r \times \text{H}_2\text{O}_2 - 7.08333 \times 10^{-6} \times t_r \times \text{KOİ} + 2.3625 \times 10^{-4} \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{KOİ} + 6.09375 \times 10^{-3} \times (t_r)^2 + 3.79062 \times (10^{-3}) \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 + (5.14444 \times 10^{-5}) \times (\text{KOİ})^2$$

$$(20 \text{ dk.} \leq t_r \leq 100 \text{ dk.}; 20 \text{ mM} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 100 \text{ mM}; 300 \text{ mg/L} \leq \text{KOİ} \leq 900 \text{ mg/L})$$

$$(4.9)$$

Modelce oluşturulan polinom eşitlikler sayesinde, tanımlı aralıktaki ($t_r = 20-100$ dk.; $H_2O_2 = 20-100$ mM; $KOI_0 = 300-900$ mg/L) deneysel koşullarda, elde edilecek KOİ ve TOK giderim verimleri ve bakiye H_2O_2 miktarları model tarafından öngörülelebilmektedir. Bu şekilde, polinom eşitlikler yardımıyla hesaplanan modelin öngördüğü sonuçlarla, elde edilen deneysel sonuçlar, deneysel sonuçların hata aralıklarıyla birlikte, Çizelge 4.3'te gösterilmektedir. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere değerler birbirine oldukça yakındır. Bu sayede, matematiksel modelle, deneyler arasında bir uyum olduğunu belirgindir.

Çizelge 4.3 : Tek başına fotokimyasal arıtımla tam oksidasyonun hedeflenmesi durumunda modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen bağımlı çıktılar.

	X_1	X_2	X_3	$Y_{1(Model)}$	$Y_{1(Deneysel)}$	$Y_{2(Model)}$	$Y_{2(Deneysel)}$	$Y_{3(Model)}$	$Y_{3(Deneysel)}$
Deney Set No:	Reaksiyon Süresi (dk.)	H_2O_2 (mM)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	Bakiye H_2O_2 (mM)	Bakiye H_2O_2 (mM)
1	40	40	450	75	79±7.9	66	73±7.3	13	15±0.75
2	20	60	600	50	51±5.1	29	30±3	47	44±2.20
3	80	40	450	94	97±9.7	94	100±10	2	1±0.05
4	80	80	450	99	98±9.8	100	99±9.9	3	2±0.10
5	60	100	600	78	84±8.4	74	84±8.4	34	33±1.65
6	60	60	900	70	69±6.9	63	62±6.2	22	23±1.15
7	80	80	750	96	93±9.3	99	93±9.3	9	8±0.40
8	60	20	600	60	53±5.3	48	36±3.6	2	4±0.20
9	100	60	600	100	98±9.8	100	100±10	0	0
10	60	60	600	90	89±8.9	90	89±8.9	12	12±0.06
11	60	60	300	95	94±9.4	96	95±9.5	12	11±0.55
12	40	40	750	52	54±5.4	34	38±3.8	17	18±0.90
13	40	80	450	74	70±7	69	62±6.2	41	45±2.25
14	40	80	750	66	64±6.4	54	50±5.0	48	49±2.45
15	80	40	750	77	83±8.3	75	84±8.4	5	2±0.10
16	60	60	600	90	89±8.9	90	89±8.9	12	12±0.60

Regresyonun kapsamlı olarak anlamlılığı varyans analizi kullanılarak F-testiyle gerçekleştirilmektedir (Url-6). Varyans analizinde, bir yada daha fazla bağımsız değişkene ait grupların, bir veya daha fazla bağımlı değişkene ilişkin ortalamaları karşılaştırılır ve ortalamalar arasındaki farkın belirli bir güven düzeyinde (%95, %99

gibi) anlamlı (önemli) olup olmadığı test edilir (Url-7). Varyans analizi için, kareler toplamlarına ek olarak, serbestlik derecesine ihtiyaç vardır. F (Fisher) değeri ise, istatistiksel olarak, faktörlerin (değişkenlerin) değişimleri ne kadar iyi tanımladığını göstermektedir. F değeri ne kadar büyükse, değişkenler (faktörler) değişimleri o kadar iyi açıklayabiliyorlar demektir (Liu ve Chiou, 2005). Çizelge 4.4'te, tam oksidasyon için oluşturulan modelin varyans analizi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4 : WET SVS'nin H₂O₂/UV-C prosesiyle tam oksidasyonun hedeflenmesi durumunda ikinci dereceden modelin varyans analizi sonuçları.

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareli Ortalama	F-Değeri	P>F
KOİ Giderimi (%)					
Model	4016.38	9	446.26	14.67	0.002
Kalan	182.56	6	30.43		
Uyumsuzluk	182.56	5	36.51		
Saf Hata	0	1	0		
R ² = 0.9565	Yeterli Hassasiyet = 11.351				
TOK Giderimi (%)					
Model	8452.44	9	939.16	10.89	0.0044
Kalan	517.56	6	86.26		
Uyumsuzluk	517.56	5	103.51		
Saf Hata	0	1	0		
R ² = 0.9423	Yeterli Hassasiyet = 9.976				
Bakiye H ₂ O ₂ (mM)					
Model	4105.23	9	456.14	48.41	<0.0001
Kalan	56.54	6	9.42		
Uyumsuzluk	56.54	5	11.31		
Saf Hata	0	1	0		
R ² = 0.9864	Yeterli Hassasiyet = 21.013				

Modelin F-Değerleri, KOİ, TOK giderimleri ve kalan H₂O₂ miktarı için sırasıyla 14.67, 10.89 ve 48.41 şeklinde bulunmuştur ve bu da, % 0.20, % 0.44 ve % 0.01 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini belirtmektedir. Burada, P>F değerleri modelin anlamlılığını belirten değerlerdir. P>F değerleri 0,05'ten küçük ise, modelin anlamlı olduğunu, gösterir. 0.1 değerinden büyük olması ise anlamsız olduğunu belirtmektedir (Körbahtı, 2007; Körbahtı ve Rauf, 2009). Bu durumda, çizelgede gösterilen ve sırasıyla 0.002, 0.0044, < 0.0001 şeklindeki değerler, kullanılan modelin KOİ, TOK giderimleri için ve kalan H₂O₂ miktarı için anlamlı olduğu göstermektedir.

Yeterli hassasiyet değerinin ise 4'ten büyük olması istenmektedir çünkü yeterli hassasiyet değeri, modelin (2. dereceden polinom denklemlerle deneysel sonuçlar arasındaki) ilişkiyi tarif edebilmesi için uygundur. (Körbahtı, 2007). Bu modeldeki yeterli hassasiyet değerleri de, tüm bağımlı çıktılar için 4'ün üzerindedir. İkinci dereceden eşitliğe uygunluk ise, R^2 ile ifade edilmektedir. R^2 değerleri, bağımlı (cevap) değişkenlerin değerlerinin değişimlerinin, deneysel faktörlerle ve etkileşimleriyle ne derecede açıklanabileceğini gösteren bir ölçümdür. R^2 değeri her zaman 0 ile 1 arasındadır ve ne kadar 1'e yaklaşırsa, modelin kestirimi o kadar iyidir. (Liu ve Chiou, 2005; Jianfeng ve diğ., 2007; Aleboyeh ve diğ., 2007). $R^2 = 1$ ise bağımlı değişkende meydana gelen değişmelerinin %100 ünün bağımsız değişken tarafından açıklandığını göstermektedir (Url-8).

Yine çizelge 4.4'te, R^2 değerleri KOİ, TOK giderimleri ve kalan H_2O_2 miktarı için sırasıyla, % 96, % 94, % 98 olarak bulunmuştur. Bu yüzde değerleri bağımsız değişkenler tarafından modeldeki değişimlerin bu kadarının tanımlanabilir olduğu anlamına gelmektedir. Bu açıklamalardan anlaşılabacağı üzere, uygulanan model, gerçeği oldukça iyi yansıtmaktadır.

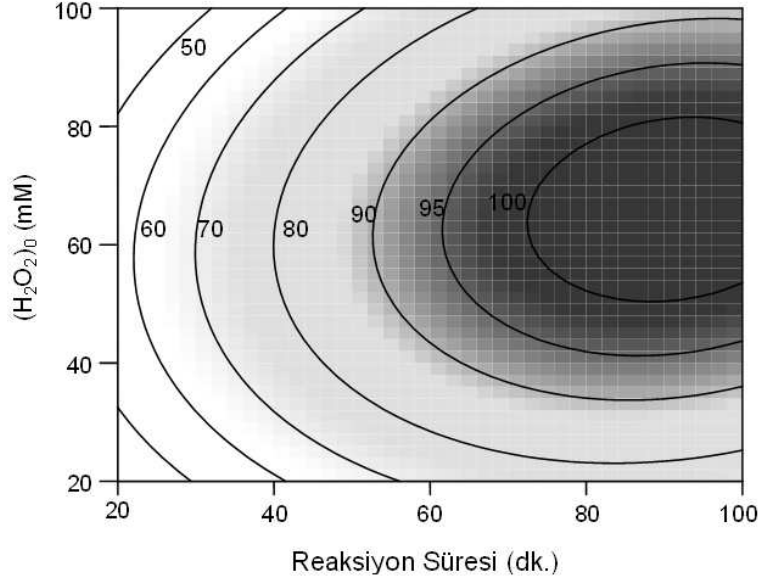
4.4.1.2. WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C prosesiyle tam ileri oksidasyonu için YYY kapsamında bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkilerin incelenmesi

WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C Prosesi ile oksidasyonu amacıyla model tarafından öngörülen cevaplar (bağımlı çıktılar) için 2 ve 3 boyutlu grafikler model programı tarafından oluşturulmuştur. Cevap değişkenleri ve proses parametrelerinin birbirleriyle etkileşimini bu grafiklerle daha iyi görmek mümkündür.

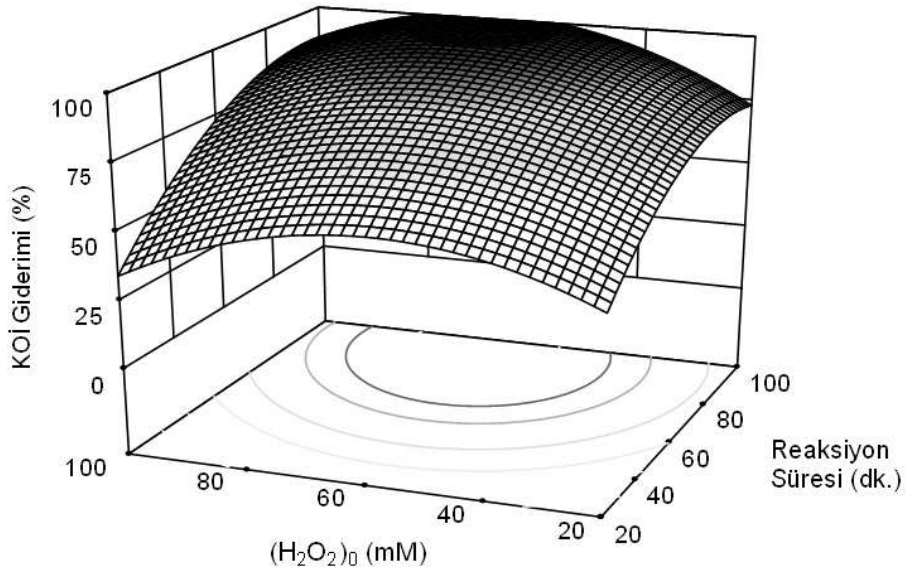
Reaksiyon süresinin ve giriş H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi

Şekil 4.23. (a) ve (b), sabit giriş KOİ konsantrasyonunda ($KOİ_0 = 450$ mg/L), reaksiyon süresinin ve giriş H_2O_2 miktarının KOİ verimi üzerindeki etkisini tanımlamaktadır. Şekillerden de anlaşılabacağı üzere, reaksiyon süresi ve başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunu, belirli bir değere kadar verimi arttırmaktadır. H_2O_2 konsantrasyonunun ise belirli bir değerden sonra artması reaksiyon verimini düşürmektedir. H_2O_2 miktarının prosesin verimini düşürmesi durumu, fazla H_2O_2 'in , $OH^\bullet$ radikalleriyle reaksiyona girmesinden ileri gelmektedir (Buxton ve diğ., 1988). Sabit giriş KOİ konsantrasyonunda, orta değerlerdeki H_2O_2 konsantrasyonlarında, yaklaşık 70. dakikadan itibaren % 95-100 civarında KOİ giderimi elde etmek

mümkün olabilmektedir. Ek A.1'deki Çizelge A.2'de model terimler için belirlenen ANOVA değerlerinden de reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimi verimi üzerinde etkili olduğu görülmektedir.



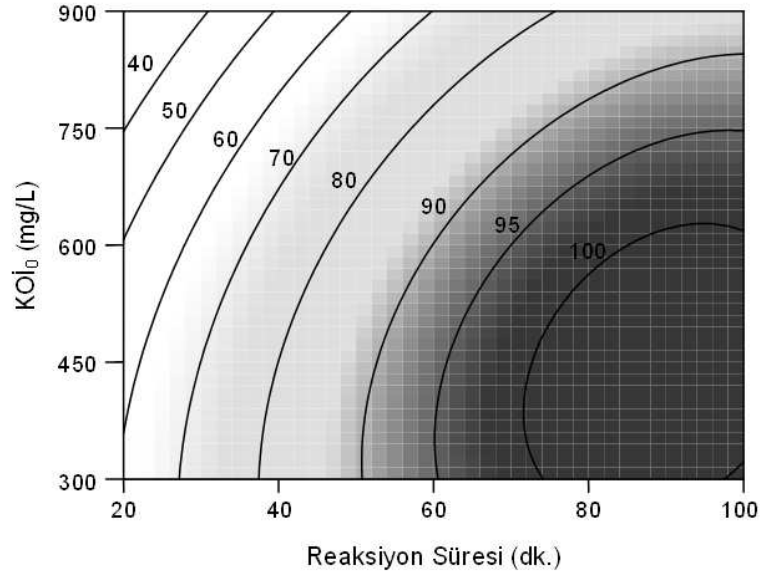
(a)



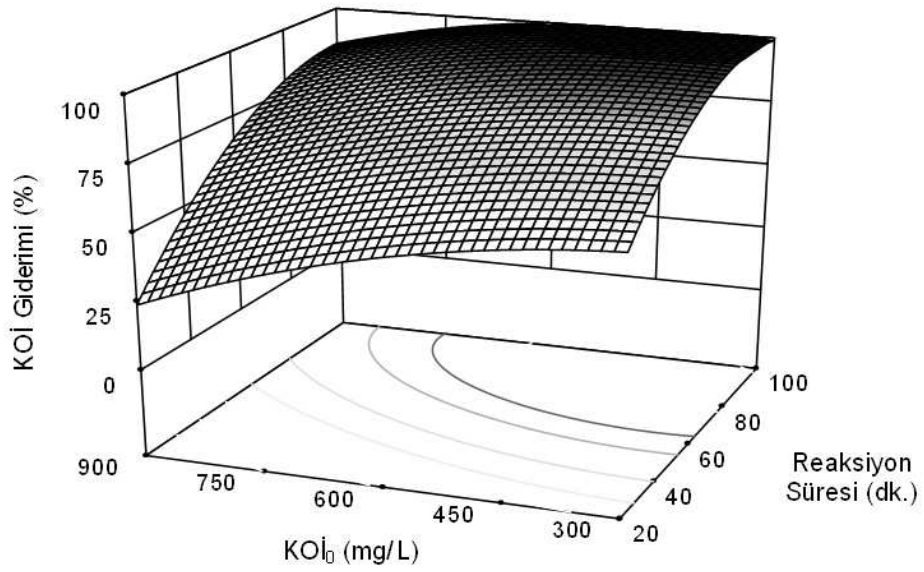
(b)

Şekil 4.23 : 450 mg/L sabit giriş KOİ değerinde, reaksiyon süresinin ve giriş H_2O_2 miktarının KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

Reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi



(a)



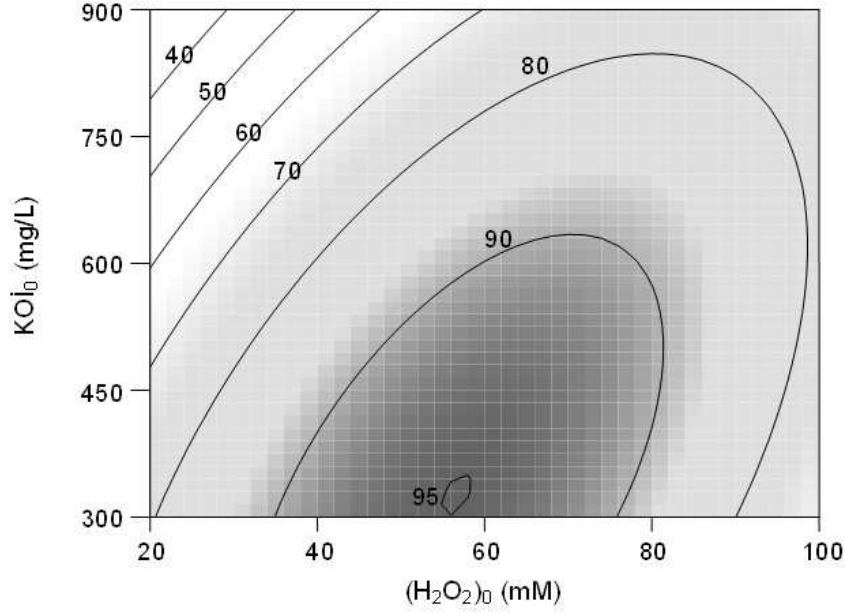
(b)

Şekil 4.24 : 60 mM H₂O₂ giriş konsantrasyonunda, reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

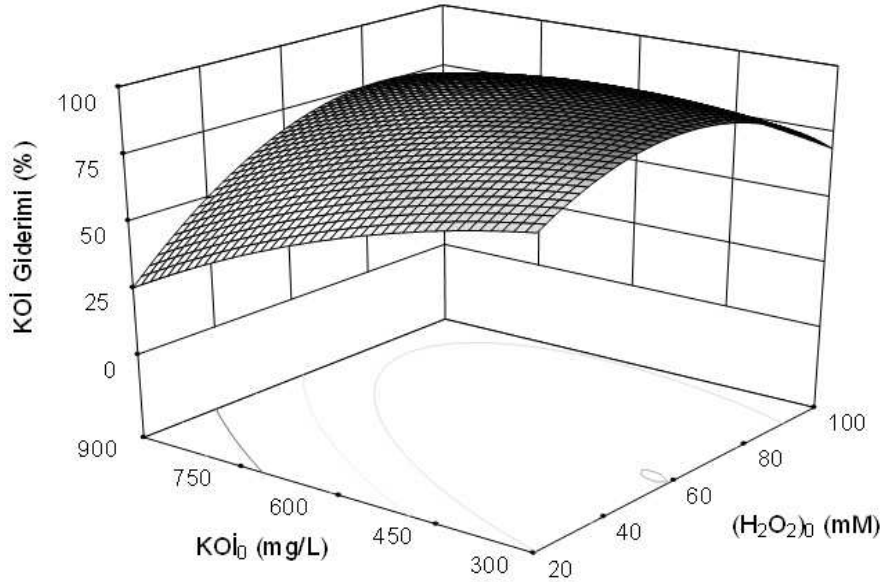
Şekil 4.24. (a) ve (b), giriş H₂O₂ konsantrasyonunun sabit tutulması durumunda ((H₂O₂)₀ = 60 mM), reaksiyon süresi ve giriş KOİ değerinin, KOİ giderim verimi üzerine etkilerini göstermektedir. Reaksiyon süresi arttıkça verim artmakla beraber,

giriş KOİ konsantrasyonu arttıkça, başlangıç H_2O_2 miktarının sabit kalması ile, kirleticiyi oksitleyecek radikal miktarı sabit kaldığından, KOİ giderim verimi düşmektedir.

Giriş H_2O_2 ve giriş KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi



(a)



(b)

Şekil 4.25 : 60 dk. sabit reaksiyon süresinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu ve KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

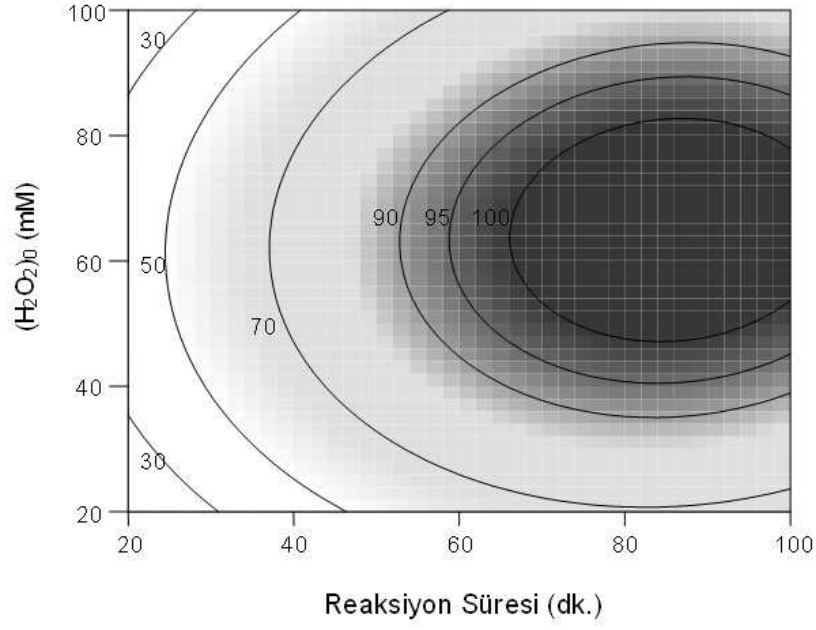
Şekil 4.25. (a) ve (b) 2 ve 3 boyutlu grafiklerinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu ve KOI değerlerinin, KOI giderim verimi üzerindeki etkisi, reaksiyon süresi sabit bir değerde tutularak ($t_r = 60$ dk.), gösterilmiştir. Grafiklere göre, başlangıç KOI değeri arttıkça, reaksiyon verimi düşmektedir. Artan KOI konsantrasyonlarında, H_2O_2 konsantrasyonunun tek başına arttırıldığında verimde bir miktar iyileşme görülse de, sabit reaksiyon süresinden dolayı verim bir noktadan sonra sabit kalmaktadır. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun belli bir değere kadar (yaklaşık 55 mM) arttırılması, KOI giderim verimi üzerinde olumlu olmakla beraber, bu değerden sonra arttırılması verimi düşürücü yönde prosese etki etmektedir. Bu durum, daha önce de bahsedildiği gibi, sabit reaksiyon süresinden veya fazla H_2O_2 'in , $OH^\bullet$ radikalleriyle reaksiyona girmesinden olabilmektedir.

Reaksiyon süresinin ve giriş H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi

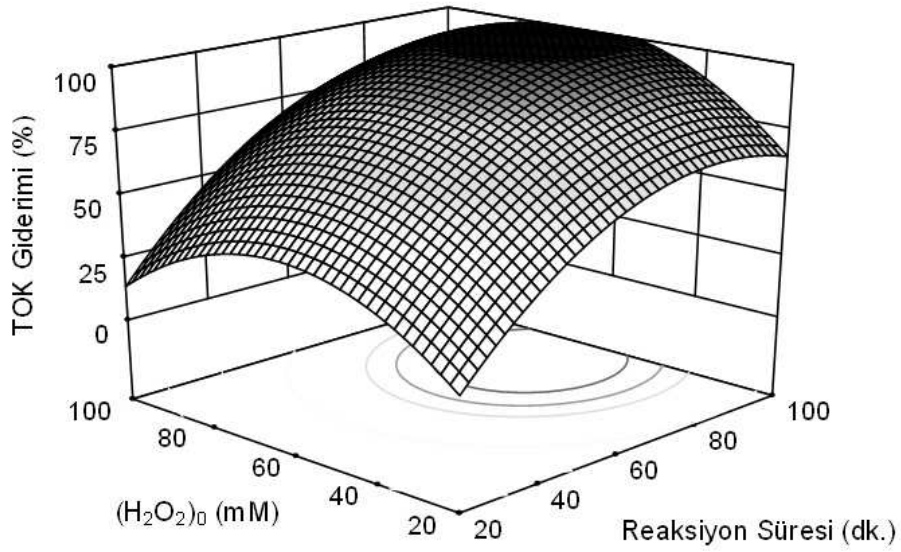
Şekil 4.26'da TOK giderimi, giriş H_2O_2 miktarı ve reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Sabit giriş KOI değerinde ($KOI_0 = 450$ mg/L), reaksiyon süresinin arttırılmasıyla birlikte, H_2O_2 miktarının orta değerlerin biraz üzerine kadar arttırılması genelde TOK giderim verimini arttırmaktadır. Belirli bir H_2O_2 değerinden sonra verimin düşmesi daha önce de belirtildiği gibi, yine fazla H_2O_2 'in radikallerle (Denklemler 2.29-2.30) reaksiyona girmesinden dolayı olmaktadır .

Reaksiyon süresinin ve giriş KOI konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi

Sabit H_2O_2 giriş konsantrasyonunda ($(H_2O_2)_0 = 60$ mM), başlangıç KOI değeri ve reaksiyon süresinin TOK giderimine etkisi, Şekil 4.27. (a) ve (b)'de 2 ve 3 boyutlu grafiklerle gösterilmiştir. Bu koşullar altında, başlangıç KOI değeri arttıkça, verimin düşmemesi için daha yüksek arıtım sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yaklaşık 700 mg/L'den daha yüksek başlangıç KOI değerlerinde, reaksiyon süresi arttırıldığında yine, TOK giderim verimini artmakta ancak H_2O_2 konsantrasyonu sabit kaldığı için % 100 TOK giderimi (tam mineralizasyon) gerçekleştirilememektedir.

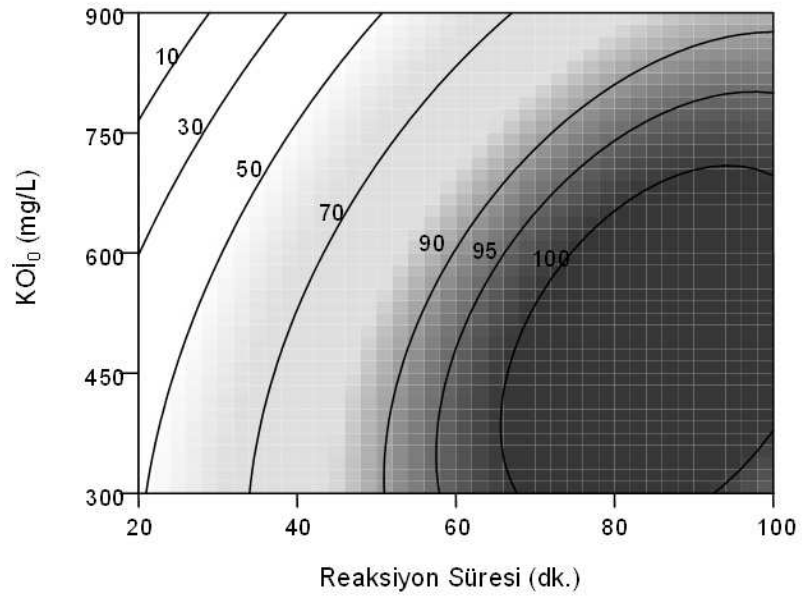


(a)

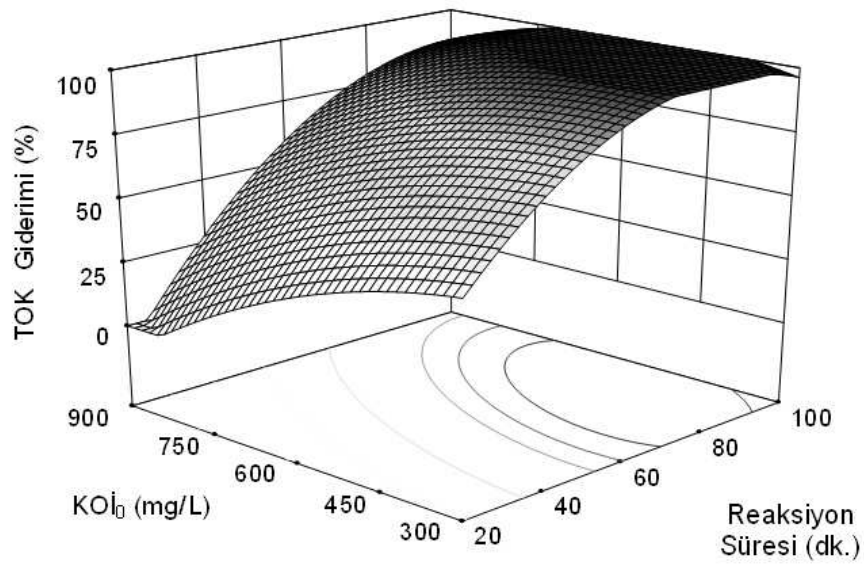


(b)

Şekil 4.26 : 450 mg/L sabit giriş KOİ değerinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu, ve reaksiyon süresinin TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.



(a)



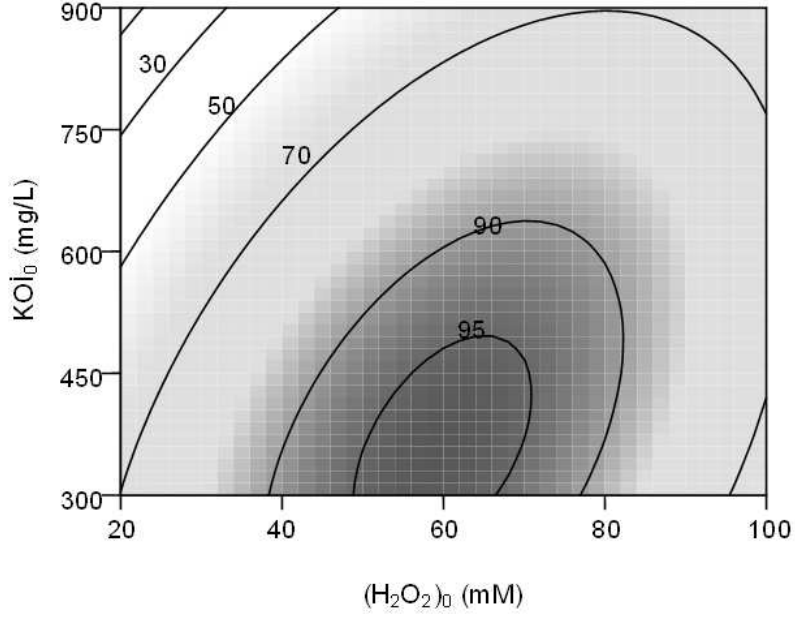
(b)

Şekil 4.27 : 60 mM H_2O_2 giriş konsantrasyonunda, reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

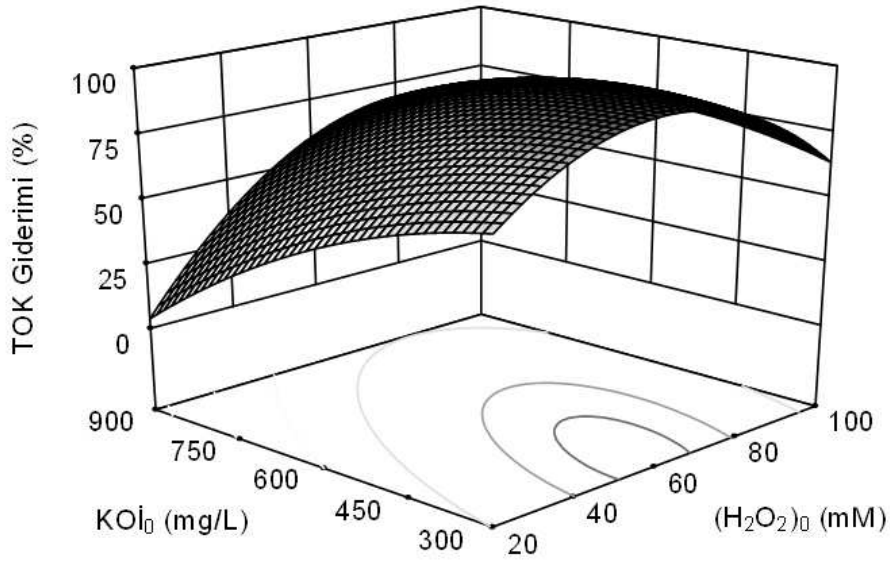
Giriş H_2O_2 ve giriş KOİ konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi

Şekil 4.28'de TOK giderim verimi, giriş H_2O_2 ve KOİ konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Bu sefer, reaksiyon süresi ($t_r = 60$ dk.) sabit tutulmuştur. 2 boyutlu (a) ve 3 boyutlu (b) model çizimlerinden, KOİ değerinin ve

ayrıca, giriş H_2O_2 konsantrasyonunun da orta değerlerden itibaren artması TOK giderim verimini düşürmektedir. Fazla H_2O_2 'in radikal tutucu özellik göstermesi, 60 dakika reaksiyon süresinin yetersiz kalması, bu durumun sebebi olabilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.28 : 60 dk. sabit reaksiyon süresinde, giriş H_2O_2 ve KOI konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

Örneğin, giriş KOİ'sinin 450 mg/L olması durumunda, 60 dakika sürede, yaklaşık 60 ile 70 mM H₂O₂ konsantrasyonunda maksimum (% 95) verim görülmekteyken, H₂O₂ değerinin daha da artırılması verimi düşürmektedir. Beltran ve diğ. (1996) ve Glaze ve diğ. (1995) de, yaptıkları çalışmalarda aşırı H₂O₂ kullanımının prosesin verimini azalttığını görmüşlerdir. Giriş KOİ'sinin ise daha yüksek bir değer olması, örneğin 750 mg/L olması durumunda, H₂O₂ konsantrasyonunun arttırılsa bile maksimum % 80ler civarında verim elde edilebilmektedir. Bu durum ise reaksiyon süresinin yetersiz kalması ile açıklanabilir.

4.4.1.3. Tam oksidasyon için deneysel koşulların belirlenmesi

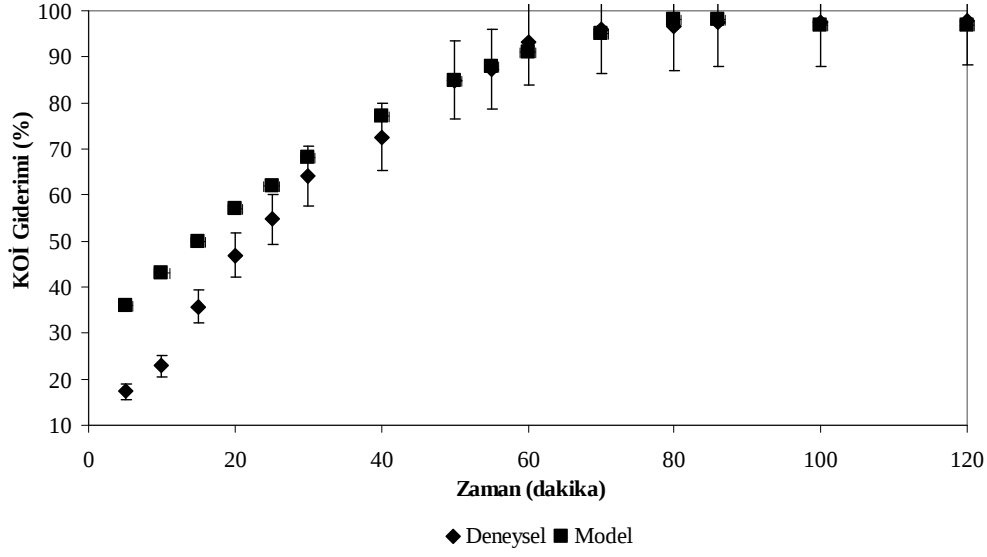
İstenilen yanıtlar için, en uygun deneysel koşulların belirlenmesi YYY'nin en temel amaçlarından biridir. Birden çok yanıtın olduğu durumlarda, model bir seri deneysel koşullar sunmaktadır. Bu deneysel koşullar, yanıtların tümünü en yüksek verim için istenilen aralıkta, veya en azından birini istenilen değerde tutabilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002).

Bu çalışmada, tek başına H₂O₂/UV-C prosesiyle tam oksidasyonun istenmesi durumunda en yüksek arıtım verimini elde etmek için, model programından KOİ ve TOK giderim verimleri “maksimum”, bakiye H₂O₂ parametresi “minimum” ve reaksiyon süresi “aralıkta bir değer” olacak şekilde optimum koşulları gösterilmesi istenmiştir.

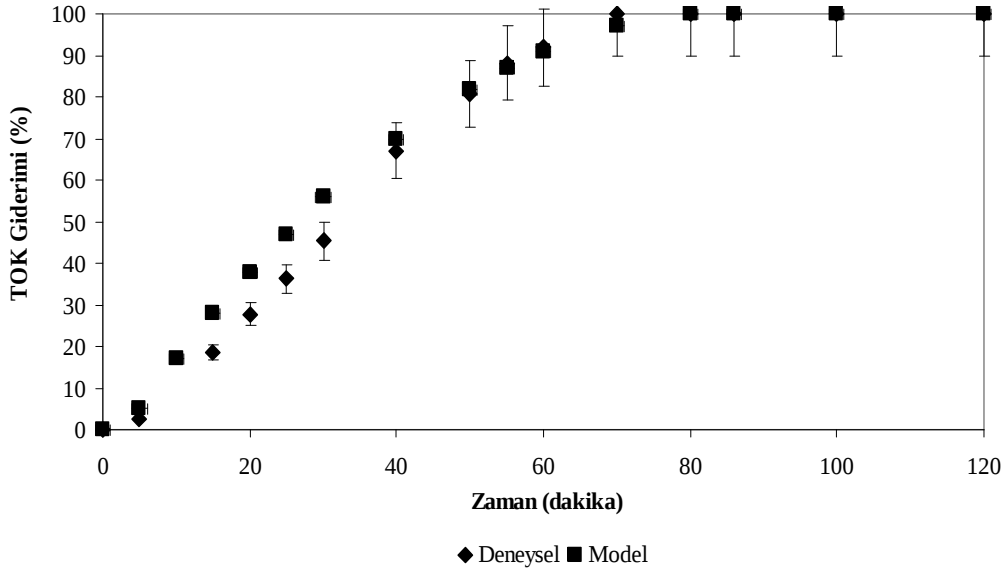
Verilen optimum koşullardan, KOİ₀ = 450 mg/L, (H₂O₂)₀ = 47 mM ve tr = 86 dk. olan deney, en uygun deney koşulları olabileceği düşünülmüştür çünkü bu şartlar programca belirlenen optimum koşulların içinde, minimum başlangıç H₂O₂ miktarı, maksimum KOİ ve TOK giderimleri ve minimum bakiye H₂O₂ değerleri ve reaksiyon süresi, bir arada düşünüldüğünde, en uygun sonucu vermektedir.

4.4.1.4. Model ve deneysel çıktıların karşılaştırılması

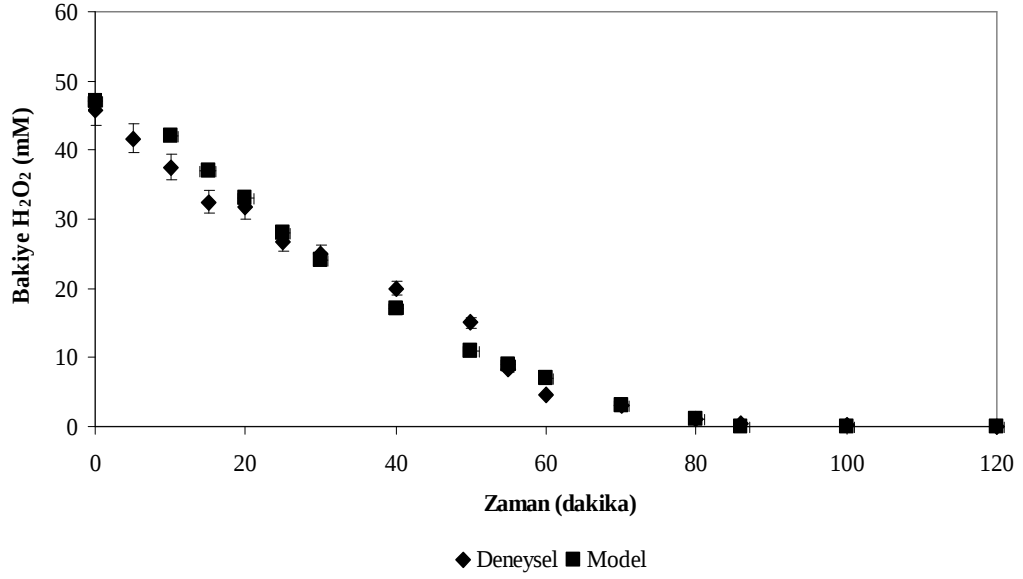
Belirlenen deneysel koşulların doğrulanması amacıyla modelce verilen deneysel koşullar için bir doğrulama deneyi yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar ve modelce öngörülen sonuçlar Şekil 4.29-4.31'de deneysel hata aralıklarıyla birlikte üç yanıt için ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 4.29 : Tam oksidasyonla zamana karşı KOİ giderimi (%) için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Deneysel koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L, $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $pH_0 = 10.5$).



Şekil 4.30 : Tam oksidasyonla zamana karşı TOK giderimi (%) için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Deneysel koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L, $(H_2O_2)_0 = 47$ mM; $pH_0 = 10.5$).



Şekil 4.31 : Tam oksidasyonla zamana karşı bakiye H₂O₂ miktarlarındaki azalma için modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Deneysel koşullar: KOİ₀ = 450 mg/L, (H₂O₂)₀ = 47 mM; pH₀ = 10.5).

Sonuçlar ve programca öngörülen KOİ, TOK giderim verimleri ve bakiye H₂O₂ miktarları ayrıca, Çizelge 4.5'te karşılaştırılmıştır. Şekil 4.29-4.31 ve Çizelge 4.5'ten de açıkça görüldüğü üzere, modelce öngörülen sonuçlarla, deneysel olarak belirlenen sonuçlar birbirleriyle çok iyi örtüşmektedir. Ayrıca, doğrulama deneyi esnasında HPLC cihazı ile, yüzey aktif madde ölçümleri de gerçekleştirilmiştir ve 86. dakikanın sonunda alınan numunede WET SVS'nin H₂O₂ / UV-C prosesiyle tamamen parçalandığı görülmüştür.

Çizelge 4.5 : Programca öngörülen ve deneysel olarak belirlenen KOİ, TOK giderim verimleri ve bakiye H₂O₂ miktarlarının karşılaştırılması.

	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	Bakiye H ₂ O ₂ (mM)	t = 86. dk. için WET SVS Ölçümü (mg/L)
Modelce Öngörülen Sonuç	98	100	0.48	-
Deneysel Sonuç	98±9.8	100±10	0.5±0.025	<Ö.L*

*Ölçüm limiti altında değer

4.4.2. Kısmen oksidasyon için Yanıt Yüzey Yöntemiyle modelleme ve optimizasyon

4.4.2.1. Deneysel dizayn

Bu çalışmada, H_2O_2 /UV-C prosesiyle tam oksidasyon için uygun koşulların belirlenmesinin yanı sıra, kısmen oksidasyon için de en uygun koşulların bulunmasına çalışılmıştır. Çalışmanın bu ikinci aşamasında, 150 ile 750 mg/L KOİ konsantrasyonlarına denk gelecek WET SVS miktarlarıyla hazırlanan sentetik atıksuyla deneyler yürütülmüştür. Kısmen oksidasyon için MKD ile belirlenen model deneyler ve deneysel olarak elde edilen bağımlı çıktılar Çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6 : Fotokimyasal arıtmayla kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda MKD ile belirlenen model deneyler ve deneysel olarak elde edilen bağımlı çıktılar.

	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
Deney Set No:	Reaksiyon Süresi (dk.)	H ₂ O ₂ (mM)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	Bakiye H ₂ O ₂ (mM)
1	40	15	300	73	60	3
2	80	15	300	86	81	0.25
3	60	10	450	36	23	1.5
4	80	5	300	29	14	0
5	80	15	600	52	31	1.25
6	60	0	450	7	0	0
7	40	5	300	26	9	1.25
8	20	10	450	28	9	4.25
9	100	10	450	42	27	0.25
10	60	10	150	98	100	0.5
11	60	10	750	23	10	1.5
12	40	5	600	20	1	0.75
13	60	20	450	69	58	2.25
14	60	10	450	36	23	1.5
15	80	5	600	23	3	0.25
16	40	15	600	44	22	3.75

Tam oksidasyon için yapılan modelleme çalışmasında olduğu gibi, bu çalışmada da modelce belirlenen deneylerin sonucunda bağımlı çıktılar ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki polinom eşitliklerce ifadesi edilmiştir. Kısmen oksidasyon için tanımlanan eşitliklerin sırasıyla kodlanmış ve gerçek değişkenlerle ifadesi aşağıda yer almaktadır.

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 36.44 + 3.44 \times X_1 + 16.94 \times X_2 - 14.31 \times X_3 + (1.88 \times X_1 \times X_2) - (0.63 \times X_1 \times X_3) - 6.38 \times (X_2 \times X_3) - 0.25 \times (X_1)^2 + 1.12 \times (X_2)^2 + 6.37 \times (X_3)^2$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2) \quad (4.10)$$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 21 + 4.56 \times X_1 + 17.31 \times X_2 - 17.94 \times X_3 + 2.88 \times X_1 \times X_2 - 1.88 \times X_1 \times X_3 - 8.63 \times X_2 \times X_3 - 1.25 \times (X_1)^2 + 1.87 \times (X_2)^2 + 8 \times (X_3)^2$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2) \quad (4.11)$$

$$\text{Bakiye H}_2\text{O}_2 \text{ (mM)} = 1.42 - 0.94 \times X_1 + 0.66 \times X_2 + 0.22 \times X_3 - 0.44 \times X_1 \times X_2 + 0.13 \times X_1 \times X_3 + 0.25 \times X_2 \times X_3 + 0.19 \times (X_1)^2 - 0.094 \times (X_2)^2 - 0.13 \times (X_3)^2$$

$$(-2 \leq X_i \leq 2) \quad (4.12)$$

$$\text{KOİ Giderimi (\%)} = 62.1875 + 0.15312 \times t_r + 5.1875 \times \text{H}_2\text{O}_2 - 0.25292 \times \text{KOİ} + 0.01875 \times t_r \times \text{H}_2\text{O}_2 - (2.08333 \times 10^{-4} \times t_r \times \text{KOİ} - (8.5 \times 10^{-3}) \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{KOİ} - (6.25 \times 10^{-4}) \times (t_r)^2 + 0.045 \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 + (2.83333 \times 10^{-4}) \times (\text{KOİ})^2$$

$$(20 \text{ dk.} \leq t_r \leq 100 \text{ dk.}; 0 \text{ mM} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 20 \text{ mM}; 150 \text{ mg/L} \leq \text{KOİ} \leq 750 \text{ mg/L}) \quad (4.13)$$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 43.375 + 0.59687 \times t_r + 5.4125 \times \text{H}_2\text{O}_2 - 0.28708 \times \text{KOİ} + 0.02875 \times t_r \times \text{H}_2\text{O}_2 - (6.25 \times 10^{-4}) \times t_r \times \text{KOİ} - 0.0115 \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{KOİ} - (3.125 \times 10^{-3}) \times (t_r)^2 + 0.075 \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 + 3.55556 \times 10^{-4} \times (\text{KOİ})^2$$

$$(20 \text{ dk.} \leq t_r \leq 100 \text{ dk.}; 0 \text{ mM} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 20 \text{ mM}; 150 \text{ mg/L} \leq \text{KOİ} \leq 750 \text{ mg/L}) \quad (4.14)$$

$$\text{Bakiye H}_2\text{O}_2 \text{ (mM)} = 2.45312 - 0.078125 \times t_r + 0.31875 \times \text{H}_2\text{O}_2 + (6.25 \times 10^{-4}) \times \text{KOİ} - 4.375 \times 10^{-3} \times t_r \times \text{H}_2\text{O}_2 + 4.16667 \times 10^{-5} \times t_r \times \text{KOİ} + 3.33333 \times 10^{-4} \times \text{H}_2\text{O}_2 \times \text{KOİ} + 4.6875 \times 10^{-4} \times (t_r)^2 - 3.75 \times 10^{-3} \times (\text{H}_2\text{O}_2)^2 - 5.55556 \times 10^{-6} \times (\text{KOİ})^2$$

$$(20 \text{ dk.} \leq t_r \leq 100 \text{ dk.}; 0 \text{ mM} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 20 \text{ mM}; 150 \text{ mg/L} \leq \text{KOİ} \leq 750 \text{ mg/L}) \quad (4.15)$$

Polinom eşitliklerle hesaplanan ön görülen değerlerle, gerçek deneysel değerler Çizelge 4.7’de karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi modelce öngöülen sonuçlarla deneysel olarak elde edilen sonuçlar oldukça uyumludur.

Çizelge 4.7 : Kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda modelce öngörülen ve deneysel olarak elde edilen bağımlı çıktılar.

	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{1(Model)}	Y _{1(Deneysel)}	Y _{2(Model)}	Y _{2(Deneysel)}	Y _{3(Model)}	Y _{3(Deneysel)}
Deney Set No:	Reaksiyon Süresi (dk.)	H ₂ O ₂ (mM)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	Bakiye H ₂ O ₂ (mM)	Bakiye H ₂ O ₂ (mM)
1	40	15	300	75	73±7.3	64	60±6.0	3	3±0.15
2	80	15	300	87	86±8.6	83	81±8.1	0	0.25±0.0125
3	60	10	450	36	36±3.6	21	23±2.3	1	1.5±0.075
4	80	5	300	37	29±2.9	25	14±1.4	0	0
5	80	15	600	45	52±5.2	26	31±3.1	1	1.25±0.0625
6	60	0	450	7	12±1.2	0	0	0	0
7	40	5	300	32	26±2.6	18	9±0.9	1	1.25±0.0625
8	20	10	450	29	28±2.8	7	9±0.9	4	4.25±0.2125
9	100	10	450	42	42±4.2	25	27±2.7	0	0.25±0.0125
10	60	10	150	91	98±9.8	89	100±10	0	0.5±0.025
11	60	10	750	33	23±2.3	17	10±1	1	1.5±0.075
12	40	5	600	18	20±2.0	3	1±0.1	1	0.75±0.0375
13	60	20	450	75	69±6.9	63	58±5.8	2	2.25±0.1125
14	60	10	450	36	36±3.6	21	23±2.3	1	1.5±0.075
15	80	5	600	20	23±2.3	3	3±0.3	0	0.25±0.0125
16	40	15	600	35	44±4.4	15	22±2.2	4	3.75±0.1875

Ayrıca, Çizelge 4.7'ye ek olarak, Çizelge 4.8'te, kısmen oksidasyon için oluşturulan modelin varyans analizi sonuçları verilmiştir. Modelin F-Değerleri, KOİ, TOK giderimleri ve kalan H₂O₂ miktarı için sırasıyla 12.16, 13.74 ve 49.42 şeklindedir ve bu durum, % 0.33, % 0.23 ve % 0.01 ihtimalle modelin dışında sonuçlar elde edilebileceğini belirtmektedir.

P>F değerleri modelin anlamlılığını belirten değerlerdi ve 0.05'ten küçük olması modelin anlamlı olduğunu ifade etmekteydi (Körbahtı, 2007; Körbahtı ve Rauf, 2009). Modelce verilen P>F değerleri de kısmen oksidasyon için 0.0033, 0.0023 ve <0.0001 şeklindedir ve anlamlıdır. Ayrıca, yeterli hassasiyet değeri istendiği gibi 4'ten büyüktür. Kısmen oksidasyon için verilen ve modelin kestiriminin ne kadar iyi olduğunu gösteren R² değerleri ise sırasıyla KOİ, TOK giderimleri ve kalan H₂O₂ miktarı için % 95, % 95, % 99 şeklindedir.

Varyans analizi sonuçlarından da anlaşılacağı üzere, uygulanan her iki model de, gerçeği oldukça iyi yansıtmaktadır.

Çizelge 4.8 : WET SVS'nin H₂O₂/UV-C prosesiyle kısmen oksidasyonun hedeflenmesi durumunda ikinci dereceden modelin varyans analizi sonuçları.

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareli Ortalama	F-Değeri	P>F
KOİ Giderimi (%)					
Model	9335.56	9	1037.28	12.16	0.0033
Kalan	511.88	6	85.31		
Uyumsuzluk	511.88	5	102.38		
Saf Hata	0	1	0		
R ² = 0.9480	Yeterli Hassasiyet = 11.435				
TOK Giderimi (%)					
Model	12581.44	9	1397.94	13.74	0.0023
Kalan	610.31	6	101.72		
Uyumsuzluk	610.31	5	122.06		
Saf Hata	0	1	0		
R ² = 0.9537	Yeterli Hassasiyet = 11.915				
Bakiye H ₂ O ₂ (mM)					
Model	25.77	9	2.86	49.42	<0.0001
Kalan	0.35	6	0.058		
Uyumsuzluk	0.35	5	0.070		
Saf Hata	0	1	0		
R ² = 0.9867	Yeterli Hassasiyet = 22.662				

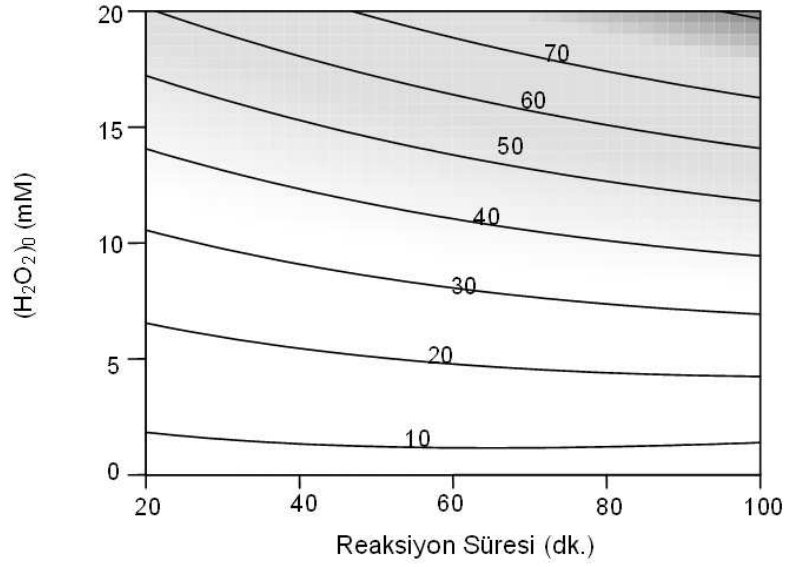
Modeller aynı zamanda, bağımsız değişkenlerin her birinin varyans analizi sonuçlarını da belirtmektedir. Bu değerler Ek A.1'deki Çizelge A.2 ve Çizelge A.3'te her iki model için verilmiştir. Bir değişkenin, P>F değerlerinin 0.05'ten küçük olması, o değişkenin cevap üzerinde önemli ölçüde etkin olduğunu göstermekteydi. Bu değerlendirmeye göre, Çizelge A.2'de reaksiyon süresi (X₁), giriş KOİ (X₂) ve H₂O₂ miktarlarının (X₃), tüm cevap değişkenlerinin üzerinde etkin olduğunu, Çizelge A.3'te ise, KOİ ve TOK giderim verimleri üzerinde, reaksiyon süresinin etkisinin olmadığını görmek mümkündür.

4.4.2.2. WET SVS'nin H₂O₂/UV-C prosesi ile kısmen ileri oksidasyonu için YYY kapsamında bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkilerin incelenmesi

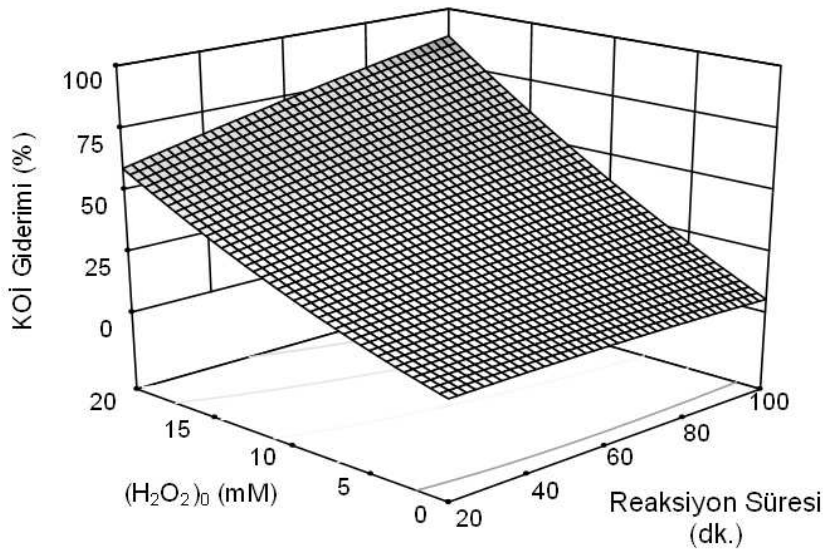
Giriş H₂O₂ konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin KOİ giderimine etkisi

Şekil 4.32. (a) ve (b), sabit giriş KOİ değerinde (KOİ₀ = 450 mg/L), H₂O₂ ve reaksiyon süresinin, KOİ giderimi üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu aşamada, kirleticinin sadece ön arıtımı istendiğinden kirleticinin tümünü okside etmek için

gereken H_2O_2 dozajından daha az dozajlarla çalışılmıştır. Dolayısıyla, bu aşamada fazla H_2O_2 'in proses verimine negatif etkisini söz konusu değildir. Giriş H_2O_2 konsantrasyonunun artırılması, daha fazla kirleticiyi okside edeceğinden, giderim verimini arttırmaktadır.



(a)

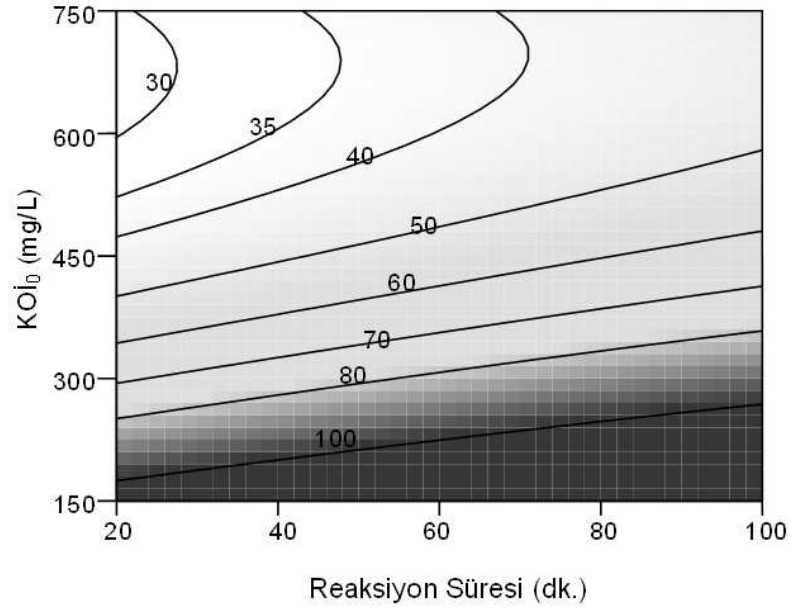


(b)

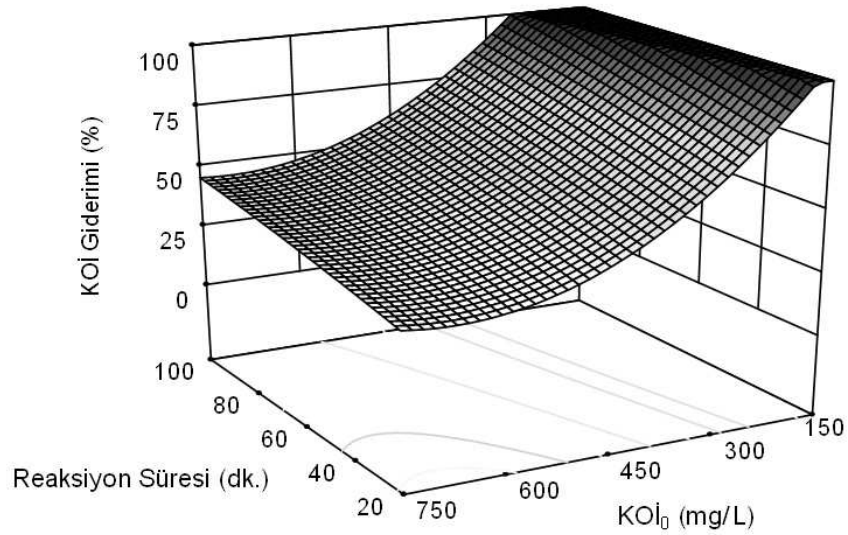
Şekil 4.32 : 450 mg/L sabit giriş KOİ değerinde, reaksiyon süresinin ve giriş H_2O_2 miktarının KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

Ek olarak, 0-20 mM H_2O_2 aralığında çalışılması durumunda reaksiyon süresinin giderim verimine etkisinin olmadığı açıktır. Zaten, Ek A.1’de yer alan Çizelge A.3’te model terimler için belirlenen varyans analizi değerlerinden, reaksiyon süresinin bu model için KOİ giderimine etkisinin olmadığı anlaşılabilmektedir.

Giriş KOİ konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin KOİ giderimine etkisi



(a)



(b)

Şekil 4.33 : 15 mM H_2O_2 giriş konsantrasyonunda, reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY’nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

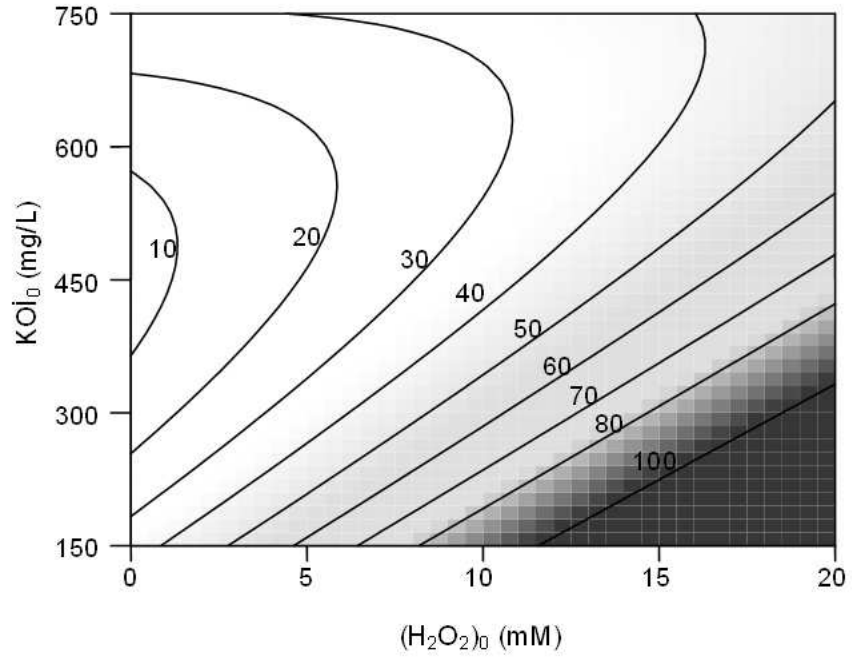
Şekil 4.33'te giriş KOİ konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin, KOİ giderimine etkisi giriş H_2O_2 değeri sabit tutularak ($H_2O_2 = 15 \text{ mM}$) verilmiştir. Giriş KOİ miktarı arttıkça KOİ giderim verimi, giriş H_2O_2 değeri sabit kaldığından, azalmaktadır. Bununla birlikte, reaksiyon süresinin KOİ giderimine etkisi bu şartlar altında, pek önemli rol oynamamaktadır. Bu durum ayrıca, Ek A.1'de yer alan model terimlerin varyans analizi sonuçlarından, reaksiyon süresinin KOİ giderimine ait $P > F$ değerlerinden de anlaşılmaktadır. Görüldüğü gibi, $P > F$ değeri reaksiyon süresi için 0.05 değerinden büyük olup, anlamsızdır. Belirlenen şartlar altında tam oksidasyon ise, sadece yaklaşık olarak, $KOİ \leq 200 \text{ mg/L}$ değerlerinde elde edilebilmektedir.

Giriş KOİ ve giriş H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi

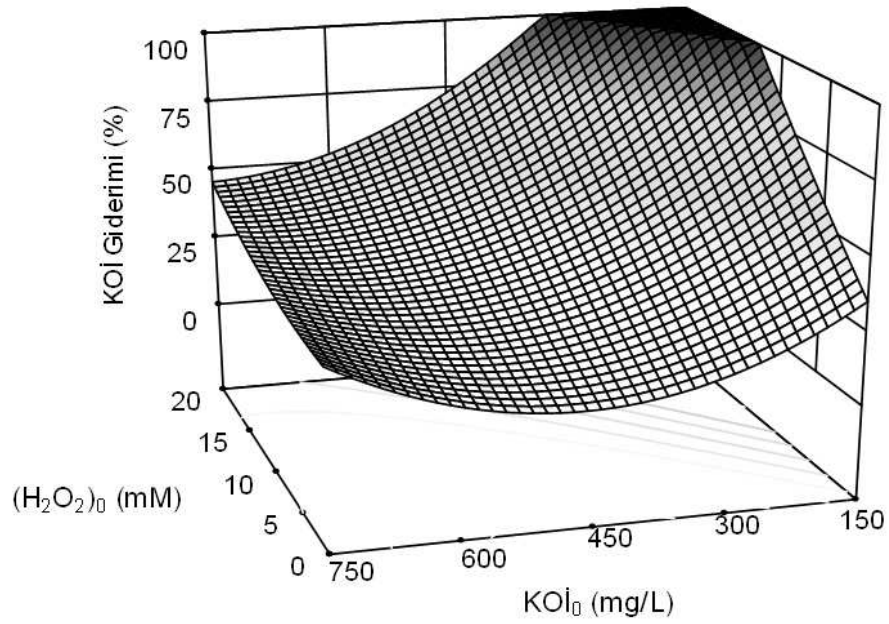
KOİ giderim verimi, giriş KOİ konsantrasyonu ve H_2O_2 konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Şekil 4.34'te verilmiştir. Genel olarak, H_2O_2 miktarı arttıkça verim artmaktadır. Ayrıca, orta değerden daha az KOİ değerlerinde, giriş KOİ miktarı azaldıkça, H_2O_2 miktarının artırılmasıyla verim daha çok artmaktadır. Bu durum, oksitlenecek daha az kirleticinin varılmasıyla açıklanabilir.

Reaksiyon süresi ve giriş H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi

Şekil 4.35. (a) ve (b)'de, TOK giderim verimine reaksiyon süresi ve giriş H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi sabit giriş KOİ ($KOİ_0 = 450 \text{ mg/L}$) değeri için değerlendirilmiştir. Artan H_2O_2 konsantrasyonları TOK verimini arttırırken, reaksiyon süresinin giderim verimi üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Bu durum yine, Çizelge A.3'te, modelce model terimleri için belirlenen varyans analizi sonuçlarındaki $P > F$ değerinden de anlaşılmaktadır.

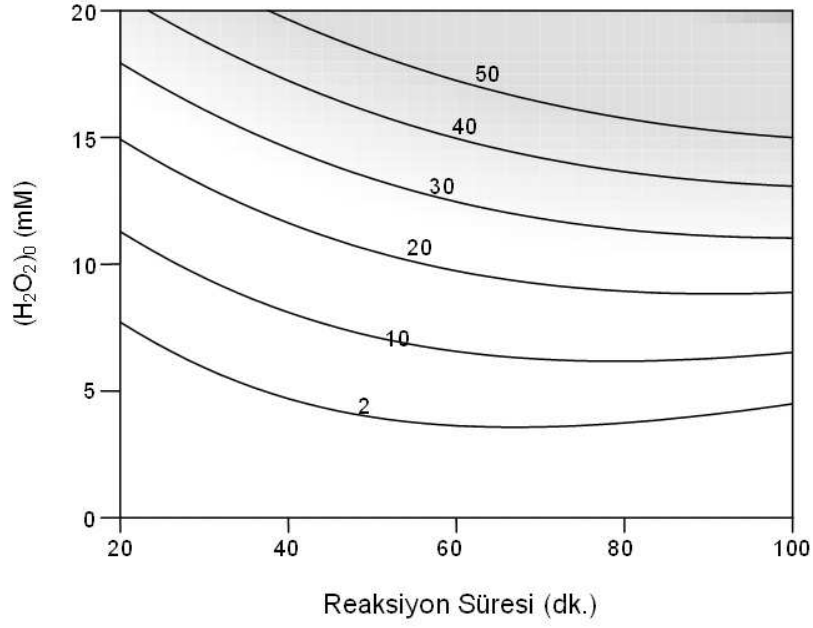


(a)

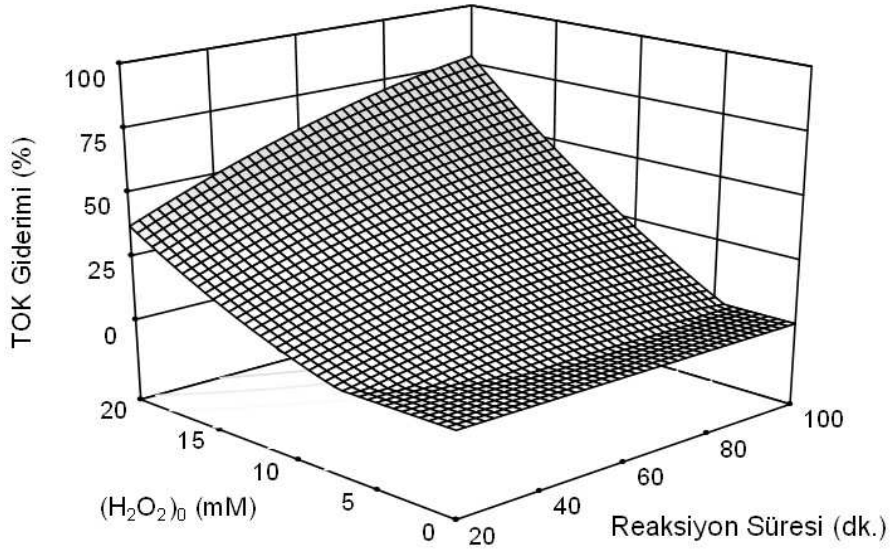


(b)

Şekil 4.34 : 60 dk. sabit reaksiyon süresinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu ve KOİ konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.



(a)



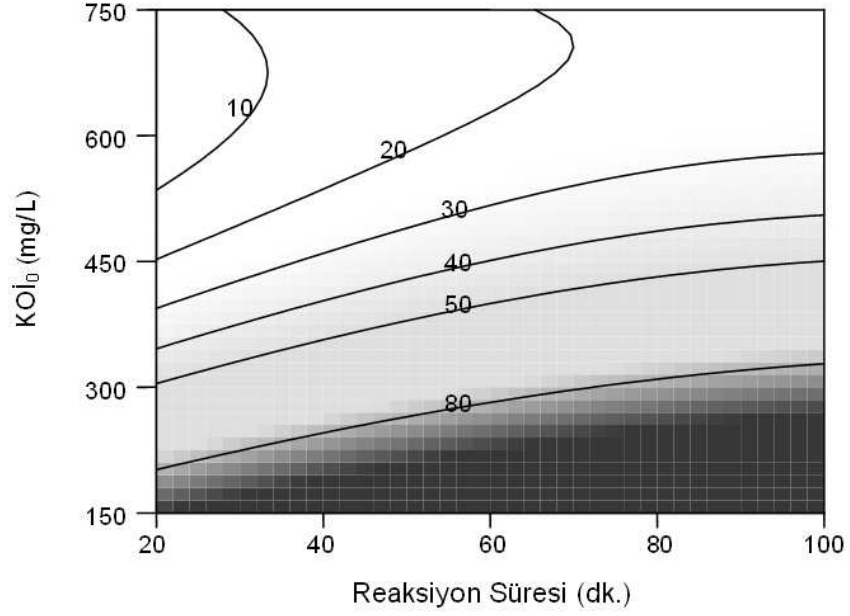
(b)

Şekil 4.35 : 450 mg/L sabit giriş KOİ değerinde, giriş H_2O_2 konsantrasyonu, ve reaksiyon süresinin TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

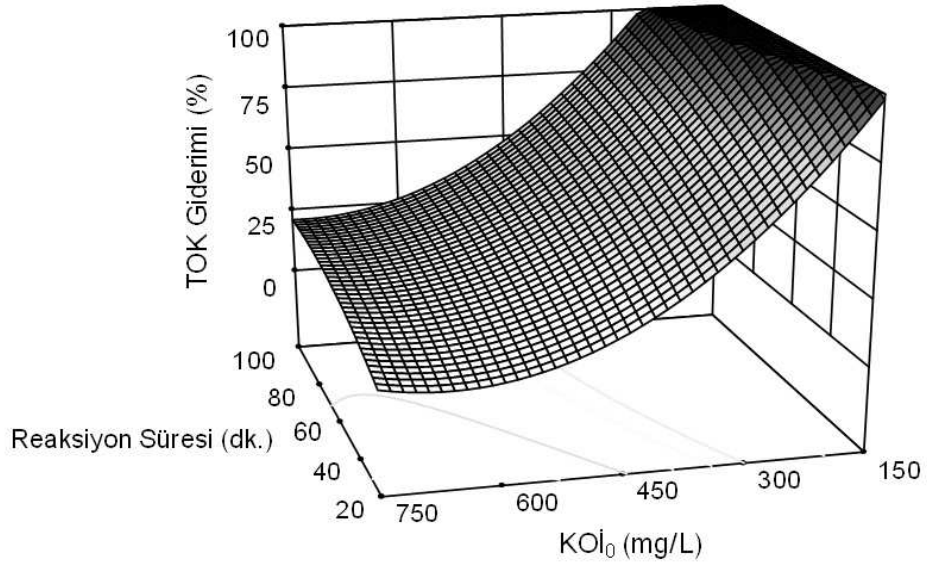
Reaksiyon süresi ve giriş KOİ konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi

Sabit giriş H_2O_2 konsantrasyonunda ($H_2O_2 = 15$ mM), reaksiyon süresi ve giriş KOİ miktarının TOK giderim verimine etkisi şekil 4.36'daki 2 (a) ve 3 (b) boyutlu grafiklerinde gösterilmiştir. Giriş KOİ miktarının azaltılması giderim verimini

olumlu yönde etkilemektedir. Reaksiyon süresinin ise, TOK giderim verimi üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Bununla birlikte yaklaşık 250 mg/L KOİ konsantrasyonuna kadar, uygun reaksiyon süresinin seçimiyle tam mineralizasyonu görmek mümkündür.



(a)

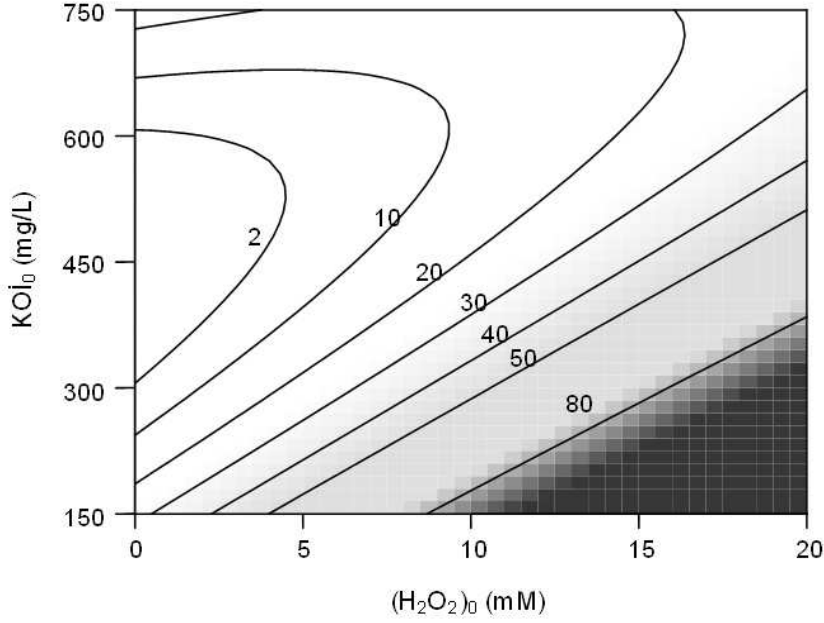


(b)

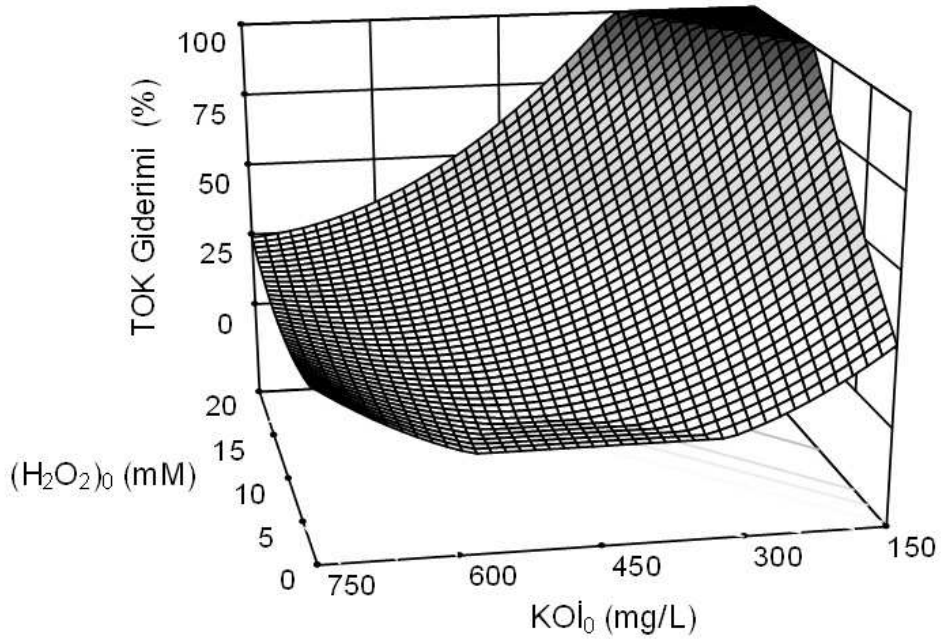
Şekil 4.36: 15 mM H_2O_2 giriş konsantrasyonunda, reaksiyon süresinin ve giriş KOİ konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

Giriş KOİ ve H₂O₂ konsantrasyonunun TOK giderimine etkisi

Şekil 4.37 (a) ve (b) grafiklerinde, TOK giderim verimi, giriş H₂O₂ ve KOİ konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak, sabit reaksiyon süresi ($t_r = 60$ dk.) için verilmiştir. Görüldüğü üzere, giriş H₂O₂ konsantrasyonunun artırılması reaksiyon verimini arttırmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.37 : 60 dk. sabit reaksiyon süresinde, giriş H₂O₂ konsantrasyonu, KOİ konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisini gösteren YYY'nin (a) 2 boyutlu (b) 3 boyutlu grafikleri.

4.4.2.3. Kısmen ileri oksidasyon için deneysel koşullarının belirlenmesi

H₂O₂ / UV-C prosesi kısmen oksidasyonun esas hedefi, bu türdeki atıksuların sadece fotokimyasal arıtmayla, başka hiçbir ek arıtmaya gerek kalmadan, alıcı ortam deşarj limitlerini (KOİ ≤ 200 mg/L) sağlayabilmesidir (SKKY, 2004).

Bilindiği gibi, tekstil atıksuyu hem doğal ortam hem de atıksu arıtma tesislerinde çoğunlukla yavaş ayrışan bir yapıdadır. Tekstil atıksularının içerdiği söz konusu bileşiklerin biyolojik arıtma ile tamamen giderilmesi mümkün değildir ve çoğunlukla problemlere yol açmaktadır (Ledakowicz ve diğ. 2001). Dolayısıyla, biyolojik arıtmanın düşünülmesi durumunda, öncesinde bir fotokimyasal arıtma yapılmasındaki amaç, yüzey aktif maddenin tamamen parçalanmasını sağlayarak, aktif çamur sistemine olası zararlı etkilerinin önlenmesi olacaktır.

Çalışmanın bu aşamasında, 450 mg/L giriş KOİ değerine sahip atıksuyun KOİ değerinin en az, deşarj limitlerini sağlayacak şekilde (% 60 KOİ giderimi) KOİ yükünün düşürülmesinin sağlanmasıdır. Bu amaçla, model programından sabit KOİ giriş konsantrasyonunda (KOİ₀ = 450 mg/L), giriş H₂O₂ ve bakiye H₂O₂ konsantrasyonları, TOK giderimi ve reaksiyon süresinin “aralıkta bir değer” ve KOİ giderimi “% 60” olacak şekilde en uygun deney koşullarını göstermesi istenmiştir. Öngörülen en uygun deney koşulları arasından seçilen koşullar Çizelge 4.9’da verilmiştir.

4.4.2.4. Model ve deneysel çıktıların karşılaştırılması

H₂O₂/UV-C prosesiyle kısmen oksidasyon için modelce en uygun deney koşullarının belirlenmesinden sonra, belirlenen koşullar için doğrulama deneyi yapılmış ve elde edilen deneysel sonuçlarla ve modelce öngörülen sonuçlar Çizelge 4.9’da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.9 : Programca öngörülen ve deneysel olarak belirlenen KOİ, TOK giderim verimleri ve bakiye H₂O₂ miktarlarının karşılaştırılması.

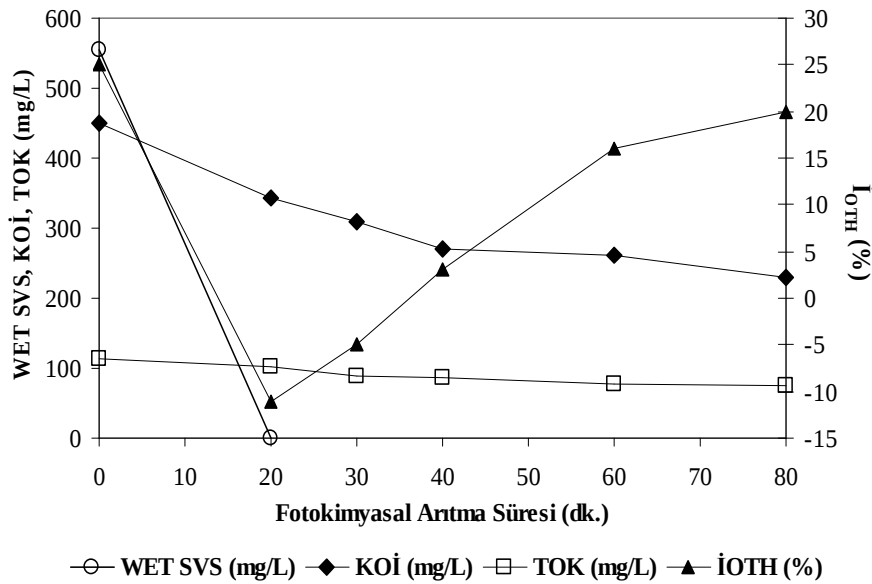
	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	Bakiye H ₂ O ₂ (mM)	t = 80. dk. için WET SVS Ölçümü (mg/L)
Modelce Öngörülen Sonuç	60	47	0.8	-
Deneysel Sonuç	54±5.4	34±3.4	1±0.05	<Ö.L*

*Ölçüm limiti altında değer

Çizelge 4.9'dan da açıkça görüldüğü gibi, modelce öngörülen sonuçlarla, deneysel olarak belirlenen sonuçlar uyumludur. Ayrıca, doğrulama deneyi esnasında HPLC cihazı ile, yüzey aktif madde ölçümleri de gerçekleştirilmiştir ve 80. dakikanın sonunda (20. dakikadan itibaren WET SVS tükenmiştir) alınan numunede WET SVS'nin H_2O_2 / UV-C prosesiyle tamamen parçalandığı görülmüştür.

4.5. H_2O_2 / UV-C Prosesiyle Kısmen Oksidasyonun Toksisiteye Etkisi

Çeşitli deneysel çalışmalarda fotokimyasal ön oksidasyonun biyolojik arıtmaya olumlu etkisi olduğundan bahsedilmektedir (Adams ve Kuzhikannil, 2000; Ledakowicz ve diğ., 2001). Bu olumlu etki, kısmen oksidasyonla organik kirleticilerin, daha kolay parçalanabilir yapılara dönüşmesindendir. Bununla birlikte, fotokimyasal oksidasyon sonrası oluşan ara ürünlerin ana maddeden daha az toksik olması şarttır. Bu sebepten ötürü, WET SVS'nin H_2O_2 /UV-C prosesiyle kısmen oksidasyonunda oluşacak ara ürünlerin, aktif çamur sistemlerine toksik etkisinin olup olmadığı saptanmak istenmiştir. Modelce belirlenen kısmen oksidasyon koşullarında (Deneysel koşullar: $KOI_0 = 450$ mg/L ve $(H_2O_2)_0 = 15$ mM; $pH_0 = 10.5$) 5 farklı sürede ($t_r = 20, 30, 40, 60, 80$ dk.) fotokimyasal arıtmaya tabi tutulan numunelerle, sonrasında Aktif Çamur İnhibisyon Testi (ISO 8192) (Deneysel koşullar: UAKM = 1500 mg/L; $t_r = 180$ dk.) yapılmıştır.



Şekil 4.38 : Farklı sürelerde fotokimyasal arıtmaya tabi tutulan numunelerin KOİ, TOK, WET SVS ve 15 dk. inkübasyon süresi için belirlenen I_{OTH} değerlerinin birlikte gösterimi.

Test sonrasında 15 dakikalık inkübasyon süresi ve hacimce %70'lik seyrelmiş numune için hesaplanan I_{OTH} değerleri, fotokimyasal ön deneylerle WET SVS, KOİ ve TOK değerlerindeki zamana karşı saptanan değişim değerleriyle beraber Şekil 4.38'de verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü üzere, arıtılmamış WET SVS'nin I_{OTH} değeri % 25 iken, 20 dakika fotokimyasal oksidasyona tabi tutulan numunenin I_{OTH} değeri negatiftir. Bu durum, 20 dakika fotokimyasal arıtıma tabi tutulan numunede WET SVS'nin tamamen ayrılmış olmasıyla açıklanabilir. Oysa, daha uzun fotokimyasal oksidasyona tabi tutulan numunelerin I_{OTH} değerleri zamana karşı artış göstermiştir. Öyle ki, 80 dakika sonunda I_{OTH} değeri ham WET SVS'nin I_{OTH} değerine yaklaşmıştır. Yani, zamanla aktif çamur organizmaları için daha toksik ara ürünlerin oluştuğu görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, lineer alkil etoksilat formunda bir noniyonik yüzey aktif maddenin (WET SVS) ileri oksidasyon proseslerinden H_2O_2 /UV-C prosesiyle tam ve ön oksidasyonu YYY kullanılarak modellenmiş ve proses için en uygun deneysel koşullar her iki durum için belirlenmiştir. Bununla birlikte, söz konusu yüzey aktif maddenin ham ve kısmen oksidasyona tabi tutulan numunelerinin akut toksisiteleri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıdaki gibidir:

- Seçilen model kirleticinin H_2O_2 /UV-C prosesiyle arıtımında, YYY'yle istatistiksel olarak anlamlı modeller (tam ve kısmen oksidasyon seçenekleri için) elde edilmiş, elde edilen deneysel sonuçlarla YYY'nin öngördüğü sonuçlar birbirleriyle oldukça uyumlu olmuştur.
- YYY'nce tam mineralizasyon için belirlenen optimum koşullar altında seçilen noniyonik yüzey aktif maddenin H_2O_2 /UV-C ileri oksidasyon prosesi ile tam oksidasyonu (mineralizasyonu) mümkündür.
- Yapılan çalışmalar sonucunda, 450 mg/L KOİ değerine sahip WET SVS içeren sentetik atıksuyun, H_2O_2 /UV-C prosesiyle ileri oksidasyonu için en uygun deneysel koşullar, tam ileri oksidasyonu için; $pH_0=10.5$; $(H_2O_2)_0=47$ mM; $t_r=86$ dk. ve kısmen ileri oksidasyonu için; $pH_0=10.5$; $(H_2O_2)_0=15$ mM; $t_r=80$ dk. olarak bulunmuştur.
- YYY'nce tam mineralizasyon için belirlenen optimum koşullarda (Deney koşulları: $pH_0=10.5$; KOİ₀=450 mg/L; $(H_2O_2)_0=47$ mM), Na_2CO_3 (37.7 mM) kullanılan deneyde, CO_3^{2-} anyonlarının $OH^\bullet$ radikallerini tutarak reaksiyon verimini ciddi ölçüde düşürdüğü görülmüştür. Na_2CO_3 kullanılmayan deneyde, tam mineralizasyon

gerçekleşmesine rağmen, Na_2CO_3 kullanılan deneyde 120. dakika sonunda bile KOİ değeri 261 mg/L (yaklaşık % 40 giderim), TOK değeri ise 98.3 mg/L (yaklaşık % 20 giderim) seviyesinde kalmıştır.

- Na_2CO_3 'ın proses verimini düşürmesinden ötürü, tekstil endüstrisinde Na_2CO_3 yerine, biraz daha maliyetli bir kimyasal olan NaOH kullanılması önerilebilir.
- Yapılan akut toksisite deneylerinde arıtılmamış WET SVS noniyonik yüzey aktif maddesinin EC_{30} değeri, 15 dakikalık inkübasyon süresi için 499.9 mg WET SVS/L bulunmuştur.
- Kısmen fotokimyasal oksidasyona tabi tutulmuş numunlerle yapılan toksisite deneylerinde ise, 20 dakika fotokimyasal arıtma tabi tutulan numunede hiç inhibisyon görülmemiştir. Bu durum, WET SVS'nin 20 dk. kısmen ileri oksidasyonla tamamen ayrılmış olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, 15 dakikalık inkübasyon süresi sonrasında 60 ve 80 dakika ön fotokimyasal arıtma tabi tutulan numunelerin aktif çamura inhibisyon etkisi (sırasıyla % 16 ve 20 inhibisyon) diğerlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu durum ise, oluşan ara ürünleri zamanla arttığının bir göstergesi kabul edilebilir. Elde edilen tüm toksisite ölçümlerinden genel olarak, tüm fotokimyasal arıtma süreleri için, 15 dakika sonundaki inhibisyon değerleri arıtılmamış WET SVS'ye göre azaldığı sonucuna varılabilir.
- Yapılan çalışmalar sonucunda, 2 arıtma alternatifi önerilebilir: Bunlardan biri $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesiyle tek başına fotokimyasal arıtmadır. Tek başına fotokimyasal arıtmayla, tam mineralizasyonun yanı sıra, sadece alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayacak ölçüde arıtma yapılması da mümkündür. Tek başına fotokimyasal arıtma, ayrıca biyolojik arıtma için yer sorunu olduğu durumlarda veya biyolojik arıtma açısından uygunsuz hava koşullarının varlığında da bir alternatif olarak düşünülebilir. Bir öneri ise, entegre $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ (kısmen fotokimyasal ileri oksidasyon) ve aktif çamur sistemiyle biyolojik arıtma şeklindedir.

KAYNAKLAR

- AbdAllah, A. M. A., Srorr, T.**, 1998: Biodegradation of anionic surfactants in the presence of organic contaminants, *Water Res.*, **32**, 944-947.
- Abdoulhassan, M. A., Souabi, S., Yaacoubi, A., Baudu, M.**, 2006: Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **3(4)**, 327-332.
- Adak A., Bandyopadhyay M., Pal, A.**, 2005: Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study, *Colloid and Surfaces*, **254**, 165-171.
- Adams, C. D., Kuzhikannil, J. J.**, 2000: Effects of UV/H₂O₂ peroxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants, *Wat. Res.*, **34(2)**, 668-672.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., Mehranian, M.**, 2005: Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, *J. Hazard. Mater.*, **B123**, 187-195.
- Aleboyeh, A., Aleboyeh, H., Moussa, Y.**, 2003: "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange, *Dyes Pigments*, **57**, 67-75.
- Aleboyeh, A., Daneshvar, N., Kasiri, M.B.**, 2007: Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 827-832.
- Alim, M. A., Lee, J. H., Akoh, C. C., Choi, M. S., Jeon, M. S., Shin, J. A., Lee, K.T.**, 2008: Enzymatic transesterification of fractionated rice bran oil with conjugated linoleic acid: Optimization by response surface methodology, *LWT-Food Science and Technology*, **41**, 764-770.
- Alnaizy, R., Akgerman, A.**, 2000: Advanced oxidation of phenolic compounds, *Advances in Environmental Research*, **4**, 233-244.
- Alvares, A. B. C., Diaper, C., Parsons, S. A.**, 2001: "Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters - A Review", *Environ. Technol.*, **22(4)**, 409-427.
- Alaton I. A., Balcioglu, I. A.**, 2001: Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, 247-254.

- Amat, A. M., Arques, A., Miranda, M. A., Segui, S.,** 2004: Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant, *Solar Energy*, **77**, 559–566.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Radovnikovic, A.,** 2003: Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation, *J. Haz. Mats.*, **103**, 233-246.
- APHA,** 1998: WEF., AWWA Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association: Washington, DC.
- Arslan-Alaton, I., Erdinç E.,** 2006: Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry, *Water Research*, **40**, 3409-3418.
- Arslan-Alaton, I., Çokgör, E. U., Koban, B.,** 2007: Integrated photochemical and biological treatment of a commercial textile surfactant: Process optimization, process kinetics and COD fractionation, *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 453–458.
- Arslan-Alaton, I., Teksoy, S.,** 2007: Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes and Pigments*, **73**, 31-39.
- Arslan-Alaton, I., Türeli, G., Olmez-Hanci, T.,** 2009: Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **202**, 142–153.
- Atıcı, O. G.,** 2006: Yüzey aktif maddeler, İTÜ Matbaası, İstanbul.
- Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K.,** 2004: Comparision of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, **55**, 35-43.
- Barbeni, M., Minero, C., Pelezzitti, E., Borgarello, E. and Serpone, N.,** 1987: Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent, *Chemosphere*, **16**, 2225-2237.
- Baycan, N., Akten, D.,** 2007. Güneş ışığı/Fe³⁺/TiO₂ prosesi ile sentetik atıksularda renk ve organik madde giderimi, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi-Yaşam Çevre Teknoloji, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, İzmir, 24-27 Ekim.
- Baxendale, J. H., Wilson, J. A.,** 1957: Photolysis of hydrogen peroxide at light intensities, *Trans. Farady Soc.*, **53**, 344-356.
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Shokri, M.,** 2004: Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere*, **55**, 129-134.
- Beltran, F.J., Ovejero, G., Rivas, J.,** 1996: Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 883–890.

- Benitez, F.J., Real, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I., Garcia, C.,** 2005: Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H₂O₂ treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Journal of Hazardous Materials*, **B126**, 31–39.
- Bolton, J. R. and Cater, S. R.,** 1994. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water. An introduction in Surface and Aquatic Environmental Photochemistry, Ch. **33**, pp. 467-490, G. Hetz, R. Zepp and D.Crosby, Eds., CRC Pres, Boca Raton, FL.
- Bolton, J.R. and Cater, S.R.,** 1997: Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in the contaminated water, *Water Res.*, **31**, (4), 787-798.
- Broze, G.,** 1999: Handbook of Detergents, Marcel Dekker Inc., New York Basel, Hong Kong.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman W. P., Ross, A. B.,** 1988: Critical view of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.
- Caliman, A. F., Cojocar, C., Antoniadis, A., and Poullos, I.,** 2007: Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO₂ suspensions, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 265-273.
- Cho, I. H. and Zoh K. D.,** 2007: Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design, *Dyes and Pigments*, **75**, 533-543.
- Cisneros, R.L., Espinoza, A.G., Litter, M.I.,** 2002, Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere*, **48**, 393-399.
- Çatalkaya, E. Ç., Bali, U., Şengül F.,** 2004. Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu, *SKKD*, **14**, 3, 31-41.
- Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M. A.,** 2004: Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR 27), *Chemosphere*, **56**, 895-900.
- De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S., Legube, B.,** 1999: Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/ H₂O₂, *Chemosphere*, **39(15)**, 2693-2706.
- DeWolf, W., Feijtel, T.,** 1998: Terrestrial risk assessment for linear alkylbenzene sulphonate (LAS) in sludge amended soils, *Chemosphere*, **36**, 1319-1343.
- Di Corcia, A.,** 1998: Characterization of surfactants and their biointermediates by liquid chromatography-mass spectrometry, *J.Chromatography*, **A 794**, 165-185.

- Emilio, C. A., Jardim, W. F., Litter, M. I. and Mansilla, H. D.,** 2002: EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology-comparison with solar photo-Fenton treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 121–127.
- Enç, V.,** 2003. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama ile Toksikite Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdinç, E.,** 2006. Tekstil Endüstrilerinde Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin H₂O₂/UV-C Oksidasyonu ve Biyolojik Olarak Arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Esplugas S., Yue P. L., Pervez M. I.,** 1994: “Degradation of 4-chlorophenol by Photolytic Oxidation”, *Wat. Res.*, **28-6**, 1323-1328.
- EURATEX, E.-D.,** 2000. Textile Industry BREF Document (Ch. 2-6).
- Fenton, H. J. H.,** 1894: Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of Chemical Society*, **65**, 899.
- Fox, K. K.; Chapman, L., Solbe, J., Brennand, V.,** 1997: Effect of environmentally relevant concentrations of surfactants on the desorption or biodegradation of model contaminants in soil, *Tenside Surfactant Deterg.*, **34**, 436-441.
- Gaca, J., Kowalska, M., Mroz, M.,** 2005: The effect of chloride ions on alkylbenzenesulfonate degradation in the Fenton reagent, *Polish Journal Of Environmental Studies*, **14(1)**, 23-27.
- Galindo, C., Kalt, A.,** 1998: UV/H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: A kinetic study, *Dyes and Pigments*, **40**, 27-35.
- Garcia, M. P., Garcia, L. I. R., Alonso, J. M. Q., Marquez, D. S.,** 1996: Influence of LAS (linear alkylbenzene sulphonates) on biodegradation kinetics, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **10**, 75-82.
- Genç, N.,** 2007. Solunum parametrelerinin organik atık arıtımında kullanım amaçları, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **6-11**, 1-16.
- Gerald E., Speitel Jr., Wanielista M.M., Symons, J.M., Davis J.M.,** 1999. Advanced Oxidation and Biodegradation Processes for the Destruction of TOC and DBP Precursors, American Water Works Association, USA.
- Giger, W., and Ahel, M.,** 1991. Behaviour of Nonylphenol Polyethoxylates and their Metabolites in Mechanical-Biological Sewage Treatment: In Proceedings of Seminar on Nonylphenolethoxylates (NPE) and Nonylphenol (NP), 87-104, Ingvar Bingman, Swedish Environmental Protection Agency.
- Glaze, W. H., Lay, L.,** 1989. *Proceedings of the 9th International Ozone Association*, pp 688-708, International Ozone Assoc., New York.
- Glaze, W.H., Kang, J., Lay, Y.,** 1995: Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2314–2323.

- Gode P., Guhl W., Steber, J.**, 1987: Environmental compatability of fatty acid, alpha-sulfomethyl esters, *Fat. Sci. Technol.*, **89**, 548-552.
- Göknıl H., Toröz İ.**, 1984. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kontrol ve Kısıtlama Esasları, *T.C. Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı*.
- Gutierrez, M., Etxebarria, J., de las Fuentes, L.**, 2002: Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox (R) and activated sludge oxygen uptake inhibition, *Water Research*, **36(4)**, 919-924.
- Gümüşdere, H.T.**, 2007. Zararlı Organik Bileşiklerin Bozundurulmasında Ses Ötesi Dalgaların (Ultrasound) Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N.**, 2008. Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Prosesi, *Pamukkale Üni. Müh. Fak., Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14(3)**, 229-236.
- Hatchard, C. G. and Parker, C. A.**, 1956. A new sensitive chemical actinometer, *II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer*, 518-536, *Proc. R. Soc., London*, A235.
- Huang, C., Dong, C., Tang, Z.**, 1993: Advanced Chemical Oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Mgmt.*, **13**, 361-377.
- Huber, L.H.**, 1987: Ecological behaviour of cationic surfactants from fabric softeners in the aquatic environment, *J. Am.Oil Chem. Soc.*, **61**, 377-382.
- Hwang, S., Bouwer, E., Larson, S.L.**, 2003: Decolorization of alkaline TNT hydrolysis effluents using UV/H₂O₂, *Haz. Mat.*, **108**, 61-67.
- Ikehata, K., El-Din, M.**, 2004: Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science and Engineering*, **26**, 327-343.
- IPPC**, 1996. Council Directive 96/61/EC of September 9th 1996 concerning the Integrated Pollution Prevention Control (IPPC) in the Textile Industry, *Official Journal* 257, 10/10/1996P, 0026-0040, Brussels.
- IPPC**, 2003. Guidance for the Textile Sector, S6.05/2,12/07/02, Bristol.
- ISO 6060**, 1989. Water quality-determination of the chemical oxygen demand, ISO 6060/TC 147: 2nd ed., Geneva.
- ISO 8192**, 2007. Water quality -- Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge, ISO copyright Office Case postale 56 CH-1211 Geneva 20.
- Janicke, W., Hilge, G.**, 1979: Biologisches Abbauverhalten von Anion/Kationtenside-komplexen unter den aeroben und anaeroben Bedingungen der Abwasser-bzw Schlammbehandlung, *Tenside Surfactant Deterg.*, **16**, 117-122.
- Jeong, J., Yoon, J.**, 2005: pH Effect On OH radical production in Photo/Ferrioxalate system, *Wat. Res.*, **39**, 2893-2900.

- Jianfeng, F., Yaqian, Z., Quili W.,** 2007: Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 499-505.
- Juang, L. C., Tseng, D. H., Lee, J.F.,** 1998: Photolytic mechanism of monochlorobenzene in an aqueous UV/H₂O₂ system, *Chemosphere*, **36(6)**, 1187–1199.
- Kitis, M., Adams, C. D., Daigger, G. T.,** 1998: The Effects Of Fenton's Reagent Pretreatment On The Biodegradability Of Nonionic Surfactants, *Wat. Res.*, **33(11)**, 2561-2568.
- Koban, B.,** 2006. Tekstil endüstrilerinde kullanılan yüzey aktif maddelerin H₂O₂/UV-C prosesi ile kimyasal ve biyolojik arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Körbahti, B. K.,** 2007: Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 277-286.
- Körbahti, B. K., Rauf, M. A.,** 2008: Application of response surface analysis to the photolytic degradation of Basic Red 2 dye, *Chemical Engineering Journal*, **138**, 166–171.
- Körbahti, B. K., Rauf, M. A.,** 2009: Determination of optimum operating conditions of carmine decoloration by UV/H₂O₂ using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 281-286.
- Kneabel D. B., Federle, T. W., Vestal, J. R.,** 1990: Mineralisation of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) and linear alcohol ethoxylate (LAE) in 11 contrasting soils, *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 981-988.
- Kravetz, L., Salantiro, J. P., Dorn, P. B, Guin, K. F.,** 1991: Influence of hydrofobe type and extent of branching on environmental response factors of non-ionic surfactants, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 610.
- Krueger, C. J., Radakovih, K. M., Sawyer, T. E., Barber, L. B., Smith, R. L., Field, J. A.,** 1998: Fate and transport of a linear alkylbenzenesulfonate in a sewage-contaminated aquifer: A comparison of natural-gradient pulsed tracer tests, *Environ. Sci.Technol.*, **32**, 3954-3961.
- Kupfer, W.,** 1982: Spürenanalytik von kationischen Tensiden unter den speziellen Bedingungen im Wasser und Abwasser, *Tenside Surfactant Deterg.*, **19**, 158-161.
- Kurbus, T., Slokar, Y. M., Le Marechal, A. M.,Voncina, D. B.,** 2003: The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile waste water, *Dyes and Pigments*, **58**, 171–178.
- Lara-Martin, P. A., Gomez-Parra, A., Köchling, T., Sanz, J. L., Amils, R., Gonzales-Mazo, E.,** 2007: Anaerobic Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonates in Coastal Marine Sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3573-3579.

- Ledacowicz, S., Solecka, M., Zylla, R.,** 2001: Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *Journal of Biotechnology*, **89**, 175–184.
- Legrini, O., Olivers, E. And Braun, A. M.,** 1993: Photochemical processes for water treatment, *Chem. Res.*, **93**, 671-698.
- Leifer., A.,** 1988. The kinetics of Environmental Photo chemistry, Theory and Practise, ACS Proffessional Reference Book, pp. 304, York, PA.
- Lewis M. A.,** 1991: Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. *Water Res.*, **25**, 101– 13.
- Liu, H. L., Chiou, Y. R.,** 2005: Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, **112**, 173-179.
- Liwarska-Bizokojc, E., Miksch, Korneliusz, Malachowska-Jutsz, A., Kalka J.,** 2005: Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants, *Chemosphere*, **58**, 1249-1253.
- Malkoç, R., Karagözoğlu, B., Özyonar, F.,** 2008. Sulu Çözeltilerden Reaktif Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Giderimi, *11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İTÜ, İstanbul, 11-13 Haziran, s. 117-124.
- Mangas, E., Vaquero, M. T., Comellas, L. and Broto-Puig, F.,** 1998: Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and plicyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge amended soils, *Chemosphere*, **36**, 61-73.
- Martins, A. F., Frank, C. S., Wilde, M. L.,** 2007, Treatment of a Trifluraline Effluent by Means of Oxidation-Coagulation with Fe(VI) and Combined Fenton Processes, *Clean*, **35(1)**, 88-99.
- Mason, R. L., Gunst, R. F., Hess, J. J.,** Statistical Design and Analysis of Experiments with Applications to Engineering and Science, John Wiley and Sons Inc. (An International Thomason Publishing, Europe, London, 1V7AA, Hoboken, NJ, 2003.
- Masten S. J., Davies S. H. R.,** 1994: “The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters”, *Env.Sci.Technol.*, **28**, 180A-185A.
- Mazellier, P., Rachel, A., Mambob, V.,** 2004: Kinetics of benzenesulfonates elimination by UV and UV/H₂O₂, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **163**, 389-393.
- Mieure, J. P., Waters, J., Holt, M. S., Matthijs, E.,** 1990: Terrestrial safety assessment of linear alkylbenzene sulphonate, *Chemosphere*, **21**, 251-262.
- Mihara, Y., Hagioita, K., Furusawa, N., Kondo, T., Ogasawara, T., Yokota, K.,** 1992: Method for estimating the toxicity of chemicals to activated-sludge .3. effects of commercial detergents on oxygen-uptake rate, *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Helath*, **38(6)**, 523-528.

- Montgomery, D. C.**, 1996. Design and Analysis of Experiments, 4th ed., John Wiley & Sons, USA.
- Myers, R. H., Montgomery, D.C.**, 2002. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments, 2nd ed., John Wiley & Sons, USA.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M.**, 2004: Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV/H₂O₂ process, *Dyes and Pigments*, **62**, 269-275.
- Nalecz-Jawecki, G., Grabinska-Sota, E., Narkiewicz, P.**, 2003: The toxicity of cationic surfactants in four bioassays, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **54**, 87-91.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P., Bonnel, C.**, 1990: Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Wat. Res.*, **24**, 157-168.
- Nunez, L., Garcia-Hortal, J.A., and Torrades, F.**, 2007. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments*, **75**, 647-652.
- Nogueira, R. F. P., Silva, M. R. A., Trovo, A. G.**, 2005: Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds, *Solar Energy*, **79**, 384–392.
- Official Methods of Analysis**, 1980. Association of Official Anal. Chemist., pp. 376-384, Washington D.C.
- Okitsu, K., Kawasaki, K., Nanzai, B., Takenaka, N. and Bandow, H.**, 2008: Effect of carbon tetrachloride on sonochemical decomposition of methyl orange in water, *Chemosphere*, **71**, 36-42.
- Olmez, T.**, 2009: The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1371-1378.
- Oppenländer, T.**, 2003. Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts, pp.130, Wiley-Vch, Germany.
- Önder, E., Koparal, A. S., Ögütveren, Ü. B.**, 2007: An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation, *Separation and Purification Technology*, **52**, 527–532.
- Papadopoulos A., Savvides, C., Loizidis, M., Haralambous, K. J., Loizidou, M.**, 1998: An assessment of the quality and treatment of detergent wastewater, *Water Science and Technology*, **36**, 2-3, 377-381.
- Papic, S., Koprivanac, N., Vujevic, D.**, 2006: Mineralization of surfactant in water by Fenton and UV/Fenton process, *Tekstil*, **55(12)**, 599-605.
- Park, J., Shore, J.**, 1984: Water for the Dyehouse: Supply, Consumption, Recovery and Disposal, *JSDC*, **100**, 383-399.
- Parsons, S.**, 2004. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing.

- Pignatello, J.J.**, 1992: Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, **26**, 944-951.
- Pisa Tekstil**, 2008. Kişisel Görüşme.
- Poole., A. J.**, 2004: Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation, *Water Research*, **38**, 3458–3464.
- Porter, A., Hayden, N.**, 2001: Processes Affecting the Fate of Nonylphenol During Wastewater Treatment: *In Proceedings of 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water*, The National Groundwater Association, Minneapolis, MN., October 9-11, 2001.
- Porter, A. J., Hayden, N. J.**, 2004. Nonylphenol in the environment: A critical review, University of Vermont Dept. Of Civil and Environmental Engineering, Burlington VT 05405.
- Prousek, J.**, 1996: Advanced oxidation processes for water treatment: Photochemical processes, *Chem. Listy*, **90**, 307-315.
- Qiao, R-P., Li, N., Qi, X-H., Wang, Q-S., Zhuang, Y-Y.**, 2005: Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Toxicon*, **45**, 745–752
- Rodriguez M., Sarria, V., Esplugas., S., Pulgarin, C.**, 2002: Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 129-135.
- Rozzi, A., Ficara, E., Cellamare, C. M., and Bortone, G.**, 1998. “Characterization of Textile and Other Industrial Wastewaters by Respirometric and Titration Biosensors”, *Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries*, 75-82, Istanbul.
- Rudel, R.A., Melly, S.J., Geno, P.W., Sun, G. and Brody, J.G.**, 1998: Identification of Alkylphenols and Other Estrogenic Phenolic Compounds in Wastewater, Septage, and Groundwater on Cape Cod, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 861-869.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S.R.**, 1996. The use of iron in advanced oxidation processes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **1**, 18-26.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S. R.**, 1997: Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Resources*, **31**, 787-798.
- Salager, J. L.**, 2002. Surfactants types and uses booklet, Universidad De Los Andes, Mérida- Venezuela.
- Sanz, J., Lombrana, J. I., de Luis, A. M., Varona, F.**, 2003: UV/H₂O₂ chemical oxidation for high loaded effluents: A degradation kinetic study of LAS surfactant wastewaters, *Environmental Technology*, **24 (7)**, 903-911.

- Schönberger, H., Schäfer T.**, 2003. Best Available Techniques in Textile Industry, *Research Report 200 94 329 UBA-FB 000325/e*, Berlin.
- Schöberl, P., Bock, K.J., Huber, L.**, 1988: Ökologisch relevante Daten von Tensiden in Wasch- und Reinigungs-mitteln, *Tenside Surfactant Deterg.*, **25**, 86-98.
- Scott, M. J., Jones, M. N.**, 2000: The Biodegradation of Surfactants in the Environment, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1508**, 235 - 251.
- Secula, M. S., Suditu, G. D., Poullos, I., Cojocaru, C. and Cretescu, I.**, 2008: Response surface optimization of the photocatalytic decolorization of a simulated dyestuff effluent, *Chemical Engineering Journal*, **141**, 18-26.
- Shu, H-Y., Chang, M. C., Fan, H. J.**, 2004: Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/ H₂O₂ process and optimization of operating parameters, *J. Haz. Mat.*, **B113**, 201-208.
- Sibila, M. A., Garrido, J. A., Quiroga, J. M.**, 2008: Ecotoxicity and biodegradability of an alkyl ethoxysulphate surfactant in coastal waters, *Science of the Total Environment*, **394**, 265-274.
- Singh, R.P., Gupta, N., Singh, S., Singh, A., Suman, R., Annie, K.**, 2002: Toxicity of Ionic and Nonionic Surfactants to Six Macrobes Found in Agra, India, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **69**, 265–270.
- SKKY**, 2004. *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, Resmi Gazete, **25687**, 31 Aralık Cuma 2004.
- Sostar-Turk, S., Petrini, I., Simoni, M.**, 2005: Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration, *Resources, Conservation and Recycling*, **44**, 185–196.
- Sözen, S.**, 1991. Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü, İTÜ, *Su Kalitesi Kontrolü Dergisi*, **1(3)**, 133-144, İstanbul.
- Steber, J., Weirich P.**, 1989: The environmental fate of fatty acid K-sulphomethyl esters: Biodegradation studies with a ¹⁴C-labelled model surfactant, *Tenside Surfactant Deterg.*, **2**, 406-411.
- Steber, J., Berger, H.**, 1995. The biodegradability of anionic surfactants, in: D.R. Karsa, M.R. Porter (Eds.), *Biodegradability of Surfactants*, Blackie Academic and Professional, pp. 134-182.
- Steber, J., Gode, P., Guhl, W.**, 1988: Fatty alcohol sulfates, *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, **64**, 44-50.
- Sudarjanto, G., Keller-Lehmann, B. and Keller, J.**, 2006: Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **138**, 160-168.
- Şam, E. D., Ürgen M., Tepehan, F. Z.**, 2007. TiO₂ fotokatalistleri, *İTÜ Dergisi/d mühendislik*, **6 (5-6)**, 81-92.
- Topping, B. W., J. Waters, J.**, 1982: The monitoring of cationic surfactants in sewage treatment plants, *Tenside Surfactant Deterg.*, **19**, 164-169.

- Tünay, O., Kabdasli, I., Orhon D., Eremektar, G.,** 1996: Colour removal form textile wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, **34(11)**, 9-16.
- Tünay, O.,** 1988. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan yöntem ve yaklaşımlar, *Tekstil ve Teknik*, **40**, 98-101, Mayıs.
- Tünay, O.,** 1996. Çevre mühendisliğinde kimyasal prosesler, İTÜ, İstanbul.
- Tukhanen, T.,** 2004. UV/H₂O₂ processes in advanced oxidation processes for water and wastewater Treatment, ed. Simon Parson, IWA Publishing, London.
- Url-1** <<http://www.kumasci.com/formlar/TerimGoster.aspx?Terimid=2084>>, alındığı tarih 10.05.2008.
- Url-2** <www.p2pays.org/ref/04/03105.pdf>, alındığı tarih 04.05.2008.
- Url-3** <<http://www33.websamba.com/surfactan/amfo.html>>, alındığı tarih 01.03.2008.
- Url-4** <<http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/Fotokimya>>, alındığı tarih 11.05.2009.
- Url-5** <http://en.wikipedia.org/wiki/Response_surface_methodology>, alındığı tarih 20.03.2009.
- Url-6** <<http://www.deu.edu.tr/userweb/kemal.sehirli/dosyalar/regresyon1-2.pdf>>, alındığı tarih 20.03.2009.
- Url-7** <http://www.istatistikanaliz.com/varyans_analizi.asp>, alındığı tarih 21.05.2009.
- Url-8** <web.sakarya.edu.tr/~adurmus/en%20son.doc>, alındığı tarih 21.05.2009.
- Url-9** <<http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/ld50.html>> alındığı tarih 02.04.2009.
- Utsunomiya, A., Mori, Y., Hasegawa, K.,** 1998: Adsorption of linear alkylbenzenesulfonates and their complexes with cationic surfactants on river sediment, and their biodegradation in river water, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **44**, 264-276.
- Utsunomiya, T. Watanuki, K. Matsushita, I. Tomita,** 1997: Toxic effects of linear alkylbenzene sulfonate, quaternary alkylammonium chloride and their complexes on *Dunaliella sp.* and *Chlorella pyrenoidosa*, *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**, 1247-1254.
- Van de Plassche, E., de Bruijn, J., Feijtel, T.,** 1997: Risk assessment of four major surfactant groups in the Netherlands – Application of monitoring data, *Tenside Surfactant Deterg.*, **34**, 242-249.
- Walling, C. H.,** 1975. Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research* **8**, 125-131.
- Wang, Y., Hong, C-S.,** 1999: Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions, *Wat. Res.*, **33**, 2031-2036.

- Wang, J.-P., Chen, Y.-Z., Ge, X.-W., Yu, H.-Q.,** 2007: Optimization of coagulationflocculation process for a paper-recyclingwastewater treatment using response surface methodology, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **302**, 204–210.
- Xu, B., Gao, N-Y., Sun, X-F., Xia S-J., Rui, M.,Simonnot, M-O., Causserand, C., Zhao, J-F.,** 2007: Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂, *Journal of Hazardous Materials*, **B139**, 132–139.
- Xu, B., Gao, N-Y., Cheng, H., Xia, S-J., Rui, M., Zhao, D-D.,** 2009: Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 954–959.
- Ying, G-G.,** 2006: Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment, *Environment International*, **32**, 417-431.
- Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Qu, J., Yang, M.,** 2009: Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂, *Wat. Research*, **43**, 1766-1774

EKLER

EK A.1**Çizelge A.1 :** Arıtılmamış (Ham) WET SVS için zamana karşı % inhibisyon değerlerinin belirlenmesi.

Zaman (dk.)	İnhibisyon (%)					
	KOİ (mg/L)					
	150	300	450	600	750	900
15	24	24	25	31	33	32
30	9	9	13	10	15	11
60	-8	-4	0	-5	-12	-30
90	-10	-19	-13	-10	-7	-18
120	-31	-36	-36	-42	-42	-32
150	-17	-20	-21	-18	-19	-18
180	-15	-10	-25	-29	-34	-21

Çizelge A.2 : H₂O₂ / UV-C prosesiyle tam oksidasyon için model terimlerin ANOVA değerleri.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareli Ortalama	F-Değeri	P>F
KOİ Giderimi (%)					
X ₁	2450.25	1	2450.25	80.53	0.0001
X ₂	342.25	1	342.25	11.25	0.0153
X ₃	625.00	1	625.00	20.54	0.0040
X ₁ X ₂	12.50	1	12.50	0.41	0.5452
X ₁ X ₃	18.00	1	18.00	0.59	0.4710
X ₂ X ₃	98.00	1	98.00	3.22	0.1229
(X ₁) ²	210.25	1	210.25	6.91	0.0391
(X ₂) ²	420.25	1	420.25	13.81	0.0099
(X ₃) ²	56.25	1	56.25	1.85	0.2228
TOK Giderimi (%)					
X ₁	5365.56	1	5365.56	62.20	0.0002
X ₂	689.06	1	689.06	7.99	0.0301
X ₃	1139.06	1	1139.06	13.20	0.0109
X ₁ X ₂	6.13	1	6.13	0.071	0.7988
X ₁ X ₃	78.13	1	78.13	0.91	0.3780
X ₂ X ₃	136.13	1	136.13	1.58	0.2557
(X ₁) ²	576.00	1	576.00	6.68	0.0415
(X ₂) ²	841.00	1	841.00	9.75	0.0205
(X ₃) ²	110.25	1	110.25	1.28	0.3014

Çizelge A.2 : H₂O₂/UV-C prosesiyle tam oksidasyon için model terimlerin ANOVA değerleri (devamı).

Bakiye H ₂ O ₂ (mM)					
X ₁	2516.78	1	2516.78	267.09	< 0.0001
X ₂	1014.90	1	1014.90	107.71	< 0.0001
X ₃	98.36	1	98.36	10.44	0.0179
X ₁ X ₂	373.60	1	373.60	39.65	0.0007
X ₁ X ₃	3.612x10 ⁻³	1	3.612x10 ⁻³	3.834x10 ⁻⁴	0.9850
X ₂ X ₃	4.02	1	4.02	0.43	0.5379
(X ₁) ²	95.06	1	95.06	10.09	0.0192
(X ₂) ²	36.78	1	36.78	3.90	0.0956
(X ₃) ²	21.44	1	21.44	2.27	0.1822

Çizelge A.3 : H₂O₂ / UV-C prosesiyle kısmen oksidasyon için model terimlerin ANOVA değerleri.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareli Ortalama	F-Değeri	P>F
KOİ Giderimi (%)					
X ₁	189.06	1	189.06	2.22	0.1871
X ₂	4590.06	1	4590.06	53.80	0.0003
X ₃	3277.56	1	3277.56	38.42	0.0008
X ₁ X ₂	28.13	1	28.13	0.33	0.5867
X ₁ X ₃	3.13	1	3.13	0.037	0.8545
X ₂ X ₃	325.13	1	325.13	3.81	0.0988
(X ₁) ²	1.00	1	1.00	0.012	0.9173
(X ₂) ²	20.25	1	20.25	0.24	0.6434
(X ₃) ²	650.25	1	650.25	7.62	0.0328
TOK Giderimi (%)					
X ₁	333.06	1	333.06	3.27	0.1204
X ₂	4795.56	1	4795.56	47.15	0.0005
X ₃	5148.06	1	5148.06	50.61	0.0004
X ₁ X ₂	66.13	1	66.13	0.65	0.4509
X ₁ X ₃	28.13	1	28.13	0.28	0.6179
X ₂ X ₃	595.13	1	595.13	5.85	0.0519
(X ₁) ²	25.00	1	25.00	0.25	0.6377
(X ₂) ²	56.25	1	56.25	0.55	0.4852
(X ₃) ²	1024.00	1	1024.00	10.07	0.0192

Çizelge A.3 : H₂O₂ / UV-C prosesiyle kısmen oksidasyon için model terimlerin ANOVA değerleri (devamı).

Bakiye H ₂ O ₂ (mM)					
X ₁	14.06	1	14.06	242.70	< 0.0001
X ₂	6.89	1	6.89	118.92	< 0.0001
X ₃	0.77	1	0.77	13.21	0.0109
X ₁ X ₂	1.53	1	1.53	26.43	0.0021
X ₁ X ₃	0.13	1	0.13	2.16	0.1923
X ₂ X ₃	0.50	1	0.50	8.63	0.0260
(X ₁) ²	0.56	1	0.56	9.71	0.0207
(X ₂) ²	0.14	1	0.14	2.43	0.1703
(X ₃) ²	0.25	1	0.25	4.31	0.0831

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Aslı AKIN
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 20.08.1984
Adres: Beşiktaş/İstanbul
Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi