

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN
YÜZEY AKTİF MADDELERİN H₂O₂/UV-C PROSESİ İLE
KİMYASAL VE BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Barış KOBAN
(501031702)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Eylül 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Ekim 2006**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR
İkinci Danışman : Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Miray BEKBÖLET (B.Ü.)
Prof. Dr. Fatoş GERMİRLİ BABUNA (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Işıl BALCIOĞLU (B.Ü.)**

EKİM 2006

ÖNSÖZ

Öncelikle bu çalışmamı aileme adamak isterim, annem Perihan Koban ve babam Ahmet Koban. Onlar yıllardan beri akademik eğitimimde beni her zaman desteklediler. Anlayışları ve sabırları için çok teşekkür ederim.

Ayrıca, yürütücü olarak bu çalışmamda bana yardımcı olan Doç.Dr. Emine Ubay ÇOKGÖR'e ve Doç.Dr İdil Arslan ALATON'a en derin teşekkürlerimi iletmek isterim. En olumsuz zamanda bana yardımcı olan ve yol gösteren ve öğrencileriyle iletişimlerinde her zaman örnek teşkil ettiğine inandığım hocalarımla gurur duymaktayım.

Bu çalışmamda bana destek olan Oya KAYAALP'e kariyerim boyunca beni anlayıp yardımcı olduğu için ve Gülsan SARAÇOĞLU'na da yüksek lisans hayatımda yanımda olduğu ve bana her konuda yardımcı olduğu için çok teşekkür ederim.

Ayrıca, laboratuvardaki tüm çalışan ve stajer arkadaşlarıma da yardımlarından dolayı teşekkürlerimi bir borç bilirim.

EKİM, 2006

BARIŞ KOBAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı	1
1.2 Çalışmanın Kapsamı	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1 Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Profili, Karakterizasyonu ve Temel Sorunlar	4
2.2 Tekstilde Uygulanan İşlemlerden Biri Olan Liflerin Üretilmesinde Ön Terbiye	8
2.3 Pamuk ve Selüloz Liflerinin Ön Terbiyesi ve Temel Üretim İşlemleri	9
2.3.1 Yakma	11
2.3.2 Haşıl sökme	12
2.3.3 Merserizasyon	14
2.3.4 Hidrofilleştirme	15
2.3.5 Ağartma	16
2.4 Tekstil Ön Terbiye İşlemlerinden Kaynaklanan Çevresel Sorunlar	20
2.4.1 Haşıl sökme ve hidrofilleştirme	20
2.4.2 Merserizasyon	21
2.4.3 Hidrojenperoksit ile ağartma	21
2.4.4 Sodyumhipoklorit ile ağartma	22
2.4.5 Sodyumklorit ile ağartma	22
2.5 Tekstil Yardımcı Maddeleri	23
2.5.1 Yüzey Aktif Maddeler	23
2.5.1.1 Nonyonik yüzey aktif maddeler	24
2.5.1.2 Anyonik yüzey aktif maddeler	25
2.5.1.3 Katyonik yüzey aktif maddeler	25
2.5.1.4 Amfoterik yüzey aktif maddeler	25
2.5.2 Deterjanlar/İslatıcılar	26
2.6 İleri Oksidasyonun Önemi ve İlgili Genel Bilgiler	27

2.6.1 Fotokimyasal İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulama Alanları	29
2.6.2 H ₂ O ₂ /UV-C Prosesi	31
2.6.3 H ₂ O ₂ /UV-C prosesine etki eden faktörler	34
2.6.3.1 pH etkisi	34
2.6.3.2 Oksidan (H ₂ O ₂) dozunun etkisi	35
2.6.3.3 Kirlenici konsantrasyonun etkisi	35
2.6.3.4 Reaksiyon süresinin etkisi	36
2.6.4 H ₂ O ₂ /UV-C ile ilgili deneysel çalışmalar	36
2.6.5 Gerçek endüstriyel atıksuların ileri oksidasyonu	37
2.6.6 H ₂ O ₂ /UV-C prosesinin toksisiteye etkileri	37
2.6.7 H ₂ O ₂ /UV-C prosesinin biyolojik arıtılabilirliğe etkileri	38
2.7. İnert KOİ Bileşenleri	38
3. MATERYAL VE METOD	41
3.1 Yöntem	41
3.2 Seçilen Anyonik/Nonyonik Yüzey Aktif Maddenin Özellikleri	41
3.3 Fotoreaktör	42
3.4 Analitik Yöntemler ve Ölçümler	43
3.5 Fotokimyasal Arıtma Çalışmaları	44
3.6 Biyolojik Arıtılabilirlik Deneyleri	45
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	47
4.1 Işık Akısı ve Etkin Işık Yolunun H ₂ O ₂ Aktinometrisi ile Bulunması	47
4.2 Arıtılmamış YAM için Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları	50
4.3 Fotokimyasal Ön Arıtma Deneyleri	53
4.3.1 Proses optimizasyonu	53
4.3.1.1 pH'nın etkisi	53
4.3.1.2 Oksidan (H ₂ O ₂) konsantrasyonunun etkisi	56
4.3.1.3 İlk KOİ'nin etkisi	59
4.3.2 H ₂ O ₂ /UV-C prosesinin "Tekstil ön hazırlama koşulları" performansı	61
4.3.2.1 KOİ giderimi ve H ₂ O ₂ tüketimi ile absorbans değerlerindeki değişimler	62
4.3.2.2 pH değişimleri	63
4.3.2.3 BOİ ₅ değerleri ve BOİ ₅ /KOİ oranlarındaki değişimler	63
4.4 H ₂ O ₂ /UV-C Prosesi ile Ön Arıtılmış Anyonik/Nonyonik Yüzey Aktif Maddenin Biyolojik Arıtılabilirliği	64
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	67
KAYNAKLAR	69
EK A	74
ÖZGEÇMİŞ	78

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
APEO	: Alkilfenol Etoksilatlar
AOX	: Adsorplanabilir Organik Halojenler
BOİ₅	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
GAP	: Güneydoğu Anadolu Projesi
GSH	: Gayri Safi Milli Hâsıla
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LAS	: Lineer Alkilbenzen Sülfonat
NPE	: Nonilfenol Etoksilatlar
QAC	: Kuarter Amonyum Bazlı Bileşikler
TOK	: Toplam Organik Karbon
YAM	: Yüzey Aktif Madde
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UV	: Ultraviole Işık
UV-A	: Yakın Ultraviole Işık
UV-VIS	: Ultraviole ve Görünür Işık
VUV	: Vakum Ultraviole Işık

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Avrupa tekstil endüstrisinin temel yük kaynakları 5
Tablo 2.2	Türkiye'ye ilişkin tekstil,endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu 6
Tablo 2.3	Tekstil endüstrisi su kullanılan proseslerden kaynaklanan kirlilik yükleri..... 10
Tablo 2.4	Boyama atıksularının karakteri..... 11
Tablo 2.5	Deterjan/ıslatıcı olarak kullanılan tipik bileşikler 27
Tablo 2.6	Elektromanyetik spektrumun farklı dalga boylarında enerji seviyeleri ve meydana gelebilecek reaksiyonlar..... 30
Tablo 2.7	Evsel atıksular için belirlenmiş inert KOİ oranları..... 40
Tablo 2.8	Tekstil atıksuları için belirlenmiş inert KOİ oranları..... 40
Tablo 3.1	Seçilen nonyonik yüzey aktif maddenin 93/112EEC'ye uygun olarak hazırlanmış ürün güvenlik verilerinden derlenen fizikokimyasal ve ekotoksikolojik özellikleri..... 42
Tablo 3.2	Biyolojik reaktörlerde kullanılan besi maddeleri ve tampon çözeltilerin formülasyonları..... 45
Tablo 4.1	100 mM H ₂ O ₂ 'in saf suda UV- C fotolizi için elde edilen veriler... 47
Tablo 4.2	0.1 mM H ₂ O ₂ 'in saf suda UV- C fotolizi..... 49
Tablo 4.3	Arıtılmamış anyonik/nonyonik YAM'nin kararlı hal biyolojik arıtma sonuçları..... 51
Tablo 4.4	pH'ın H ₂ O ₂ tüketimi ve KOİ giderimi hız sabitleri, yüzde H ₂ O ₂ tüketimi ve KOİ giderimi üzerindeki etkisi. DeneySEL koşullar: Ortalama KOİ ₀ = 504 mg L ⁻¹ ; Dozlanan H ₂ O ₂₀ = 30 mM; t = 80 dak 55
Tablo 4.5	Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderim ve H ₂ O ₂ tüketim hız sabitleri, yüzde KOİ giderimleri ve H ₂ O ₂ tüketimleri,. DeneySEL koşullar: pH ₀ = 10, ortalama KOİ ₀ = 504 mg L ⁻¹ ; t = 80 dak 58
Tablo 4.6	KOİ değerinin KOİ giderim verimi ve H ₂ O ₂ tüketimi hızsabitleri, yüzde KOİ giderim verimi ve H ₂ O ₂ tüketimi üzerindeki etkisi. DeneySEL koşullar: pH ₀ =10, H ₂ O ₂₀ = 30 mM, t = 80 dak..... 60
Tablo 4.7	Arıtılmamış ve fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin kararlı hal sonrası aşısı ile elde edilen BOİ ₅ değerleri ve BOİ ₅ /KOİ oranları (Ön Arıtma Koşulları: pH ₀ = 10, KOİ ₀ = 887 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂₀ = 30 mM, t=80 dak.)..... 64
Tablo 4.8	Fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş YAM'nin kararlı hal biyolojik arıtım sonuçları..... 64

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 İOP'lerin şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan fotokimyasal reaktör düzeneği	43
Şekil 4.1 Fotokimyasal Reaktörde 100 mM H ₂ O ₂ 'in saf suda UV-C fotolizi sırasında H ₂ O ₂ 'in bozunma kinetiği Grafik veri yapıları.....	48
Şekil 4.2 Fotoreaktörde 0.1 mM H ₂ O ₂ 'in saf suda UV-C ile Bozunması.....	50
Şekil 4.3 Fotoreaktörde UV-C fotolizi ile bozunan 0.1 mM H ₂ O ₂ 'in Kinetik Gösterimi.....	50
Şekil 4.4 Arıtılmamış yüzey aktif madde için kararlı hal sonuçları. C _{To} = 1000 mg KOİ L ⁻¹	51
Şekil 4.5 Arıtılmamış YAM ve arıtılmamış YAM + glikozlu besleme koşullarında çevrim içi deney sonuçları.....	52
Şekil 4.6 Çözülmüş İnert KOİ Bileşeninin Belirlenmesi.....	53
Şekil 4.7 pH'nın KOİ üzerindeki etkisi. Deneysel koşullar: KOİ ₀ =504 mgL ⁻¹ H ₂ O ₂₀ =1020 mg L ⁻¹ (30 mM); t=80 dak.....	54
Şekil 4.8 pH'nın H ₂ O ₂ tüketimi üzerindeki etkisi. Deneysel koşullar: KOİ ₀ = 460 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂₀ = 1020 mg L ⁻¹ (30 mM); t = 80 dak.....	54
Şekil 4.9 Farklı ilk H ₂ O ₂ konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ değerlerinin değişimi. Deneysel koşullar: Ortalama KOİ ₀ =504 mg L ⁻¹ , pH ₀ =10; t=80dak.....	57
Şekil 4.10 Farklı ilk H ₂ O ₂ konsantrasyonunun H ₂ O ₂ tüketim kinetiği üzerindeki etkisi. Deneysel Koşullar: KOİ ₀ =504 mg L ⁻¹ , pH ₀ =10; t=80dak.....	57
Şekil 4.11 KOİ değerinin KOİ azalma kinetiği üzerindeki etkisi. Deneysel Koşullar: H ₂ O ₂₀ = 870 mg L ⁻¹ , pH ₀ = 10; t = 80 dak.....	59
Şekil 4.12 KOİ değerinin H ₂ O ₂ tüketim kinetiği üzerindeki etkisi. Deneysel Koşullar: pH ₀ = 10, H ₂ O ₂₀ = 870 mg L ⁻¹ ; t = 80 dak	60
Şekil 4.13 Tekstil ön hazırlama koşullarında KOİ, H ₂ O ₂ ve UV absorbans değerlerindeki değişimler Deneysel koşullar: UV _{224.5nm,0} = 1.261 cm ⁻¹ , pH ₀ = 10, KOİ ₀ = 887 mg L ⁻¹ , H ₂ O _{2,0} = 870 mg L ⁻¹	62
Şekil 4.14 Fotokimyasal arıtma 496 mg L ⁻¹ KOİ ve 887 mg L ⁻¹ KOİ seviyeleri sırasında pH değişimleri. Deneysel koşullar: pH ₀ = 10; H ₂ O ₂₀ = 870 mg L ⁻¹ , t = 80 dak.....	63
Şekil 4.15 Tekstil elyaf ön hazırlama çalışma koşullarında H ₂ O ₂ /UV ile arıtılmış atıksu için biyolojik reaktörlere ait çıkış KOİ ölçümleri. biyolojik arıtma koşulları: Çıkış KOİ=320 mg L ⁻¹ , UAKM = 2600 mg L ⁻¹	65
Şekil 4.16 Ön arıtılmış anyonik/nonyonik YAM ve ön arıtılmış anyonik/nonyonik YAM + glikozlu besleme koşullarında çevrim içi deney sonuçları.....	66

Şekil A.1	YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: $pH_0=10.0$, $KOI_0 = 887 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_{2,0} = 870 \text{ mg L}^{-1}$ ve Arıtma süresi=80 dak.....	74
Şekil A.2	YAM' nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: $pH_0=10.0$, $KOI_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_{2,0} = 870 \text{ mg L}^{-1}$ ve Arıtma süresi = 80 dak.....	74
Şekil A.3	Sadece UV ışıktaki YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: $pH_0=10.0$, $KOI_0=504 \text{ mg L}^{-1}$ ve Arıtma süresi = 80 dak.....	75
Şekil A.4	YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: $pH_0=5.0$, $KOI_0=504 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_{2,0}=870 \text{ mg L}^{-1}$ ve Arıtma süresi = 80 dak.....	75
Şekil A.5	YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: $pH_0=7.0$, $KOI_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_{2,0} = 870 \text{ mg L}^{-1}$, ve Arıtma süresi = 80 dak.....	76
Şekil A.6	YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: $pH_0=9.0$, $KOI_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_{2,0} = 870 \text{ mg L}^{-1}$, ve Arıtma süresi = 80 dak.....	76
Şekil A.7	YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: $pH_0=12.0$, $KOI_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_{2,0} = 870 \text{ mg L}^{-1}$, ve Arıtma süresi = 80 dak.....	77

SEMBOL LİSTESİ

A_t	: Çözeltinin toplam absorbansı (1cm'de)
Φ	: Kuantum verimi
$\epsilon_{H_2O_2}$	: 254 nm dalga boyunda H_2O_2 'in molar ekstinsiyon katsayısı
ϵ_i	: Molar absorpsiyon katsayısı, [$L M^{-1} cm^{-1}$]
d	: Reaktördeki etkin ışık yolu [cm]
f_C	: C maddesi tarafından absorblanan UV ışığın, çözeltinin diğer bileşenleri tarafından absorblanan ışığa oranı (1 cm'de)
f_{ES}	: İçsel biyokütlenin çözünmüş inert ürün fraksiyonu
f_{EX}	: İçsel biyokütlenin partiküler inert ürün fraksiyonu
$HO_2^\bullet$	: Hidroperoksil Radikali
I_0	: Gelen ışık akısı [$Einstein L^{-1} s^{-1}$]
$k_{H_2O_2}$	: 0. dereceden H_2O_2 tüketim hızı [$mg L^{-1}T^{-1}$]
$k_{OH,C}$	: $\bullet OH$ ile C bileşiğinin 2. dereceden reaksiyon hız sabiti [$M^{-1} s^{-1}$]
k'	: 1. dereceden hız sabiti [T^{-1}]
λ	: Dalga boyu [nm]
L	: Foto reaktördeki etkin mesafe [cm]
$\bullet OH$	: Hidroksil Radikali
S_I	: Çözünmüş zor ayrışabilen substrat [$M L^{-3}$]
S_O	: Gerekli oksijen konsantrasyonu [$M L^{-3}$]
S_S	: Çözünmüş kolay ayrışabilen substrat [$M L^{-3}$]
X_H	: Heterotrofik biyokütle [$M KOİ L^{-3}$]
X_I	: Partiküler zor ayrışabilen substrat [$M KOİ L^{-3}$]
S_P	: Çözünmüş inert mikrobiyal ürün [$M L^{-3}$]
X_P	: Partiküler inert mikrobiyal ürün [$M KOİ L^{-3}$]
X_S	: Partiküler kolay ayrışabilen substrat [$M KOİ L^{-3}$]

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN YÜZEY AKTİF MADDELERİN H₂O₂/UV-C PROSESİ İLE FOTOKİMYASAL VE BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİ

ÖZET

Bu çalışma tekstil hazırlama aşamasında sıkça kullanılan bir anyonik/nonyonik karışımlı yüzey aktif madde formülasyonunun fotokimyasal ve biyolojik arıtılabilirliğine bağlı olarak yürütülen bir laboratuvar çalışmasını açıklamaktadır. İleri fotokimyasal prosesi H₂O₂/UV-C uygulaması uygun bir arıtma alternatif olarak belirlendi ve optimize edilmiş proses koşullarında % 90 KOİ giderimi (KOİ_o = 500 mg L⁻¹) elde edildi. Ayrıca, yüzey aktif madde formülasyonunun aktif çamur arıtımından (KOİ_{çıkış} = 130 mg L⁻¹) sonra önemli bir KOİ giderim verimine (% 77) ulaşıldı. Yüzey aktif madde formülasyonunu inert KOİ içeriği % 3 olarak tayin edildi. Giriş KOİ'sinin tekstil hazırlama koşullarını temsil eden 1000 mg L⁻¹ 'lik bir giriş KOİ'sine yükseltilmesi üzerine temsil edici tekstil hazırlama çıkış suyunun 80 dakika boyunca fotokimyasal oksidasyonu (H₂O_{2,o} = 1020 mg L⁻¹ ; pH_o = 10.0) neticesinde H₂O₂/UV-C prosesinin arıtma verimi % 41'lik bir KOİ giderimiyle sonuçlanarak ciddi olarak yavaşladı. BOİ₅/KOİ oranı anyonik/nonyonik yüzey aktif maddenin nihai biyolojik parçalanmasında fotokimyasal ön arıtmanın pozitif bir etkisi olabileceğini göstererek H₂O₂/UV-C uygulanması sonrasında 0.17'den 0.29'a yükseldi. Fotokimyasal ön arıtmaya tabi tutulmuş bir anyonik/nonyonik karışımlı yüzey aktif madde formülasyonunun KOİ giderim verimi H₂O₂/UV-C ile ön arıtmaya maruz bırakıldıktan sonra %77'den %50'ye etkileyici bir şekilde azaldı.

PHOTOCHEMICAL WITH H₂O₂/UV-C PROCESS AND BIOLOGICAL TREATABILITY OF SURFACTANTS USED IN TEXTILE INDUSTRY

SUMMARY

The present work describes a laboratory study conducted to elucidate the photochemical and biochemical treatability of an anionic/nonionic surfactant blend formulation commonly used in the textile preparation stage. The application of H₂O₂/UV-C advanced photochemical oxidation appeared to be a suitable treatment alternative and 90 % COD removal (COD_o = 500 mg/L) could be achieved under optimized process conditions. A significant COD removal efficiency (77 %) could also be reached after activated sludge treatment (final COD = 130 mg/L) of the surfactant formulation. The inert COD content of the original surfactant formulation was determined as only 3 %. H₂O₂/UV-C treatment efficiency was seriously retarded upon elevation of the initial COD to around 1000 mg/L to simulate textile preparation conditions, resulting in 41 % COD removal after 80 min photochemical oxidation (H₂O_{2,o} = 1020 mg/L; pH_o = 10.0) of the simulated textile preparation effluent. The BOD₅/COD ratio increased from 0.17 to 0.29 after the application of H₂O₂/UV-C revealing that photochemical pretreatment may have a positive effect on the ultimate biodegradation of the anionic/nonionic surfactant. For the photochemically pretreated surfactant blend formulation COD removal efficiency dramatically decreased from 77 % to 50 % after being subjected to H₂O₂/UV-C pretreatment.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı

Tekstil endüstrisi Türkiye'nin ekonomik kalkınmasında başta gelen sektörlerinden biridir. Türkiye Çin/Hong Kong ve İtalya'dan sonra Meksika ile birlikte Avrupa Birliği'nin en iyi tekstil ürünü sağlayıcılarından biri olmuştur. Tekstil endüstrisinin gayri safi milli hasıla (GSH) 'nın %10'unu, endüstriyel üretimin %18'ini, imalat iş gücünün %20'sini ve 2003 yılı verilerine göre Türkiye ihracatının %32'sini oluşturacak şekilde Türkiye ekonomisine büyük bir katkısı vardır. Kaliteli bir pamuklu üretim ülkesi olan Türkiye, bir çok alt kategoride ve sektörde ürün çeşitliliğine sahiptir. Pamuklu yün ipliği ve çeşitleri, giyim ürünleri, ev tekstil ürünleri ve diğer hazır yapılan ürünlerin üretimi ve ihracatı yapılabilmektedir. 1998 yılında Türkiye pamuk üretimi 806.000 metrik ton olarak gerçekleşmiştir. 2000'de GAP (Güneydoğu Anadolu Projesi) pamuk üretimi artmıştır ve günümüzde de hızla artmaktadır. Ayrıca, 1998'de pamuk ipliği üretimi 790.000 ton ve 1.455 milyon metre olarak gerçekleşmiştir. İhracat geliri ise 781 milyon dolar olmuştur. Dünya'da İtalya, İran, A.B.D. dokuma pamuğu ihracatında merkez ülkeler arasında yer almaktadır.

Çevresel açıdan ele alındığında ise tekstil endüstrisi, 3000 ton m^{-3} 'ü bulan yüksek su tüketimi ve gün içinde bile değişiklik gösterebilen çok sayıda ve yapıdaki kimyasal içeriği ile yüksek kirlilik yüküne sahip karmaşık bir atık su deşarjına neden olmaktadır. Haşıl sökme, yıkama, merserzasyon, boyama ve apreleme gibi tekstil terbiye işlemlerinde kullanılan kimyasalların çoğu biyolojik olarak zor ayrışan bu nedenle ön arıtma gereken yapıdadır. Bunların arasında yer alan yüzey aktif maddeler, tekstil endüstrisinde ıslatıcılar, yumuşatıcılar, baskı patları ve kaplama pastalarının formülasyonlarında katkı maddeleri (örneğin, boyar maddeler içindeki dispergatörler, preparasyon maddelerindeki emülgatörler vs.), antistatik maddeleri ve yıkama maddeleri olarak kullanımları mevcuttur. Yüzey aktif maddelerin farklı sınıfları alıcı ortamda farklı ayrışma davranışı ve toksik özellik gösterir. Katyonik

yüzey aktif maddeler, tüm yüzey aktif madde sınıfları içerisinde, büyük farkla en yüksek toksisiteye sahip olanlardır. Nonyonik yüzey aktif maddeler ve nonyonik/anyonik yüzey aktif madde karışımları tekstil ön terbiye işlemlerinde (haşıl sökme, yıkama, ağartma, v.b.) yoğun olarak kullanılmakta ve bu nedenden dolayı toplam tekstil atık suyunda oldukça fazla biyolojik zor ayrışan organik kirliliğe neden olmaktadır.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) endüstriyel atıksu ön ve son arıtımı, içmesuyu arıtımı, dezenfeksiyon, toksik kirleticilerin giderimi, atık suyun yeniden kullanımı, proses suyu arıtımı, biyolojik olarak ayrışan bileşiklerin parçalanması ve biyolojik arıtılabilirliğinin iyileştirilmesinde kullanılır. İOP genel olarak güçlü bir oksidan olan, seçici olmayan, kısa ömürlü elektrofilik karakterli ve yüksek oranda reaktif olan hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) üretimine dayanmaktadır. Avantajları, arıtma süresini kısa , 1000 mg L^{-1} 'den az KOİ konsantrasyonlarda dahi çok etkili ve birçok kompleks moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için çok etkili ve seçici olmayan bir oksidasyon yöntemi olmasıdır. Dezavantajları ise pek çok durumda oksidan dozu, pH, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi işletme parameterelerinin kontrolü gerekliliği ve en önemlisi yüksek işletme maliyeti (elektrik enerjisi tüketimi)'dir. Çamur oluşturmama, proses veriminin atıksuyun pH'sına fazla bağlı olmaması, KOİ ve TOK parametrelerinde önemli azalma, kısa reaksiyon süresi, atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğini iyileştirici etkisi gibi olumlu nedenlerden dolayı bu çalışmada fotokimyasal oksidasyon ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) prosesi seçilmiştir.

Bu çerçevede, tekstil endüstrisinin kumaş yıkanmasında sıkça kullanılan bir anyonik/nonyonik yüzey aktif maddenin fotokimyasal ve biyolojik arıtılabilirliği incelenerek fotokimyasal oksidasyonun ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ sistemi) biyolojik arıtma öncesi ön oksidasyon olarak ya da tek başına uygulanabilirliği değerlendirilmiştir.

1.2 Çalışmanın Kapsamı

Ticari öneme sahip söz konusu anyonik/nonyonik bir yüzey aktif madde formülasyonunun fotokimyasal ve biyolojik arıtılabilirliğinin inceleneceği deneysel çalışma aşağıda verilen adımları kapsamaktadır;

- Arıtılmamış anyonik/nonyonik bir yüzey aktif maddenin biyolojik arıtılabilirliğinin araştırılması

- En uygun (optimum) fotokimyasal arıtma koşullarının (ilk pH, H_2O_2 konsantrasyonu ve KOl'nin etkisi) belirlenmesi
- Fotokimyasal (H_2O_2 /UV-C) ön arıtma sonrası yüzey aktif maddenin biyolojik arıtılabilirliğinin tekrar değerlendirilmesi
- Her iki prosesin ayrı ayrı ve entegre olarak yüzey aktif madde formülasyonunun arıtımı için uygunluğunun değerlendirilmesi.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Profili, Karakterizasyonu ve Temel Sorunlar

Tekstil endüstrisi kirlenme profili, tekstil sanayinde gerçekleştirilen faaliyetleri sonucu oluşan başlıca çevresel sorunlar suya ve havaya olan emisyonlar ve enerji tüketimi şeklindedir. Tekstil endüstrisinde genellikle su kirlerin uzaklaştırılmasında, boyar ve apre maddelerinin uygulanmasında ve buhar eldesinde kullanılmaktadır. Ürüne geçen su miktarı ihmal edilebilir seviyededir. Bu nedenle kurutma sırasında buharlaşan az miktardaki suyun dışında kullanılan suyun büyük kısmı atıksuya geçmektedir. Bu nedenle temel sorun, boşaltılan suyun miktarı ve taşıdığı kimyasal yüküdür. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan çevresel yükler Tablo 2.1'de verilmektedir. Tablo 2.1'de verilen veriler Almanya ve Avusturya'da yapılan bir araştırma sonuçlarından alınan Avrupa seviyelerinden tahmin edilmiştir (IPPC, 1996).

Tablodaki rakamlardan, tekstil sanayi aktivitelerinin toplam emisyon yükünün büyük bir kısmının, daha terbiye işlemlerine girmeden önce ham maddenin üzerinde bulunan maddelerden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Bunlar tipik olarak:

- Haşıl maddeleri
- Preparasyon maddeleri
- Doğal lif kirlilikleri ve yardımcı maddelerdir.

Preparasyon maddeleri ve harman yağları liflere, lif üretiminden (sadece sentetik lifler için) iplik oluşumuna kadar olan işlemlerin çeşitli aşamalarında apliedilebilmektedir. Bu organik maddeler terbiye işleminde ön terbiye sırasında ya yaş işlemlerle (yıkama), ya da kuru işlemlerle (ısı fiksajı) uzaklaştırılmaktadırlar. İlk durumda bunlar nihai atık suyun organik yükünün artmasına neden olurken, ikinci durumda havaya karışmaktadırlar.

Tablo 2.1: Avrupa tekstil endüstrisinin temel yük kaynakları (EURATEX, 2000)

Maddeler	Çevresek yük (ton yıl ⁻¹)
Tuzlar	200000-250000
Doğal lif kirlilikleri (biyositler de içermektedir) ve bununla ilgili yabancı materyaller (örneğin linyin, serisin, mum vs.)	50000-100000
Haşıl maddeleri (daha ziyade, nişasta türevleri, ayrıca poliakrilatlar, polivinilalkol, karboksimetilselülöz ve galaktomannanlar)	80000-100000
Preparasyon maddeleri (daha ziyade madeni yağlar, ayrıca ester yağları)	25000-30000
Yüzey aktif maddeler (YAM) (dispersatörler, emülgatörler, deterjanlar ve ıslatıcılar)	20000-25000
Karboksilli asitler (daha ziyade asetik asit)	15000-20000
Kıvamlaştırıcılar	10000-15000
Üre	5000-10000
Kompleks oluşturucular	>5000
Organik çözücüler	Saptanamadı
Az veya çok ekotoksikolojik özellikleri olan özel yardımcı maddeler	<5000

Bütün doğal lifler belirli oranda kirlilik ve yabancı maddeler içermektedirler. Yabancı maddeler doğal liflerin gerekli parçalarıdır (örneğin yün için yağlar, pamuk için pektin ve hemiselüloz, keten için linyin ve ipek için serisin). Kirlilikler, metaller, mineraller ve pestisitlerdir. Bütün bu maddelerin terbiye işlemlerinden önce liften uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu nedenle de bunlar çevresel etkiler için önemli bir potansiyele sahiptirler. Terbiye işletmelerinde kullanılan kimyasal ve yardımcı maddelerin miktarı 1 kg tekstil mamulü için 1 kg kimyasal maddeye kadar yüksek bir oranda çıkabilmektedir. Boyar maddelerin tekstil endüstrisi proseslerinde kullanılan diğer maddelerle karşılaştırıldıklarında önemli bir yükleme meydana getirmediklerinden dolayı Tablo 2.1'de yer almamaktadır. Bununla beraber,

boyarmaddeler, temelde estetik bir problem olan atıksu renginden sorumludurlar ve yüksek dozda renk sularda yaşayan bitkilere ışık geçişini azaltabilmektedir. Bu nedenle bunların sudaki varlığı sadece renk açısından değil ayrıca özellikle bazı boyarmadde sınıfları için diğer çevresel faktörler (örneğin uzaklaştırılması zor organik yükler, İO, metaller) bakımından da önemlidir.

Tablo 2.2: Türkiye'ye ilişkin tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu (Orhon ve diğ. 1996).

Alt kategori	Parametre	Ortalama Konsantrasyon (mg L ⁻¹)						
		KOİ	BOİ ₅	AKM	Yağ ve Gres	T. Krom	Fenol	Sülfür
Yön Yıkama		9000	3000	4000	3000	-	-	-
Keçeleştirilmiş Kumaş Üretimi		1200	300	200	-	-	-	1.0
Örgü Kumaş Son İşlemleri		1000	350	300	53	0.5	0.24	0.2
Stok ve İplik Son İşlemleri		1200	500	40	100	5.0	-	2.0
Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri		1200	650	300	14	0.04	0.04	3.0
Halı Son İşlemleri		2000	700	100	30	0.005	0.001	0.002
Dokusuz Yüzeyli Kumaş İşlemleri		3850	1230	80	-	-	-	-
Jean Yıkama işlemi		1000	300	300	-	-	-	-

Tekstil işlemlerinde kullanılan birçok kimyasal, çevre üzerindeki negatif etki potansiyellerine göre değerlendirilmektedir. Bunlar:

- Alkilfenoletoksilatlar (deterjanlar, ıslatıcılar, egaliz maddeler vs): metabolizmaları (oktil ve nonifenoller) sudaki yaşam için oldukça toksik olup sudaki canlıların endokrin sistemlerine zarar vererek bunların üremelerini olumsuz etkilemektedirler. Oktil ve nonilfenoller 2000/60/EC Su Çerçeve Direktifi'ne göre öncelikli olarak ele alınması hedeflenen “Öncelikli Maddeler” listesinde yer almaktadırlar ve özellikle nonilfenol “Öncelikli Zehirli Madde” olarak tanımlanmaktadır.
- Polibromlanmış difenil eterleri ve klorlanmış parafinler (güç tutuşurluk sağlayıcılar), halojenlenmiş fenoller ve benzenler (güç tutuşurluk maddelerinin

üretiminde ayıraç olarak); bu sınıftaki bazı maddeler (örneğin pentabromdifenil eter, C₁₀₋₁₃ klorparafinler), toksisite, direnç ve biyolojik birikme tehlikesi nedeniyle “Öncelikli Zehirli Maddeler” olarak tanımlanmaktadır ve Yönetmelik (EEC) 793/93 kapsamında mevcut maddelerin risklerinin değerlendirilmesi ve kontrolü çerçevesinde değerlendirilmektedirler. Bu sınıfa ait diğer maddelerin çevre üzerindeki potansiyel negatif etkileri hakkındaki tartışmalar halen sürmektedir.

- Permetrin ve siflutrin esaslı güve yemelik maddeleri (halı sektörü) ve diğer biyositleri. Bunlar sudaki yaşam için yüksek derecede toksiktirler.
- EDTA, DTPA ve NTA gibi iyon tutucular: bunlar metallerle oldukça stabil kompleksler oluşturma yeteneğine sahiptir (ayrıca EDTA ve DTPA'nın biyolojik olarak elemine edilebilme özellikleri zayıftır)
- Klor ve sodyumhipoklorit (ağartma maddesi) ve sodyumdiklorisosiyanürat (yünde keçeleşmezlik maddesi) gibi klor açığa çıkaran bileşikler organik bileşiklerle reaksiyona girerek absorbe edilebilen organik halojenler (AOX) oluşturma yeteneğine sahiptirler.
- Potasyumdikromat gibi metal içeren bileşikler.
- Kanserojen özellik gösteren maddeler, örneğin bazı azo boyarmaddelerinin parçalanması sırasında oluşan aromatik aminler veya polimerizasyon sırasında tamamlanmamış reaksiyonlar nedeniyle polimer dispersiyonlarında bulunabilecek vinilçinkohegzan ve 1,3-bütadien gibi bileşikler.
- Triklorbenzen, o-fenilfenol, vs. gibi taşıyıcılar.

EURATEX (2000)'de belirtildiği gibi;

- Ön terbiye ve boyama işlemlerinde kullanılan kimyasal ve yardımcı maddelerin % 90'ından fazlası lif üzerinde kalmazken, bitim işlemlerinde bunun tersi söz konusudur.
- Terbiye işlemlerine giren organik ham madde yükünün yaklaşık % 90'ı atık sularda son bulurken kalan kısmı da havaya karışmaktadır.

Havadaki emisyonlarla ilgili olarak, uçucu organik bileşik açığa çıkaran çeşitli aktiviteler şunlardır:

- Organik çözenlerin kullanıldığı baskı prosesleri (örneğin, pigment baskı patında bulunabilmektedirler)
- Organik çözenlerle temizleme
- Tekstil materyalinin termal olarak parçalanabilen veya buharlaşabilen maddeler içermesi (örneğin, yağlar, plastikler, bitim işlemi maddeleri daha önceki işlemlerin kalıntıları)
- Isıl işlemler (örneğin, termofiksaj, kurutma, kondenzasyon). Formaldehit ve yanmamış metan emisyonları iyi bakılmayan, direk ısıtmalı ramözlerde önemli olabilmektedirler.
- Taban kaplamalarının vulkanizasyonunda (halıcılık sektöründe)

Bundan başka, işletme ısı enerjisi üretimi için fosil esaslı yakıtlar kullanılıyorsa bununla ilgili partiküllerin ve CO₂, SO₂, NO_x emisyonlarının da hesaba katılması gerekmektedir.

Enerji birinci derecede banyo sıcaklıklarının yükseltilmesinde, kurutmada ve kondensasyon işlemlerinde tüketilmektedir. Bu amaçla işletmelerde buhar üretilir.

2.2. Tekstilde Uygulanan İşlemlerden Biri Olan Liflerin Üretilmesinde Ön Terbiye

Ön terbiye işlemleri:

- Liflerin üniformitesini, hidrofil karakterini ve boyarmadde ve terbiye maddelerine karşı afinitelerini arttırmak amacıyla yabancı maddelerin liflerden uzaklaştırılmasını
- Boyarmaddeleri düzgün bir şekilde absorblayabilme yeteneğinin iyileştirilmesini (merserizasyonda olduğu gibi)
- Sentetik liflerde iç gerilimlerin relaksasyonu (gerilimlerin bu relaksasyonların sağlanmadığı durumlarda düzgünsüzlük ve boyut kararsızlıkları oluşabilmektedir) sağlamalıdır.

Ön terbiyenin üretim akışındaki yeri, boyama işleminin üretim akışındaki yeri ile yakın bir ilişki içerisinde ve boyamadan (baskıdan) hemen önce gelmektedir.

Ön terbiye işlemleri ve yöntemleri şu hususlara bağlıdır:

- Terbiye görecek lifin cinsine: Pamuk, yün, keten ve ipek gibi doğal liflerden yapılmış materyallere uygulanacak teknik işlemler, sentetik ve suni liflerden yapılmış materyallere uygulanacak olanlardan daha zordur. Doğal lifler aslında daha sonraki işlemler ile müdahale edilebilecek yüksek miktarda madde içermektedirler. Sentetik lifler genellikle sırası ile sadece preparasyon maddeleri, suda çözülebilen sentetik halılar ve toprak içermektedirler.
- Liflerin bulunuş şekline (açık elyaf, iplik, dokuma ya da örme kumaş)
- İşlem görecek materyalin miktarına (örneğin sürekli yöntemler daha verimli olmakla beraber ekonomik açıdan sadece büyük miktardaki üretimler için uygundur).
- Ön terbiye işlemleri genellikle boyamada kullanılan aynı tip makinelerde gerçekleştirilmektedirler (özellikle çektirme yöntemine göre uygulanan kesintili yöntemlerde materyalin ön terbiye işlemi, çoğunlukla daha sonra boyamanın da yapılacağı makinede gerçekleştirilmektedir).

2.3. Pamuk ve Selüloz Liflerinin Ön Terbiyesi ve Temel Üretim İşlemleri

Pamuk ön terbiyesi özellikle aşağıdaki yaş işlemleri içermektedir.

- Yakma
- Haşıl sökme
- Hidrofilleştirme (bazik işlem)
- Mersevizasyon (ve kostikleme)
- Ağartma,

Bu işlemlerin bazıları sadece belirli materyaller için zorunlu adımlardır (örneğin haşıl sökme sadece dokuma kumaşlara uygulanmaktadır).

Ayrıca üretim süresinin ve üretim alanının mümkün olduğunca azaltılmasıyla ilgili ihtiyaçları karşılayabilmek amacıyla, bu işlemlerden bazıları birçok durumda birlikte tek bir adımda uygulanmaktadır.

Tablo 2.3: Tekstil endüstrisi su kullanılan proseslerden kaynaklanan kirlilik yükleri (Correia ve diğ. 1994).

Elyaf	Proses	pH	BOI ₅ (mg/l)	TKM (mg/l)	Su Kullanımı (lt/kg)
Pamuk	Haşıl Sökme	—	1700-5200	16000-32000	3-9
	Piştirme	10-13	50-2900	7600-17400	26-43
	Kasar	8.5-9.6	90-1700	2300-14400	3-124
	Merserizasyon	5.5-9.5	45-65	600-1900	232-308
	Boyama	5-10	11-1800	500-14100	8-300
Yün	Piştirme	9-14	30000-40000	1129-64448	46-100
	Boyama	4.8-8	380-2200	3855-8315	16-22
	Yıkama	7.3-10.3	4000-11455	4830-19267	334-835
	Nötralizasyon	1.9-9	28	1241-4830	104-313
	Kasar	6	390	908	3-22
Naylon	Piştirme	10.4	1360	1882	50-67
	Boyama	8.4	368	641	17-33
Akrilik	Piştirme	9.7	2190	1874	50-67
	Boyama	1.5-3.7	175-2000	833-1968	17-33
	Son Durulama	7.1	668	1191	67-83
Polyester	Ön Terbiye	—	500-800	—	25-42
	Boyama	—	480-27000	—	17-33
	Son Durulama	—	650	—	17-33
Viskon	Ön Yıkama, Boyama	8.5	2832	3334	17-33
	Tuz Banyosu	6.8	58	4890	4-13
Asetat	Ön Yıkama, Boyama	9.3	2000	1778	33-50

Tablo 2.4: Boyama atıksularının karakteri (EPA, 1996).

Boya Türü	Elyaf Türü	pH	Renk ADMI	BOI mg L ⁻¹	TOK mg L ⁻¹	AKM mg L ⁻¹	Cl ⁻ mg/l
Asit	Poliamid	5.1	4000	240	315	14	14
Asit/krom	Yün	4.0	3200	135	210	9	33
2:1 Metal Kompleks	Poliamid	6.8	370	570	400	5	0
Bazik	Poliakrilik	4.5	5600	210	255	13	27
Bazik	Polyester	5.0	1300	1470	1120	4	17
Direkt	Rayon	3.2	2730	12	55	13	130
Direkt	Rayon	6.6	12500	15	140	26	61
Reaktif (kesikli)	Pamuk	11.2	3890	0	150	32	9800
Reaktif (sürekli)	Pamuk	9.1	1390	102	230	9	57
Azoik	Pamuk	9.3	2415	200	170	387	7630
Sülfür(sürekli)	Pamuk	3.7	450	990	400	34	42
Vat	Pamuk	11.8	1910	294	265	41	190
Dispers(yüksek)	Polyester	10.2	1245	198	360	76	1680
Dispers(oda sıcaklığı)	Polyester	7.8	315	234	300	39	33
Dispers	Polyester(halı)	7.1	215	159	240	101	101
Dispers	Poliamid(halı)	8.3	100	78	130	14	28
Dispers/asit/bazik (sürekli)	Poliamid(halı)	6.5	<50	130	160	49	22
Dispers/asit/bazik (kesikli)	Poliamid(halı)	6.7	210	42	130	8	10
Dispers/Vat (sürekli)	Pamuk + Polyester	9.1	365	360	350	9	167

2.3.1. Yakma

Yakma hem iplik, hem de dokuma kumaşlara uygulanabilmekteyse de, kumaşlara özellikle de pamuk, pamuk/PES ve pamuk/PA karışımlarına uygulanması daha yaygındır.

Kumaş yüzeyinden çıkan lif uçları yüzey görünümünü bozmakta ve boyandıklarında ortaya çıkan ve "buzlanma" olarak bilinen etkiye neden olmaktadır. Bu nedenle yüzeydeki lif uçlarının kumaşı gaz alevi içerisinde geçirerek uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Kumaş önce bir sıra gaz alevi üzerinden ve hemen ardından da

kıvılcımların söndürülmesi ve kumaşın soğutulması amacıyla bir söndürme banyosundan geçirilmektedir.

Söndürme banyosu genellikle haşıl sökme çözeltisi de içermektedir ve bu durumda yakma işlemi, kombine bir yakma/haşıl sökme işlemi haline gelmektedir.

Yakmadan önce kumaş, üzerindeki kalan toz ve lif uçuntularını elimine etmek amacıyla, emme uygulanarak fırçalanmaktadır.

Yakmanın atık su üzerine bir etkisi yoktur çünkü sadece soğutma suyuna ihtiyaç duyulmaktadır. Yakma sırasında toz ve organik bileşiklere ait oldukça kuvvetli koku ve emisyonlar gözlemlenmektedir (Almanya, 2001). Koku veren maddeler katalitik oksidasyon yöntemleri kullanılarak yok edilebilmektedirler (IPPC, 1996).

2.3.2. Haşıl sökme

Haşıl sökme işlemi, daha önce çözgü ipliklerine uygulanmış olan haşıl maddelerinin dokuma kumaşlardan uzaklaştırılması için yapılmaktadır ve dokuma kumaşlara uygulanan ilk yaş işlem terbiye işlemidir.

Haşıl sökme yöntemleri, uzaklaştırılacak olan haşıl maddesinin cinsine bağlı olarak farklılık göstermektedirler.

Günümüzde uygulanan yöntemler şu şekilde sınıflandırılabilirler:

1. Nişasta esaslı haşıl maddelerinin (suda çözünemeyen haşıl maddelerinin) sökülmesi için yöntemler,
2. Suda çözülebilen haşıl maddelerinin sökülmesi için yöntemler,
3. Suda çözülebilen ve çözünemeyen haşıl maddelerinin sökülmesi için yöntemler.

Nişasta esaslı haşıl maddelerinin uzaklaştırılması için yöntemler: Nişasta esaslı haşıl maddelerinin sökülmesi zordur ve yıkama ile uzaklaşabilecek hale dönüştürülebilmeleri amacıyla, ya bir enzimin katalitik etkisine (katalitik parçalanma) ya da başka kimyasal işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kimyasal parçalanma, genellikle ya enzimatik, ya da oksidatif haşıl sökme ile sağlanmaktadır.

Enzimatik haşıl sökme, nişastanın uzaklaştırılması için en çok kullanılan yöntemdir ve amilazlar bu iş için özellikle uygundur. Enzimlerin kullanılmasının avantajı, nişastanın, selüloz liflerine zarar verilmeden parçalanmasının sağlanabilmesidir.

Ön terbiye işlemlerindeki adım sayısını azaltmak amacıyla, haşıl sökme ile soğuk ağartma işlemini tek bir adımda kombine etmek pratikte oldukça yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. Bu şekildeki işlem aynı zamanda "oksidatif haşıl sökme" olarak da adlandırılmaktadır. Kumaş hidrojenperoksit ve suda kostik ile birlikte hidrojen peroksit için stabilizatör ve kompleks oluşturuıcı maddeleri de içeren flotte ile emdirilmektedir. Çözeltiye çoğunlukla persülfat da ilave edilmektedir.

Bu işlem, haşıl sökme/ağartma etkisinin yanında, NaOH'in etkisinden dolayı aynı zamanda bir ön bazik işlem olarak da görev yapmaktadır. Ayrıca oksidatif haşıl sökme, tekstil materyalinin enzim zehirleri (fungusitler) içerdiği ya da materyalde parçalanması zor haşıl maddelerinin bulunduğu durumlarda da, özellikle yararlı olmaktadır. Ancak nişasta makromoleküllerinde glikoz halkalarını birbirine bağlayan bağların selülozdekilerden çok farklı olmaması nedeniyle, iyi kontrol edilmediğinde kimyasal oksidasyon liflere de zarar verebilmektedir.

Haşıl sökme işlemi genellikle emdirme-soğukta bekletme şeklinde gerçekleştirilmektedir. Ancak kesintili ya da kesintisiz yöntemler de uygulanabilmektedir. Enzimatik haşıl sökmenin uygulandığı durumlarda, kesintisiz yöntemi sadece büyük partilere ve buharlama koşullarına dayanıklı enzimler kullanılarak uygulanmaktadır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından kumaş sıcak suyla (95 °C) yıkanmaktadır.

Suda çözülebilen haşıl maddelerinin sökülmesi için yöntemler: Poliakritatlar gibi suda çözülebilen haşıl maddelerinin uzaklaştırılması için teorik olarak, sodyumkarbonatlı sıcak suyla bir yıkama yeterlidir. Ancak yıkamanın etkinliği şu şekilde arttırılabilmektedir:

- Haşıl sökme flottesine, uygun yardımcı maddeler (ıslatma maddeleri) ilave edilerek (haşıl geri kazanımıyla ilgili olarak bazı sınırlamalar mevcuttur)
- Kumaşın haşıl sökme flottesinde yeterli süre kalmasını sağlayarak (böylece haşıl maddesinin şişmesi için gerekli maksimum flotte alımı (AF) ve yeterli süre sağlanmaktadır)
- Çözülebilir haldeki haşıl maddelerini uzaklaştırmak için sıcak su ile iyi bir şekilde yıkayarak.

Bu durumda işlem normal yıkama makinelerinde gerçekleştirilmektedir. Çoğunlukla kontinü yıkama makineleri kullanılmaktaysa da, bazı durumlarda haşıl sökmenin

tamamlanabilmesi için işlem süresi çok kısa kalabilmektedir. Bu nedenle, yeterli işlem süresinin sağlanabilmesi amacıyla emdirme-soğukta bekletme, kesintisiz yöntemleri ya da kesikli yöntemler de kullanılmaktadır.

Suda çözülebilen ve çözilemeyen haşıl maddelerinin sökülmesi için yöntemler: Oksidatif haşıl sökme yöntemi, sadece suda çözilemeyen haşıl maddeleri için değil, aynı zamanda suda çözülebilen haşıl maddeleri için de uygundur. Bu yöntem, özellikle çok çeşitli tiplerde kumaşlarla ve dolayısıyla da haşıl maddeleriyle çalışan tekstil terbiyecileri için kullanışlı bir yöntemdir (IPPC, 1996).

2.3.3. Merserizasyon

Merserizasyon, pamuğun kopma mukavemetini, boyut stabilitesini ve parlaklığını arttırmak amacıyla yapılmaktadır. Ayrıca boyarmadde alımında da bir artış sağlamaktadır (lif tarafından boya banyosundan çekilen boyarmadde miktarındaki artıştan dolayı boyarmadde tüketiminde % 30–50'lik bir azalma sağlanabilmektedir).

Merserizasyon, çile halindeki ipliklere, dokuma ve örme kumaşlara aşağıdaki farklı işlemlerden birisi kullanılarak uygulanabilmektedir. Gerdirmeli merserizasyon, kostikleme (gerdirmesiz), amonyak merserizasyonu olarak 3 şekildedirler (IPPC, 1996).

Gerdirmeli merserizasyon: Sud kostik merserizasyonu en çok uygulanan merserizasyon yöntemidir (ketene uygulanmaz). Pamuk gerilim altındayken yaklaşık 40–50 saniye süreyle konsantre sud kostik çözeltisiyle (270–300 g NaOH/l, bu da 170–350 g NaOH/kg'a karşılık gelmektedir) işleme tabi tutulmaktadır.

Merserizasyon sırasındaki sıcaklık öncelikli olarak parlaklık amaçlanıyor ise düşük değerlere (15–18 °C), diğer özelliklerin iyileştirilmesi hedeflendiğinde de bir miktar daha yüksek seviyelere ayarlanmaktadır ve sud kostik ile selüloz arasındaki reaksiyon ekzotermik olduğundan flottenin sıcaklığını düşük tutmak amacıyla soğutma sistemleri kullanılmaktadır.

Konvansiyonel soğuk merserizasyonun yanında sıcak merserizasyon işlemi de artan bir şekilde uygulama alanı bulmaktadır (çileler ve kumaşlar için). Kumaş kaynama noktasına yakın sıcaklıktaki sud kostik çözeltisine sokulmakta, sıcak germe işleminin ardından da oda sıcaklığına soğutulmakta ve germe devam ederken yıkanmaktadır.

Özellikle oda sıcaklığında çalışırken, flottenin homojen bir şekilde penetrasyonunu sağlamak amacıyla, ıslatma maddeleri kullanılmaktadır. Nonyonik yüzey aktif maddeler ve fosforik esterlerle karışım halindeki sülfonatlar en çok kullanılan ıslatma maddeleridir (IPPC, 1996).

Kostikleme: Kostikleme işleminde materyal, 20-30 °C'da gerilimsiz olarak ve daha düşük konsantrasyonlardaki (145-190 g/l) sud kostik çözeltileri ile işleme tabi tutulmaktadır. Materyalin çekmesine izin verilmekte ve dolayısıyla da boya absorpsiyonu artmaktadır (IPPC, 1996).

Amonyak merseizasyonu: Pamuk iplikleri ve pamuklu kumaşlar, sud kostiğe alternatif olarak susuz sıvı amonyak ile de işleme tabi tutulabilmektedirler. Bu şekilde, merseizasyona benzer etkiler elde edilmekte ancak parlaklık düzeyi sud kostik ile merseizasyondakine nazaran daha düşük kalmaktadır. Amonyak artıkları, tercihen kuru sıcak işlem ve ardından yapılan buharlama ile uzaklaştırılmalıdır (Rimar, 2002).

Bu yöntem geniş bir kullanım alanına sahip değildir. Avrupa'da amonyak merseizasyonu uygulayan sadece birkaç işletme bulunmaktadır.

Dokuma ve tüp haldeki örme kumaşlar için geliştirilmiş merseizasyon makinelerine ait örnekler de mevcuttur.(Corbani, 1994).

2.3.4. Hidrofilleştirme

Hidrofilleştirme işlemi (kaynatma ve pişirme olarak da bilinmektedir) ile, ham liflerin yapısında bulunan veya daha sonraki bir adımda bunlara katılmış olan yabancı maddelerin ekstraksiyonu amaçlanmaktadır. Bazik işlem ile ekstrakte edilecek olan bu maddelere ait örnekler şu şekildedir:

- Pektinler
- Yağ ve mumlar
- Proteinler
- Alkali metal tuzları, kalsiyum ve magnezyum fosfatlar, alüminyum ve demir oksitler gibi inorganik maddeler
- Haşıl maddeleri (dokuma kumaşlarda hidrofilleştirme haşıl sökme öncesinde yapıldığında)

- Haşıl ve haşıla ait parçalanma ürünü artıkları (dokuma kumaşlarda hidrofilleştirme haşıl sökme sonrasında yapıldığında).

Hidrofilleştirme, dokuma kumaş, örme kumaş ve iplik gibi bütün materyal çeşitlerinde ayrı bir işlem adımı olarak, ya da diğer işlemlerle (genellikle ağartma veya haşıl sökme ile) kombine edilerek uygulanabilmektedir.

İplik ve örme kumaşlara uygulanacak olan bazik işlem, çoğunlukla daha sonra boyamanın yapılacağı makineyle aynı makinede (iplikler için otoklavlarda veya çile boyama makinelerinde, örme kumaşlar için ise jetler, vs.de) kesintili olarak yapılmaktadır. Dokuma kumaşların hidrofilleştirme işlemleri ise kesintisiz olarak yapılmaktadır.

Hidrofilleştirme etkisi, alkali (sodyumhidroksit ya da sodyumkarbonat) ve bununla birlikte kullanılan su yardımcı maddelerce sağlanmaktadır (IPPC, 1996):

- Nonyonik (alkoletoksilatlar, fenoletoksilatlar) ve anyonik (alkilsülfonatlar, fosfatlar, karboksilatlar) yüzey aktif maddeler
- NTA, EDTA, DTPA, glikonik asit ve fosfonik asitler, vs. gibi, metal iyonlarını (ve özellikle de hidrojenperoksit ile ağartma sırasında selülozun parçalanma reaksiyonunu katalizleyen demiroksitleri) uzaklaştırmak için kullanılan kompleks oluşturmalar
- Yüzey aktif madde içermeyen özel dispergatörler olarak, poliakrilatlar ve fosfonatlar
- İndirgen madde olarak, sülfid ve hidrosülfid (hidrojenperoksit ile ağartma sırasında, oksiselüloz oluşumu riskini ortadan kaldırmak için).

2.3.5. Ağartma

Bazik işlem sonrası pamuk daha hidrofil hale gelmektedir. Ancak yıkama ve alkali ekstraksiyonu ile tamamen uzaklaştırılamayan renkli maddeler nedeniyle, orijinal renk değişmeden kalmaktadır.

Materyalin koyu renklere boyanması gerekiyorsa, ağartmaya gereksinim duyulmadan doğrudan boyanabilmektedir. Diğer taraftan, lifin pastel renklerde boyanması gerekiyorsa ya da sonradan bir baskı işlemi yapılacaksa, ağartma zorunlu bir adımdır. Bazı durumlarda, koyu renklerde bile bir ön ağartma gerekli olabilmektedir. Ancak

bu tam bir ağartma işlemidir. Ağartma tüm materyal formlarında (iplik, dokuma ve örme kumaş) gerçekleştirilebilmektedir.

Selüloz lifleri için en sık kullanılan ağartma maddeleri, aşağıdaki oksidatif ağartma maddeleridir:

- hidrojenperoksit (H_2O_2)
- sodyumhipoklorit ($NaClO$)
- sodyumklorit ($NaClO_2$).

Bunlardan ayrı olarak, perasetik asit de kullanılabilir. Ayrıca beyazlatma etkisi elde etmek amacıyla, optik beyazlatıcı maddeler de yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Hidrojenperoksit İle Ağartma: Ağartma tek başına bir işlem olarak ya da diğer işlemlerle kombine edilerek (Örneğin, ağartma/hidrofilleştirme veya ağartma/hidrofilleştirme/haşıl sökme kombine edilerek) gerçekleştirilebilmektedir.

Tekstil materyali, pH 10.5-12'de hidrojenperoksit, sud kostik ve hidrojenperoksit stabilizatörleri içeren çözelti içerisinde işleme sokulmaktadır. Son araştırmalar peroksitte ağartmayı sağlayan maddenin HOO^- anyonu olmadığını, aynı zamanda süperoksit olarak da bilinen $OO^{\bullet}$ dioksit radikali olduğunu göstermiştir. Ağartmayı sağlayan radikallerin oluşumuyla rekabet halinde, selüloz liflerine etki eden ve liflerin depolimerizasyonundan sorumlu olan $OH^{\bullet}$ radikalleri de oluşmaktadır. $OH^{\bullet}$ radikallerinin oluşumunda, demir, mangan, bakır, vs. gibi metaller katalitik etki göstermektedirler. $OH^{\bullet}$ 'in kontrolsüz bir şekilde oluşumu sonucu meydana gelen katalitik zararın önlenmesi, çoğunlukla katalizörleri etkisiz hale getiren kompleks oluşturmaların (stabilizatörlerin) kullanımıyla sağlanmaktadır. Mg hızlarıyla ($MgCl_2$ veya $MgSO_4$) birlikte sodyum silikat ve iyon tutucu/kompleks oluşturmaları (EDTA, DTPA, NTA, glukonatlar, fosfonatlar ve poliakrilatlar), stabilizatör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Hidrojenperoksit ağartmasında kullanılan diğer yardımcı maddeler, emülsifiye etme, dispersiyon oluşturma ve ıslatma özelliklerine sahip yüzey aktif maddelerdir. Kullanılan yüzey aktif maddeler, çoğunlukla alkilfenoletoksilatlar veya biyolojik olarak parçalanabilen yağ alkolü etoksilatları gibi nonyonik bileşikler ile anyonik

bileşiklerin (alkilsülfonatlar ve alkilarilsülfonatlar) kombinasyonlarıdır (Ullmann, 2000).

Çalışma sıcaklıkları, oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Ama iyi bir ağartma etkisi, işlem yaklaşık 60-90 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştiğinde meydana gelmektedir.

Bazı durumlarda (örneğin, yün gibi alkaliye karşı hassas lifler ile karışım halindeki pamuk ağartılacağı zaman), hidrojenperoksit ile nötr ortamda (pH 6.5 - 8 aralığında) ağartma yapmak da mümkün olabilmektedir. Bu pH koşullarında ağartma etkisini sağlamak için, aktivatörlere ihtiyaç duyulmaktadır. pH 6.5'un altında, $\text{HOO}^* - / \text{O}_2^*$ oranının bozulduğu ve H_2O_2 'nin H_2O ve O_2 'ne parçalandığı unutulmamalıdır. Bu koşullarda hidrojenperoksit boşa harcanmaktadır (aktif olmayan O_2 gazının üretimi).

Ağartma işlemleri, soğukta bekletme-emdirme ağartması, buharlama koşullarında ağartma ve uzun flottede ağartma işlemlerini de içerecek şekilde, çok çeşitli şekillerde uygulanabilmektedir.

Peroksit ağartmasının aktif maddesinin anyonik yapıda olmasından dolayı (hidrofil karakterde), bu ağartma yöntemiyle, lif polimerlerini etkilemeden sadece doğal liflerde renkli hidrofob maddeleri parçalamak mümkün değildir.

Sodyumhipoklorit İle Ağartma: Bu ağartma maddesinin yüksek reaktifliğe sahip olması, hidrojenperoksit nazarın daha ılıman işlem koşullarının (pH 9–11 ve 30 °C'nin üzerinde olmayan sıcaklıklar) uygulanmasını zorunlu kılmaktadır. Aksi takdirde selüloz liflerinin zarar görme tehlikesi söz konusu olmaktadır.

Hipokloriti tamamen elimine etmek ve ağartma sırasında meydana gelen kloraminleri parçalamak amacıyla, ağartma adımının ardından bir anti-klorlama işlemi yapılmaktadır.

Sodyumhipoklorit ile ağartma, kesintili (örneğin overflow, jet, jigger, haspel), yarı-kesintili (pad-batch) ya da kesintisiz şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca hipoklorit ve hidrojenperoksidin kullanıldığı iki adımlı bir yöntem de uygulanmaktadır.

Ekolojik nedenlerle hipokloritin ağartma maddesi olarak kullanımı azalmaktadır. İplik ve örme kumaşlar için yüksek bir beyazlık derecesinin gerekli olduğu durumlarda, beyaz kalacak (örneğin, çarşaflar) ya da beyaz zemin gerektiren

materyaller için veya zemin boyarmaddesinin ağartma işlemiyle aşındırıldığı işlemler için ise halen kullanılmaktadır.

Sodyumklorit/klorat İle Ağartma: Klorit/klorat ağartması, azalmasına rağmen, sentetik lifler, pamuk, keten ve diğer selülozik lifler için, birçok durumda da hidrojenperoksit ile kombine edilerek, hala uygulanmaktadır.

Ağartma maddesi, hidrojenperoksit ile karşılaştırıldığında tamamen farklı bir çalışma mekanizmasına sahip olan, klordioksit gazıdır (ClO_2). Hidrojen peroksitteki süperoksit radikal iyonunun hidrofil olmasına ve bu nedenle de lifin öncelikle hidrofil kısımlarında etki göstermesine (lif polimerine etki etmesine) karşılık, ClO_2 öncelikle materyalin, sak liflerindeki odunsu kısımlar gibi, hidrofob kısımlarına absorbe olmaktadır. Bu nedenle, özellikle sentetik lifler ve pamuğa nazaran daha yüksek hidrofob yabancı madde yüzdesine sahip olan keten gibi sak lifleri için, mükemmel (yüksek bir beyazlık derecesi sağlayan ve liflere zarar verme tehlikesi olmayan) bir ağartma maddesidir.

Klordioksit bir gaz olarak, dayanıklı olmadığı ve ancak yaklaşık % 1'lik sulu çözelti halinde saklanabildiği için, sulu bir çözelti olarak kullanılacağı yerde oluşturulmalıdır. Günümüzde ClO_2 oluşturmak için endüstriyel kullanıma sahip iki temel kimyasal mevcuttur ve bunlar sodyumklorit ve sodyumklorattır. Sodyumklorat, sodyumklorite nazaran oldukça daha ucuz olmasına rağmen, sodyumkloratın ClO_2 'e dönüştürülmesi daha zor ve pahalı olmaktadır ve bu da sodyumkloratın neden daha az kullanıldığını açıklamaktadır.

Hem sodyumklorat, hem de sodyumklorit kuvvetli asidik koşullarda (formik asit ya da asetik asit ile pH'ın 3.5–4 olduğu koşullarda) uygulanmaktadırlar. Klordioksit çözeltileri, paslanmaz çelik dahil metalik malzemeler üzerinde büyük bir korozyon etkiye sahiptir. Ekipmanın paslanmaz çelik kısımlarını korumak amacıyla, korozyon önleyici olarak sodyumnitrat kullanılmaktadır. Aynı zamanda asidik koşullara dayanıklı deterjan/ıslatma maddelerinin seçilmesi gerekmektedir. Diğer taraftan, asidik ortam için kullanılan okzalik asit, metal iyonlarının tutulmasını da sağladığı için, iyon tutucuların kullanılması şart değildir. Farklı yardımcı maddelerin ilave edilme sırası, konsantre sodyumklorit/klorat ile asitlerin ile direkt olarak temasını önlemek amacıyla kontrol edilmektedir.

Tekstil materyali, emdirme ya da uzun flottede çektirme yöntemine göre ağartılmaktadır. Sıcaklık normalde 95 °C'da tutulmalıdır, ancak zehirli madde ve korozyon problemlerini azaltmak amacıyla, sodyumklorit için aktivatör olarak formaldehitin kullanıldığı soğuk yöntemlerde geliştirilmiştir.

Klordioksit ağartmasının avantajları, elde edilen yüksek beyazlık dereceleri ve liflerde zarar meydana gelme riskinin bulunmamasıdır. Başlıca dezavantajları ise makinelerin maruz kaldığı yüksek zorlanmalar ve kloritin (veya kloratın) üretim ve aktivasyon yöntemine bağlı olarak lifler üzerinde bulunabilecek klor kalıntılarıdır. Günümüzde sodyumklorat için indirgen madde olarak hidrojenperoksidin kullanıldığı ve İO oluşturmada CIO₂ meydana getiren teknolojiler de bulunmaktadır.

Perasetik Asit İle Ağartma: Perasetik asit, hidrojenperoksit ve asetik asitten üretilmektedir. Hazır olarak satın alınabilmekte ya da işlem sırasında oluşturulabilmektedir. Optimum ağartma etkisi, pH 7-8 gibi çok dar bir aralıkta sağlanmaktadır. pH 7'nin altında beyazlık derecesi keskin bir şekilde düşmekte ve pH 9'un üzerinde ise liflerin polimerizasyon derecesinin düşmesine bağlı olarak liflerde zarar meydana gelmektedir.

Perasetik asit hidrojenperoksidin kullanılmadığı bazı durumlarda sentetik lifler için (örneğin poliamid) kullanılabilir.

Pamuk ön terbiyesiyle ilgili başlıca çevresel sorunlar, suya emisyonlardan kaynaklanmaktadır.

Emisyonların karakteristikleri materyalin bulunuş formu, uygulanan işlem sırası, bazı işlemlerin tek adımda başka işlemlerle kombine edilerek uygulanması, vs. gibi faktörlere bağlı olarak farklılıklar göstermektedir (IPPC, 1996).

2.4. Tekstil Ön Terbiye İşlemlerinden Kaynaklanan Çevresel Sorunlar

Aşağıda, ön terbiyede yer alan çeşitli işlemlerde en fazla rastlanan sorunlar hakkında kısa bilgi verilmektedir.

2.4.1. Haşıl sökme ve hidrofilleştirme

Pamuklu ve pamuklu karışımı kumaşların işlendiği tipik bir işletmedeki tüm işlemler arasında, haşıl sökme en büyük emisyon kaynağını oluşturmaktadır. Özellikle doğal

haşıl maddelerinin söküldüğü durumlarda, haşıl sökmeden gelen yıkama suları, nihai atık sulardaki toplam KOİ'nin % 70'ini oluşturabilmektedirler. Ne enzimatik ne de oksidatif haşıl sökmenin, haşıl geri kazanımına izin vermemesine karşılık, bazı sentetik haşıl maddelerinin kullanıldığı durumlarda haşılın geri kazanılması teknik olarak mümkündür, ancak fason çalışan işletmeler için uygulanması zor olmaktadır.

Pamuklu dokuma kumaşlarla karşılaştırıldığında, iplik ve örme kumaşlardaki yabancı maddelerin uzaklaştırılması, kirlilik yükü açısından daha önemsizdir. Yine de örgü yağları (örme kumaşlar için), harman yağları ve preparasyon maddelerinin (pamuk, sentetik lifler ile karışım halinde bulunduğu) uzaklaştırılmasının meydana getirdiği KOİ yüklerine ve bu maddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliklerine dikkat edilmelidir. Sentetik ester yağları gibi maddeler, suda kolaylıkla emülsifiye olabilmekte veya çözülebilmekte ve biyolojik olarak da kolaylıkla parçalanabilmektedirler. Asıl problemler, pamuk ya da poliamidin melastan ile karışımlarında bulunan silikon yağları gibi, zor emülsifiye olan ve biyolojik olarak da az parçalanabilen maddelerin var olması durumunda ortaya çıkmaktadır (IPPC, 1996).

2.4.2. Merserizasyon

Merserizasyon, atık suya geçen ve nötrale edilmesi gereken büyük miktardaki kuvvetli alkaliden sorumludur. Nötralizasyon sonucu uygun bir sodyum tuzu oluşmaktadır. Bu bağlamda soğuk merserizasyon sıcak merserizasyona nazaran daha yüksek emisyon yüküne sebep olmaktadır. Kesintisiz çalışma şeklinde, gerekli sürenin sağlanabilmesi ve banyonun soğutulmasının mümkün olabilmesi için, işlem sırasında banyonun bir kısmının sürekli olarak dışarı alınıp ve soğutulması gerekmektedir. Bu da, soğuk merserizasyonda daha yüksek hacimde banyonun gerekli olması anlamına gelmekte ve eğer sudan geri kazanılmıyorsa daha yüksek emisyonların oluşmasına sebep olmaktadır. Merseizasyon banyoları genellikle geri kazanılmakta ve tekrar kullanılmaktadırlar. Bu mümkün olmadığında da, diğer ön terbiye işlemlerinde alkali olarak kullanılmaktadırlar (IPPC, 1996).

2.4.3. Hidrojenperoksit ile ağartma

Hidrojenperoksit ağartması sırasında meydana gelen parçalanma reaksiyonu sonucu, yalnızca su ve oksijen oluşmaktadır. Ancak çevresel açıdan, stabilizatörlerin kullanımı ile ilgili sorunlar dikkate alınmalıdır. Bu ürünler, EDTA ve DTPA gibi biyolojik olarak elimine edilebilirliği düşük olan ve atık su arıtma sistemlerinden

parçalanmadan geçebilen kompleks oluşturunucular içerebilmektedirler. Bunların metaller ile oldukça dayanıklı kompleksler oluşturma yetenekleri daha da önemlidir. Çünkü atık su içerisinde bulunan ağır metalleri mobilize edebilmekte ve daha sonra karışımları su içerisinde serbest bırakabilmektedirler.

İnorganik klor bileşikler (örneğin, boyama ve baskıdan gelen NaCl ve bitim işlemlerinden gelen $MgCl_2$) içeren atık sular, hidrojenperoksit ağartmasından gelen atık sularla karıştırıldıklarında, konsantrasyon, pH, süre ve sıcaklığa da bağlı olarak, bunların kloritlere/hipokloritlere okside olabilirler (EURATEX, 2000). Bu nedenle, ağartma klor esaslı ağartma maddeleri kullanılmadan yapılsa bile, atık suda AOX bulunabilmektedir (UBA, 1994).

2.4.4. Sodyumhipoklorit ile ağartma

Günümüzde hipokloritin kullanımı, ekolojik nedenlerden dolayı sadece örme kumaşlarla ilgili birkaç özel durum ve iplik ağartmasında yüksek beyazlık derecesinin istendiği bazı durumlar ile sınırlı kalmaktadır. Sodyumhipoklorit ile ağartma, gerçekten de İÖ olarak bilinen organik halojen bileşiklerini oluşturan ikincil reaksiyonların meydana gelmesine yol açabilmektedir.

Ağartma hipoklorit ile yapıldığında, aynı zamanda havaya klor emisyonu da oluşabilmektedir (Belçika, 2002).

Uygulamalı Çevresel Araştırma Enstitüsü'ne (Stockholm Üniversitesi) göre, 1991-1992 yıllarında, sodyumhipoklorit ile ağartma yapan bir tekstil fabrikasına ait atık çamurunda dioksinlere rastlanmıştır. Daha sonraki incelemeler, hipoklorit içerisinde pentaklorfenol bulunduğunu göstermiştir (Sweden, 2001).

2.4.5. Sodyumklorit ile ağartma

Sodyumklorit ağartması da atık suda AOX oluşumundan sorumlu olabilmektedir. Fakat klorit ağartması sırasında oluşan AOX miktarı, sodyumhipoklorite nazaran çok daha düşüktür (hipokloritten kaynaklanan AOX miktarının ortalama % 10'u, maksimum % 20'si kadar) ve sodyumkloritin konsantrasyonu ya da işlem sıcaklığıyla ilişkili değildir (UBA, 1994). Son araştırmalar, AOX oluşumunun sodyumkloritin kendisinden kaynaklanmadığını, safsızlık olarak bulunan ya da aktivasyon maddesi olarak kullanılan klor veya hipokloritten kaynaklandığını göstermiştir. ClO_2 'in AOX oluşumuna sebebiyet vermeden üretilbildiği yeni teknolojilerde bulunmaktadır.

Zehirli olması ve korozyon riski yaratmasından dolayı, sodyumkloritin kullanılması ve depolanması özel dikkat gerektirmektedir. Sodyumkloritin yanıcı ve indirgen maddelerle karışımları, özellikle ısıya sürtünmeye ya da çarpmaya tabi tutulduklarında patlama tehlikesine yol açabilmektedir. Sodyumklorit, asitlerle temas ettiğinde klordioksit oluşturmaktadır. Bunlara ilaveten, sodyumkloritin parçalanması sonucu yanmayı destekleyen oksijen açığa çıkmaktadır.

2.5. Tekstil Yardımcı Maddeleri

2.5.1. Yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif maddeler, endüstriyel ve evsel uygulamalar için sentetik deterjanlar olarak dünya çapında kullanılan en büyük ve önemli bileşiklerdir. Hidrofilik ve hidrofobik gruplar içermektedirler (Sanz *ve diğ.*, 2003). Değişik uzunlukta alkil zincirleri mevcuttur. Yüzey aktif maddeler, yardımcı maddelerin bir sınıfından ziyade, organik bileşiklerin bir sınıfını temsil ettikleri için, bu bölümdeki tanımlanmaları alışılmış olandan farklı olmaktadır. Bu bileşiklere ayrı bir bölüm ayrılmasının nedeni, bunların tekstil sanayinde birçok değişik amaç (örneğin, lubrikantlar, antistatikler, ıslatıcılar, vs.) için kullanılmalarıdır. Yüzey aktif maddelerin buradaki gibi ortak bir bölümde ele alınması, ekin diğer kısımlarında tekrarların meydana gelmesini önlemektedir.

Yüzey aktif maddeler, bir tekstil yardımcı maddesinin temel aktif maddesini oluşturabilecekleri gibi, yardımcı maddeler, boyarmaddeler, baskı patlan ve kaplama pastalarının formülasyonlarında katkı maddeleri (örneğin, boyarmaddeler içindeki dispersantlar, preparasyon maddelerindeki emülgatörler, vs.) olarak da kullanılabilirler.

Tekstil sanayinde kullanılan yüzey aktif maddeler yıkama maddeleri, boya flottesini katkı maddeleri, ıslatıcılar, yumuşatıcılar ve antistatik maddeler olmak üzere, beş ana başlık altında sınıflandırılmaktadırlar.

Yüzey aktif maddeler, moleküllerinde en az bir hidrofob ve bir hidrofil grup içeren organik polar bileşiklerdir. Yüzey aktif maddeler kimyasal yapılarına göre nonyonik, anyonik, katyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılmaktadırlar.

2.5.1.1. Nonyonik yüzey aktif maddeler

Nonyonik yüzey aktif maddeler, tekstil sanayinde çeşitli amaçlar için (örneğin, yıkama/ dispergir maddeleri olarak, egalize maddeleri olarak, vs.) yaygın olarak kullanılmaktadırlar, Genellikle kullanılan nonyonik yüzey aktif maddelere bazı örnekler:

- Yağ alkol etoksilatlar
- Yağ aminleri etoksilatlar
- Yağ asitleri etoksilatlar
- Triglicerit etoksilatlar
- Alkilfenol etoksilatlar
- Etilenoksit/propilenoksit katılım ürünleridir.

Etoksillenmiş yağ alkolleri, asitler ve trigliseritler, genellikle biyolojik olarak parçalanabilmektedirler. Diğer taraftan, etilenoksit/propilenoksit katılım aminleri ve alkilfenol etoksilatlar (APEO) biyolojik olarak zor bozunan yüzey aktif maddelerdir ve sudaki çözünürlüklerinden dolayı bunların elimine olmaktadır.

Alkilfenol etoksilatlar grubundaki en çok kullanılan ve bilinen yüzey aktif maddeler olan nonilfenol etoksilatlar (NPE), ciddi çevresel sorunlar ortaya çıkarmaktadırlar.

APEO, etoksi gruplarının adım adım uzaklaşması şeklinde parçalanmaktadır. Bu yolla sonuçta, lipofil karakterleri ve zor parçalanabildikleri nedeniyle biyolojik birikim gösteren alkilfenoller oluşmaktadır. Alkilfenoller (özellikle oktil- ve nonilfenoller) suda yüksek derecede toksik etki göstermekte olup, bunların suda yaşayan canlıların endokrin sistemlerini bozarak üremelerini etkiledikleri bildirilmektedir.

Yalnızca önemsiz miktarda APEO'nun veya bunların metabolitlerinin su ortamına girmesine izin veren yüksek etkili atık su arıtma sistemlerinde ise, çamur oluşumu nedeniyle sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bu çamur, organik materyalleri tamamen bozuşturabilen yakma veya piroliz gibi işlemlere maruz bırakılmadıkça, işlem görmüş veya görmemiş çamurların zirai alanlara yayılmasından veya çürütme ve toprağa gömerek depolama ünitelerinden gelen sızıntılar nedeniyle, APEO veya bunların metabolitleri yüzey veya yeraltı sularına karışabilmektedirler.

Birçok ülkede NPE kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. Ayrıca bu yüzeyaktif maddeler, Su Çerçeve Direktifi kapsamında öncelikli olarak düzenlenmeleri hedeflenen "Öncelikli Tehlikeli Maddeler" listesinde yer almaktadırlar.

2.5.1.2. Anyonik yüzey aktif maddeler

Tekstil işlemlerinde yaygın olarak kullanılan anyonik YAM'ler sülfatlar (örneğin, alkol etoksisülfatlar, alkanolamid sülfatlar, sülfatlanmış bitkisel yağlar), sülfonatlar (örneğin, alkilbenzensülfonatlar, sülfonatlanmış bitkisel yağlar, naftalin sülfonatlar, linyinsülfonatlar) alkil eterfosfatlar ve karboksilatlardır (yağ asidi kondenzasyon ürünleri, yağ asitlerinin alkali tuzları) olarak verilebilir.

Bunların en yaygın olarak kullanılanları, düz zincirli ve biyolojik olarak büyük ölçüde parçalanabilen bileşiklerdir (örneğin, alkilbenzensülfonatlar, yağ alkilsülfatlar, vs.). Dayanıklı anyonik yüzey aktif maddelere en iyi örnekler, küp, kükürt ve dispers boyalar için dispersant olarak çokça kullanılan linyinsülfonatlar ve naftalinsülfonik asidin formaldehit ile oluşturduğu kondenzasyon ürünleridir.

Anyonik yüzey aktif maddeler birçok avantaja sahiptirler: bunlar iyi yağ emülgatörleri ve boya dispersantlarıdır. Bunlar mükemmel ıslatıcılar olmalarının yanı sıra, pahalı da değildirler. Buna karşılık, yüksek seviyede köpük oluşturmaktadırlar ve sülfat esaslı yüzey aktif maddeler kalsiyum ve magnezyuma karşı hassas olabilmektedirler (EPA, 1995).

2.5.1.3. Katyonik yüzey aktif maddeler

Katyonik YAM'ler tekstil işlemlerinde oldukça az kullanılmaktadırlar. Bunların en çok kullanım alanları, kumaş yumuşatıcı olarak, antiseptik olarak çamaşır deterjanlarında ve bunun yanı sıra endüstriyel kullanımları vardır (Ying, 2005). Bunlara bir örnek olarak, suda çözülebilen dayanıklı maddeler olan ve katyonik boyalarda retarder olarak kullanılan kuarterner amonyum bileşikleri (tuzları) verilebilmektedir. Katyonik YAM'ler, tüm YAM sınıfları içerisinde, büyük farkla en yüksek toksisiteye sahip olanlardır (UBA, 2001).

2.5.1.4. Amfoterik yüzey aktif maddeler

Amfoterik YAM'ler, tekstil sanayisinde yaygın olarak kullanılmamaktadırlar. Bunların esas avantajı, asidik ve bazik ortamlarda ve hem katyonik hem de anyonik YAM'ler ile birlikte kullanılabilme özellikleridir.

Kuarter amonyum bileşici türevleri çok nadir olarak kullanılırlarken, diğer düşük toksisite tiplerinin kullanımı artmaktadır. Bunlara örnek olarak betain türevleri, imidazolinler ve modifiye yağ aminoetilatlara (bunlar, poliestere liflerinin indirgen yıkanmasında oligomerlerin uzaklaştırılması için, çok yüksek emülsifiye ve çözme kapasitesine sahiptirler) verilebilir (IPPC, 1996).

2.5.2 Deterjanlar/İslatıcılar

Bu yardımcı maddeler, ağırlıklı olarak ön terbiye işlemlerinde (hidrofilleştirme, mersezyasyon, ağartma):

- Tekstil materyalinin tam olarak ıslatılmasını
- Lipofilik safsızlıkların emülsifikasyonunu
- Çözünmeyen maddelerin ve parçalanma ürünlerinin dispersiyonunu sağlamak amacıyla kullanılmaktadırlar.

Bu amaçla daha sıkça kullanılan bileşikler, nonyonik ve anyonik yüzey aktif maddelerdir. Piyasada mevcut bazı ürünler için örnekler Tablo 2.5'de listelenmektedirler.

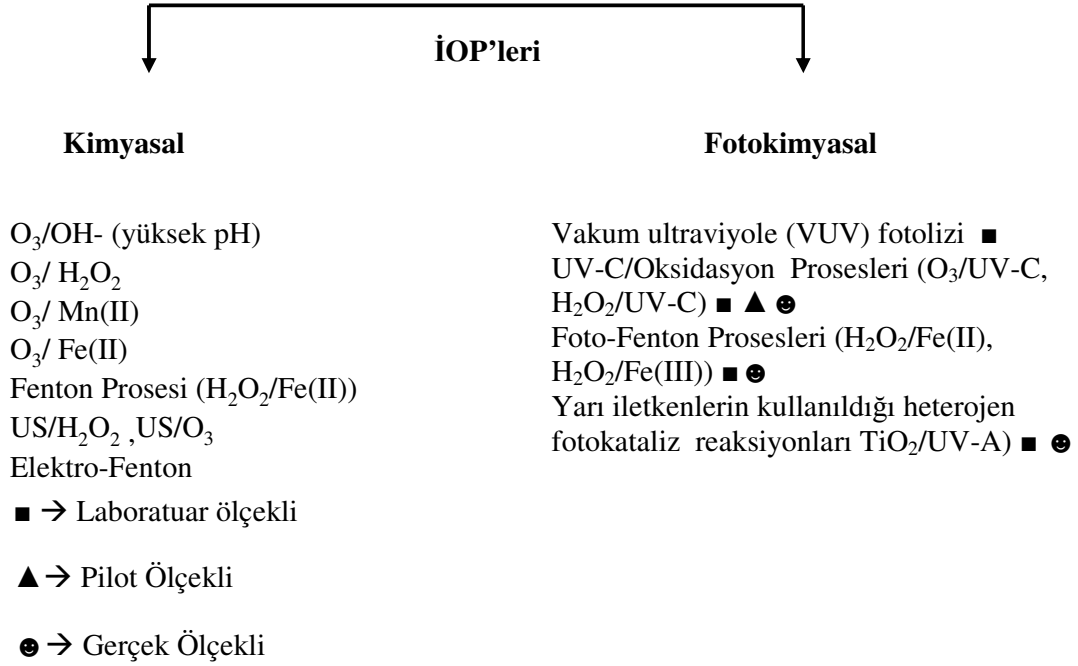
Tablo 2.5: Deterjan/ıslatıcı olarak kullanılan tipik bileşikler (EURATEX, 2000).

Sınıf	Piyasada mevcut ürünlere örnekler	Biyolojik olarak parçalanabilirlik (1)	Biyolojik olarak elimine edilebilirlik (2)
Nonyonik	Alkol ve yağ alkolleri etoksilatlar	> % 90	% 80 – 85
	Yağ asitleri etoksilatlar	>%90	% 80 – 85
	Alkilfenol etoksilatlar (APEO'lar)	~%60	%54-58(toksik metabolitler)
	Yağ aminleri etoksilatlar	% 60 - 80	% 72 – 73
	Alkilsülfonatlar	> %98	
Anyonik	Alkilarilsülfonatlar	>%98	
	Alkilsülfatlar	>%98	
	Dialkilsülfosüksinatlar	> % 98	
	Alkilkarboksilatlar (örneğin sodyum palmitat,-stearat)	>%98	
	Sülfatlanmış alkanolamidler	saptanmadı	
Notlar: (1)OECD-testi301E (2) OECD-testi 302B			

2.6. İleri Oksidasyonun Önemi ve İlgili Genel Bilgiler

İleri oksidasyon teknikleri biyolojik arıtılabilirliğin artması, yüzey aktifliğin azaltılması (köpük oluşumu, hidrofobisite gibi), KOİ ve çözünmüş organik karbon azalması ile sonuçlanan bir çok yüzey aktif ve benzerlerinin moleküler yapısını

değiştirip düzenlemektedir (Sanz ve diğ., 2003). Araştırmacılar çevresel kirlenmelerle ilişkili olarak ekolojik risklere ve insan sağlığına artan duyarlılıktan dolayı çevresel düzenlemelerde son 20 yılın üzerinde daha katı kurallar bularak alınmasını sağlamışlardır. Bu yüzden bu ihtiyaçları daha az bir maliyetle gerçekleştirmek için daha ileri arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir grubu İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) olarak tanımlanır.



Şekil 2.1. İOP'lerin şematik gösterimi.

Bu prosesler genel olarak güçlü bir oksidan olan, seçici olmayan, üretilmesi kolay, kısa ömürlü elektrofilik karakterli ve yüksek oranda reaktif olan ($OP = 3.2 \text{ eV}$) hidroksil radikali ($\bullet OH$) üretimi ve kullanımı gerektirir (EPA, 1998; Oppenlaender, 2003). Biyolojik olarak ayrışamayan, çoğunlukla toksik ve/veya inert kirleticilerin oksidasyonu için gerekli hidroksil radikali fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan yollarla üretilir. Bu proseslerin en önemli özelliği endüstriyel bir atıksuyun toksisitesini azaltması ve biyolojik arıtılabilirliğini arttırmasıdır. Fotokimyasal proseslerde oksidasyon için yararlanılan ışık türü ultraviyole ışık (UV)'tır. UV elektromagnetik spektrumun doğal bir bileşenidir. UV ve yakın UV, görünür dalga boyundan düşük ($\lambda = 100\text{--}390 \text{ nm}$ aralığı) dalga boyu aralığındadır.

Bu oksidasyon prosesleri, Vakum ultraviyole (VUV) fotolizi, UV-C/Oksidasyon Prosesleri (O_3 /UV-C, H_2O_2 /UV-C), Foto-Fenton Prosesleri (H_2O_2 /Fe(II), H_2O_2 /Fe(III)), Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonlarıdır (örn. TiO_2 /UV-A). İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan UV ışığı türleri; UV-A (yakın-UV) ve UV-C'dir (EPA, 1998). Bunların başlıca uygulama alanları, ilaç ve tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımı, biyolojik olarak ayrışamaz bileşiklerin oksidasyonu, içmesuyu arıtımı, toksik kirleticilerin mineralizasyonu, toksik patlayıcıların degradasyonu, atıksuyun yeniden kullanımı, proses suyu arıtımı, kimya ve biyokimya laboratuvarları, ultra saflıkta su üretimi ve biyolojik olarak ayrışamaz bileşiklerin oksidasyonudur. Bu çalışma kapsamında çamur oluşturmama, KOİ parametresinde önemli bir azalma ve kısa reaksiyon süresi gibi olumlu özelliklerinden dolayı H_2O_2 /UV-C prosesi esas alınmıştır.

Tablo 2.6'daki sınıflandırmaya göre çevresel uygulamalarda, ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan UV ışığı türleri; UV-A (yakın-UV) ve UV-C'dir (EPA, 1998).

2.6.1. Fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin uygulama alanları

Fotokimyasal İOP'lerinin başlıca uygulama alanları; içmesuyu arıtımı (dezenfeksiyon), endüstriyel atıksu arıtımı (kısmi oksidasyon), biyolojik olarak ayrışmayan/zor ayrışan bileşiklerin oksidasyonu, toksik kirleticilerin arıtımı, atıksuyun yeniden kullanımı için ileri arıtma, proses suyu arıtımı, aktif çamur minimizasyonu, kimyasal/biyokimyasal üretim prosesleri ve ultra saflıkta su üretimi, sayılabilir (Parsons, 2004).

Ticari ölçekli İOP'ler genel olarak su için, Calgon Perox-Pure ve Rayox UV/ H_2O_2 sistemleri, Magnum CAV-OX UV/ H_2O_2 sistemi, WEDECO UV/ O_3 sistemleri, U.S. Filtre UV/ O_3 / H_2O_2 sistemi, Matrix UV/ TiO_2 sistemi, PTI UV/ O_3 , Zentox UV/ TiO_2 sistemi ve KSE Hava UV katalizörlü sistem olarak sınıflandırılabilir (EPA Handbook, 1998).

Tablo 2.6: Elektromanyetik spektrumun farklı dalga boylarında enerji seviyeleri ve meydana gelebilecek reaksiyonlar (EPA, 1998)

Dalga Boyu (nm)	Elektromanyetik Spektrum	Absorplanan Enerji veya Emisyon Enerjisi (kcal/Einstein*)	Absorplanan Enerjinin veya Emisyon Enerjisinin Sebep olduğu Değişiklik veya Hareket
200	↑ Morötesi ↓ UV-C	143	halojenli alifatiklerin fotolizi**
250	↑ Morötesi ↓ UV-B	114.4	halojenli alifatiklerin fotolizi**
300	↑ Morötesi ↓ UV-A	95.8	halojenli aromatiklerin fotolizi**
350	Morötesi (yakın UV)	81.2	halojenli aromatiklerin fotolizi**
400	Görünür Spektrum	71.5	elektronik transizyonlar
500	Görünür Spektrum	57.2	elektronik transizyonlar
600	Görünür Spektrum	49.7	elektronik transizyonlar
700	Görünür Spektrum	40.9	elektronik transizyonlar
1000	Kızılötesi (IR)	28.6	nükleer migrasyon
10000	Kızılötesi (IR)	2.86	nükleer migrasyon
10 ⁹	Mikrodalgalar	0.03 – 0.0003	elektron spin
10 ¹²	Radyo dalgaları	3 · 10 ⁻⁶	nükleer spin

*1 Einstein = 1 mol foton = 6.22 · 10²³ foton
** (genel olarak) elektron orbital hareketleri

2.6.2. H₂O₂/UV-C prosesi

İOP'nden biri olan H₂O₂/UV-C prosesi $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ gibi serbest radikallerin oluşumuna dayanır. Bu reaksiyonları başlama, ilerleme ve sonlanma zincir reaksiyonları olarak incelemek mümkündür. Temel H₂O₂ fotoliz reaksiyonları, bunların ürünlerinin reaksiyonları ve hız sabitleri aşağıdaki gibidir:

Başlama;



$\Phi_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.5$ (Kuantum verimi)

$\epsilon_i = 19.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (molar absorpsiyon katsayısı)

Φ , Kuantum verimi=kirletici tarafından absorblanan fotonların mol sayısı başına
dönüştürülen /giderilen kirleticinin mol sayısı

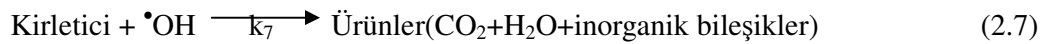
İlerleme;



Sonlanma;



Oksidasyon;



Burada net hidroksil radikali oluşumu, 1.denklem, 2.denklem ve 4. denklemden türetilabilir (Han ve dig. 2003, Lee ve diğ. 2004).

Bir ileri oksidasyon prosesinde, organik bir bileşiğin oksidasyonu doğrudan veya dolaylı fotolizle gerçekleştirilir. Aşağıdaki koşullar her ikisinin sağlanması halinde, organik molekül fotokimyasal dönüşüme uğrayabilir.

—elektronik olarak aşırı yüklenmiş durumda bir molekül üretmek için ışık enerjisi bir molekül tarafından absorblanır,

—aşırı yüklenmiş halin kimyasal değişimleri deaktivasyon prosesleriyle rekabet halindedir.

UV ışığın absorplanması ile ilgili durum fotokimyanın 1. yasası ile açıklanır. Burada bir molekül tarafından absorblanan ışık, molekülde fotokimyasal değişiklikler yapmada etkin olabilir. Molekül, farklı moleküler geçişe karşılık gelen elektromanyetik spektrumun bazı bölgelerinde ışığı absorblar. $[C]$ (mol L^{-1}) konsantrasyonundaki bir kimyasal türün direkt fotoliz oranı, Grattus-Draper yasası ve Stark-Einstein yasasının bir kombinasyonu ile ifade edilir;

$$-d[C]/C = I_0 \Phi_C f_C (1 - \exp(-A_t)) \quad (2.8)$$

Φ_C ; C maddesinin quantum verimi

I_0 ; gelen ışık akısı ($\lambda = 254 \text{ nm}$ 'de, birimi; Einstein $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$)

f_C ; C maddesi tarafından absorblanan UV ışığın, çözeltinin diğer bileşenleri tarafından absorblanan ışığa oranı (1 cm'de)

A_t ; çözeltinin toplam absorbansı (1cm'de),

$$f_C = \frac{\epsilon_c [C]}{\sum \epsilon_i [C_i]} \quad (2.9)$$

$$A_t = 2.3 L \sum \epsilon_i [C_i] \quad (2.10)$$

i ; tanımlanmış dalga boyunda ışığı absorblayan çözeltideki mevcut her türü ifade eder.

L ; foto reaktördeki etkin mesafe (cm)

ϵ_i ; molar absorbsiyon katsayısı (i 'ninci türün, $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Işığı absorblayan maddenin konsantrasyonu çok yüksek olduğunda, $\exp(-A_t)$ sıfıra yaklaşır ve 8. denklem;

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_0 \Phi_C f_C \quad (2.11)$$

şeklinde oluşur.

Eğer C çok küçük konsantrasyonda bir absorbent ise, ayrışma oranı 1. dereceden kinetik gösterecektir. Eğer C esas absorbent ise denklem sıfırıncı dereceden olacaktır. Absorbentin konsantrasyonu düşük olduğunda; $[1-\exp(-A_t)]$ Taylor serisinde benzer 1. dereceden bir reaksiyon ile genişletilebilir.

$$\frac{-d[C]}{dt} = 2.3L \Phi_C I_0 \epsilon_c [C] \quad (2.12)$$

Bu koşullar altında 2 absorblayıcı substratın fotolizi bir diğerinden bağımsız olacaktır. Tek bir absorbentin konsantrasyonu ara bir değerde ise;

8. denklem ;

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_0 \Phi_C (1-\exp(1-\alpha[C])) \quad (2.13)$$

$\alpha = 2.3 L \epsilon_c$ geçerlidir (Parsons, 2004).

Bunların yanında oksidasyon mekanizmasına bakılacak olursa organik bileşiklerin oksidasyonu iki yolla gerçekleşir, maddenin direkt fotolizi ve maddenin H_2O_2 'nin fotolizi ile oluşan $\bullet OH$ ile reaksiyonu olarak.

Fotolizin yanında C bileşiği $\bullet OH$ ile tepkimede bulunarak elimine edilebilir.

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_0 \cdot \Phi_C \cdot f_C (1-\exp(-A_t)) + k_{OH,C} [\bullet OH] [C] \quad (2.14)$$

$k_{OH,C}$; $\bullet OH$ ile C bileşiğinin 2. dereceden reaksiyon hız sabiti ($M^{-1} s^{-1}$)

Sadece dolaylı fotoliz esas alındığında varsayım olarak 1. dereceden hız sabiti kullanılabilir, çünkü $\bullet OH$ 'nin konsantrasyonunun reaksiyon aralığının üzerinde belli

bir değerden sonra sabit olduğu varsayılabilir, bu nedenle reaksiyon hız sabiti 1. dereceye indirgenir ve doğrudan fotolizin etkisi ihmal edilir;

$$-\ln C/C_0 = k' \cdot t \quad (2.15)$$

k' ; 1. dereceden hız sabiti, (s^{-1})

Lakin, aşırı H_2O_2 bir radikal inhibisyonuna sebep olduğundan eklenen hidrojen peroksitin olumlu etkisi sınırlıdır (Sanz, ve diğ., 2003).

$$-\frac{d[C]}{dt} = I_0 \Phi_C f_C + k' \cdot [C] \quad (2.16)$$

2.6.3. H_2O_2 /UV-C prosesine etki eden faktörler

2.6.3.1. pH etkisi

İlk olarak pH değerinin etkisi değerlendirilebilir. Üretilen radikallerin daha etkin kullanımı için atıksu pH'sının optimizasyonu sağlanmalı, çünkü karbonat ve bikarbonat gibi anyonlar $\bullet OH$ radikalini toplayacak ve karbonat radikal anyonunu oluşturacaktır. Bu da organik maddenin oksidasyonunda daha az etkindir. Ancak bu kayıplar düşük dozajdadır.

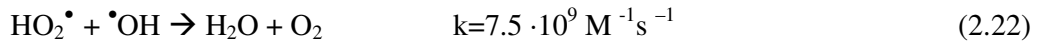
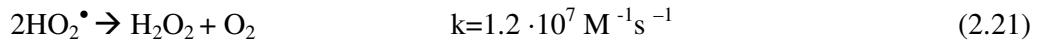
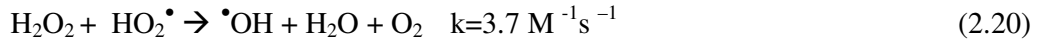
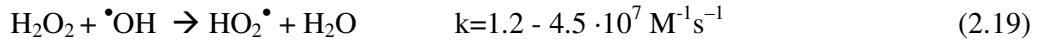


Eğer pH çok yüksekse, bu radikal oluşumu olmadan H_2O_2 'nin bozulmasına sebep olur. Genel olarak pH'nın proses verimi üzerindeki etkisi arıtılan atıksuyun tipine göre değişiklik göstermektedir. Bazı araştırmacılar optimum pH'yı 3 bazıları 5 olarak gösterirken bir kısım ise 2.5-11.5 arasında verimi etkilemediğini bulmuşlardır (Poole, 2004). Literatürde renk giderimi ile ilgili H_2O_2 /UV-C prosesi ile yapılan çalışmalarda değişen reaksiyon pH'ının arıtım verimini önemli derecede etkilemediği görülmüştür. KOİ ve TOK giderimin verimlerindeki artış oldukça önemsiz olduğu gözlemlenmiştir. Ancak k_d 'deki (1.derece renk giderim hız sabitinde) artma eğilimi önemli boyuttadır (Arslan-Alaton ve Balcıoğlu, 2001). Bir diğer çalışmada ise H_2O_2 /UV-C prosesinin uygun giderim için asidik koşullar gerektirdiği bulunmuştur. Bunun için atıksuya HCl ilavesi ile asidik bir özellik verilmiştir. Ancak bu çalışmada

esas alınan kirletici parametrenin asidik koşullardaki bozunması oldukça düşük bulunmuştur. Asit ilavesi ile klorür, $\cdot\text{OH}$ ile reaksiyon vererek inorganik radikal iyonları oluşturmuştur. Bu inorganik radikal anyonlar hidroksil radikallerine göre daha az reaktif olduklarından, bunlar kirleticinin bozulmasında katılmazlar. Bu sebeple, pH değerinin azalmasının bir sonucu olarak $\cdot\text{OH}$ konsantrasyonundaki azalma, kirleticinin giderim hızının yavaşlaması ile sonuçlanır (Behnajady ve diğ., 2003).

2.6.3.2. Oksidan (H_2O_2) dozunun etkisi

Artan oksidan dozunun belli bir konsantrasyona kadar iyi bir giderim sağladığı ancak belli bir konsantrasyondan sonra $\cdot\text{OH}$ radikali ile reaksiyona girerek verimi düşürdüğü gözlemlenmiştir (Cisneros ve diğ., 2002; Aleboyeh ve diğ., 2002; Behnajady ve diğ. 2003; Shu ve diğ. 2004; Kurbus ve diğ. 2003).



Burada $\text{HO}_2\cdot$ zincirleme radikal oluşum reaksiyonlarını devam ettirir, fakat $\cdot\text{OH}$ 'a göre daha düşük bir oksidan potansiyeline sahiptir. Bu yüzden arıtım performansını arttırmak için H_2O_2 konsantrasyonunun optimizasyonu çok önemlidir (Alaton ve diğ. 2001, Hwang ve diğ. 2003, Lee ve diğ., 2004).

2.6.3.3. Kirletici konsantrasyonunun etkisi

Farklı konsantrasyonlarda çalışıldığında kirletici konsantrasyonunun giderim verimi üzerine etkisi tahmin edilebilir. Kirleticinin konsantrasyonun artması, H_2O_2 konsantrasyonu aynı kaldığında, kirleticinin foto-oksidasyon verimliliği azalır. (Arslan-Alaton ve Balcıoğlu, 2001). Konuyla ilgili boyalar ile yapılan deneysel çalışmalarda, H_2O_2 konsantrasyonun aynı kalmasına rağmen artırılan ilk boyanın konsantrasyonu ile oksidasyon verimliliği azalmıştır. Boyar maddelerin $\lambda < 260$ nm'de molar absorpsiyon katsayısı yüksek olduğundan kirletici konsantrasyonundaki artış bir iç filtre etkisine neden olur (Behnajady ve diğ., 2003). Bunlara ek olarak,

kirletici konsantrasyonu KOİ üzerinde negatif bir etkiye sahiptir. Oksidasyonuna ihtiyaç duyulan bileşiklerin konsantrasyonunu artırdığından gerekli kimyasal oksidan miktarını da arttıracığından olumsuz bir etkiye sahiptir (Kurbus *ve diğ.*, 2003).

2.6.3.4. Reaksiyon süresinin etkisi

Yapılan çalışmalarda reaksiyon süresi, absorbans, KOİ ve TOK değerlerini olumlu olarak etkiler. Ancak belli bir arıtım sonunda atıksuyun oksidasyonu tamamlanmış olduğundan yukarıda sözü edilen parametrelerin gideriminde bir artış gözlenmemiştir (Hwang *ve diğ.*, 2003, Kurbus *ve diğ.*, 2003).

2.6.4. H₂O₂/UV-C ile ilgili deneysel çalışmalar

Tekstil atıksularının İOP ile artımıyla ilgili araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır (Majcen-Le Marchal *ve diğ.*, 1997; Galindo ve Kalt, 1998; Geargiou *ve diğ.*, 2002; Shen ve Wang, 2002). Bu araştırmaları suyun rengini giderme, biyolojik arıtılabilirliğini artırma ve toksisitesini yok etmek amacıyla uygulanmıştır. Deneysel çalışmalar sulu çözeltilerdeki azo boylarının karışımlarıyla devam etmiştir. Bu boyalar güçlü absorblayıcılar olduklarından dolayı, aynı zamanda filtre görevi görmektedirler. Işıma rekabeti nedeniyle yüksek dozlarda H₂O₂ gerekmektedir.

Boyanın tam parçalanma için yüksek dozda ışık yayılması, uzun arıtım periyotlarının ve optimum reaktör konfigürasyonlarının sağlanması gerektiği belirtilmiştir (Cisneros *ve diğ.*, 2002). Birbirinden farklı İOP ile tekstil atık sularının arıtılmasıyla ilgili sistematik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve direk fotoliz uygulamasının yetersiz kaldığı, uygun pH ve H₂O₂ seviyelerinde etkili arıtım yapılabileceği belirtilmiştir (Arslan *ve diğ.*, 1999, 2000, 2001, 2002a,b).

Tam ölçekte yeraltı sularının arıtımı için yıl boyunca çeşitli işletme koşullarında (en uygun pH, lamba gücü ve H₂O₂ konsantrasyonu) UV/H₂O₂ oksidasyon sistemi tasarımı 60–80 litre/dakika debiye göre yapılmıştır. Sonuçta, H₂O₂ konsantrasyonu 200ppm ve 180kW UV gücü olmak üzere 13 deneme süresinde test sonuçları elde edilmiş ve uçucu organik karbon giderimi %99.99 oranında giderildiği gözlemlenmiştir (Nicole *ve diğ.*, 1991).

Ayrıca yüksek yüklü deşarj atık sularının UV/H₂O₂ ile kimyasal oksidasyonu ile arıtılmasına ilişkin çalışmalar mevcuttur. Bu çerçevede, bir anyonik yüzey aktif

madde olan alkil benzen sülfonatın (LAS) parçalanması ve bu maddenin ön arıtılması konusunda çalışma yapılmıştır. (Sanz *ve diğ.*, 2003).

2.6.5. Gerçek endüstriyel atıksuların ileri oksidasyonu

UV ışık altında H_2O_2 (organik kirletici ile reaksiyona girecek 2 $OH\cdot$ üretirken (Crittenden *ve diğ.*, 1999), tekstil atıksuyunun sadece hidrojen peroksit ile oksidasyonunun asit ve alkali koşullarda etkisiz olduğu bulunmuştur (Tünay *ve diğ.*, 1996),

UV/ H_2O_2 prosesinde UV ışık şiddeti ve boyanın bozunması arasındaki ilişki araştırılmış ve boyanın ayrışmasının % 90'dan fazla kısmının 82 Wm^{-2} ışık şiddetinde gerçekleştiği bulunmuştur. Ancak 102 Wm^{-2} 'den sonra ışık şiddetinin artırılması ile boyanın ayrışma veriminde hafif bir artışa sebep olmuştur (Shen ve Wang, 2002).

Tekstil atık suyunun boyama proseslerinde yeniden kullanımı için ters osmoz ve UV/ H_2O_2 ile kombine arıtımının fizibilitesi değerlendirilmiştir. Ön oksidasyon çözünmüş organik karbonu verimli olarak mineralize ederken veya okside ederken iletkenlik ve sertlik giderimi oldukça düşük bulunmasına rağmen ön oksidasyonu takiben ters osmoz uygulandığı zaman çamur hacim indeksi değerleri ve ozmotik basınçta azalma görülmüştür (Kang *ve diğ.*, 2003).

Kağıt hamuru ağartmadan çıkan klorlu organiklerin sadece UV ile fotolizi organik bağlı klor ve rengin gideriminde fark edilebilir bir artış göstermediği bulunmuştur. Hidrojen peroksit ilavesi renk taşıyıcılarda ve poliklorlu oksidatif ligninlerin gideriminde azalma sağlamasına rağmen klor giderimini önemli oranda artırmadığı bulunmuştur (Wang *ve diğ.*, 2004).

2.6.6. H_2O_2 /UV-C prosesinin toksisiteye etkileri

Doğal organik maddelerin oksidasyonu ile yapılan bir çalışmada arıtma sonunda ortamda yüksek miktarda serbest bakır iyonun bulunmasından dolayı suda serbest bakır iyonlarının artışına dayanarak toksisiteye neden olduğu bulunmuştur (Parkinson *ve diğ.*, 2001).

UV ışığın sentetik tekstil atıksuyuna 1 saat süre ile ve 2 ml/L H_2O_2 ilavesi ile sonraki tekstil atıksuyunun biyolojik ayrışması sırasında mikrobiyal büyüme inhibisyonu % 47'den % 26'ya düşmüştür (Stanislaw ve Monika, 1999; Stanislaw *ve diğ.*, 2001).

2.6.7. H₂O₂/UV-C prosesinin biyolojik arıtılabilirliğe etkileri

Stilben esaslı floresan beyazlatıcı maddelerin iç filtre etkisi olması sebebiyle yapılan UV/H₂O₂ ön oksidasyonu sonunda biyolojik arıtılabilirlikte önemli bir gelişme elde edilememiştir (Hörsch *ve diğ.*, 2003). Nonyonik bir yüzey aktif maddenin H₂O₂/UV prosesi ile ön arıtımının biyolojik arıtılabilirliğe herhangi bir iyileştirici bir etkisinin olmadığı belirtilse de ozonlama ve H₂O₂/UV ile tekstil atık suyunun ön arıtımının biyolojik arıtım üzerinde iyileştirici etkisi olduğunu bulmuştur (Alaton ve Balcıoğlu, 2002b).

2.7. İnert KOİ Bileşenleri

Arıtma tesisinin çıkış akımındaki toplam organik madde miktarını giriş akımındaki çözünmüş (S_{II}) ve partiküler (X_{II}) kalıcı organik maddeler ile biyolojik arıtma esnasında sistem içerisinde üretilen çözünmüş (S_p) ve partiküler (X_p) metabolik ürünler belirlemektedir. Özellikle yüksek KOİ değerine sahip kuvvetli atıksulardaki çözünmüş inert KOİ, deşarj limitlerini sağlamada en önemli etkenlerden biri olmaktadır.

İnert KOİ bileşenlerinin belirlenmesi konusunda literatürde oldukça farklı yaklaşımlar yer almaktadır. 10–20 gün çamur yaşına sahip tam karışımli, laboratuvar ölçekli bir sistem önerilmiş ve girişteki çözünmüş inert KOİ'nin çıkıştaki çözünmüş KOİ değerine eşit olacağını ileri sürülmüştür (Ekama *ve diğ.*, 1984).

Sistem çıkışında, mikrobiyal aktivite sonucu üretilen çözünmüş inert ürünlerin yapısı tam olarak tanımlanamamaktadır. Bazı çalışmalarda, çözünmüş mikrobiyal ürünlerin sistemde kalıcı olduğu söylenirken, bazı çalışmalarda ise bunların giriş akımındaki biyolojik ayrışabilir KOİ'ye oranla çok daha yavaş bir şekilde ama biyolojik olarak ayrışabilir bir yapıda oldukları söylenmektedir.

Giriş akımındaki çözünmüş inert organik maddeler deneysel olarak Germirli *ve diğ.* (1991) tarafından önerilen metod kullanılarak belirlenmektedir. Bu metotta önceden glukoz-atıksu karışımına alıştırılmış biyokütle ile aşılana bir süzölmüş atıksu, diğeri glukoz ile beslenen iki aerobik kesikli reaktör kullanılır. Glukozun seçilmesinin nedeni, bu maddenin her organik maddenin biyolojik ayrışmasının metabolik yolunda gözlenen hayati önemi olan bir bileşen olmasıdır. Deneylerde kullanılan biyokütlenin alıştırılması, doldur boşalt reaktörlerde %50 glukoz çözeltisi

kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yöntemde, çözünmüş atıksu ve aynı konsantrasyonda glukoz çözeltisi iki ayrı reaktörde, alışmış aşı mikroorganizma ve gerekiyorsa nütriyent ilavesi ile kesikli olarak çalıştırılır ve zamana karşı çözünmüş KOİ değerleri izlenir. Atıksu ve glukozun KOİ değerleri bir minimuma ulaştığında, aradaki farktan S_{II} belirlenir. İncelenen atıksuyun çözünmüş KOİ profilinin minimum seviyesi $S_I + S_P$ değerine eşit olduğundan ve glukozun S_{II} 'nin sıfır kabul edilmesi nedeniyle ulaştığı minimum seviyenin S_P 'yi ifade etmesi bekleneceğinden;

$$(S_{II})_{Atıksu} = (S_{II} + S_P)_{Atıksu} - (S_P)_{Glukoz} \quad (2.23)$$

$$(S_P)_{Atıksu} \gg (S_P)_{Glukoz} \quad (2.24)$$

kabulu yapılmıştır. Her iki reaktör de aynı başlangıç çözünmüş KOİ değerine sahip olduğundan, aşı mikroorganizmanın hem atıksuya hem de glukozla alışmış olması nedeniyle bu kabulün geçerli olduğu belirtilmektedir.

Evsel ve tekstil atıksuları için daha önceden literatürde belirlenmiş inert KOİ konsantrasyonları Tablo 2.7 ve 2.8'de verilmektedir.

Tablo 2.7: Evsel atıksular için belirlenmiş inert KOİ oranları

Literatür	S_I/C_T	X_I/C_T	f_{ES}	f_{EX}
Ubay Çokgör, 1997	0.04	0.10		
Ubay Çokgör, 1997	0.04	0.06		
Orhon ve diğ., 1994	0.02	0.07		
Orhon ve Karahan, 1999	0.07	0.03	0.13	0.23
Orhon ve Karahan, 1999	0.06	0.06	0.10	0.26
Henze, 1992	0.02	0.18		
Solfrank ve Gujer, 1991	0.09	0.08		
Ekama ve diğ., 1986	0.05	0.13		

Tablo 2.8: Tekstil atıksuları için belirlenmiş inert KOİ oranları

Atıksu Tipi	C_{T1}	S_{T1}	X_{T1}	S_{I1}	S_{I1}/C_{T1}	
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%	
Organize Tekstil Endüstrisi Ham Atıksu	930	580	350	20	2.3	Orhon ve diğ., 2000
Organize Tekstil Endüstrisi Kimyasal Arıtma Sonrası	468	440	28	21	4	Orhon ve diğ., 2000
Denim Prosesi	1910	1570	340	240	13	Orhon ve diğ., 2001
Pamuk Son İşlemleri	2310	1900	400	170	7	Babuna ve diğ., 1998
Polyester Son İşlemleri	1985	1485	500	415	21	Babuna ve diğ., 1998

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Yöntem

Tekstil elyaf ön hazırlama adımımda yer alan yıkama işleminde sıkça kullanılan anyonik/nonyonik yüzey aktif maddelerin kullanıldığı tez çalışması üç aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada incelenen yüzey aktif maddenin aktif çamur sistemleri ile biyolojik arıtılabilirliği araştırılmıştır. İkinci aşamada H_2O_2 /UV-C prosesi ile kimyasal arıtılabilirliği incelenmiş ve en uygun ön arıtma koşulu belirlenmiştir. Son aşamada ise H_2O_2 /UV-C prosesi ile kimyasal ön arıtma sonrası biyolojik arıtma ile birlikte incelenen yarı anyonik yarı nonyonik yüzey aktif maddenin entegre arıtılabilirliği detaylı olarak incelenmiştir.

3.2 Seçilen Anyonik/Nonyonik Yüzey Aktif Maddenin Özellikleri

Çalışma için seçilen model kirletici anyonik/nonyonik yüzey aktif maddelerin karışımından oluşmaktadır. İncelenen yüzey aktif madde (YAM) bir tekstil firmasından sağlanmıştır. İlgili tekstil endüstrisinde kumaş yıkama işleminde uygulandığı konsantrasyon $0.5-1.5 \text{ g L}^{-1}$ ve proses pH'sı $10.5-11.0$ olarak verilmektedir. Yüzey aktif maddeye ait özellikler Tablo 3.1'de sunulmuştur. Bu çalışmada incelenen yüzey aktif maddenin KOİ eşdeğeri $0.804 \text{ mg KOİ/ mg YAM}$ olarak ölçülmüştür.

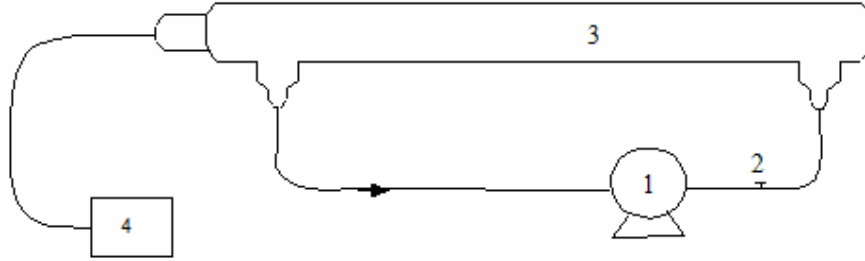
Tablo 3.1: Seçilen anyonik/nonyonik yüzey aktif maddenin 93/112EEC'ye uygun olarak hazırlanmış ürün güvenlik verilerinden derlenen fizikokimyasal ve ekotoksikolojik özellikleri.

Parametre	Değer veya Özellik
Şekil, renk	Sarı kehribar renginde opak sıvı
Kimyasal yapı	Anyonik yüzey aktifler, etoksile alkoller ve yanıcı olmayan solventlerin karışımı
Aktif içerik	Sulu emülsiyon içinde sülfonik asit türevi
Sudaki ağırlıkça %10'luk çözeltisinin pH'sı	6-8
Kaynama sıcaklığı	En az 100 °C
Sudaki çözünürlük	Çözünür
Biyolojik ayrışabilirliği*	% 50-100

H₂O₂/UV-C optimizasyon deneylerinin ardından söz konusu yüzey aktif madde, tekstil ön hazırlama işleminden kaynaklanan atıksuyu temsil edecek konsantrasyonda (804 mg L⁻¹ yüzey aktif madde formülasyonu veya 1000 mg L⁻¹ KOİ) ve pH değerinde (pH = 10) destile suda çözülüp hazırlanıp fotokimyasal ön arıtmaya ve ardından biyolojik aktif çamur sistemi ile arıtmaya tabi tutulmuştur.

3.3 Fotoreaktör

H₂O₂/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtılabilirlik çalışmaları Şekil.3.1'de gösterilen düzeneğe gerçekleştirilmiştir. 1920 mL kapasiteli silindirik, paslanmaz çelik fotoreaktörün (uzunluk = 95 cm; genişlik = 6 cm) merkezine, kuartz cam kılıfın içerisine 40 W gücündeki alçak basınç civa buharlı bir UV-C ışık kaynağı (%85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan sterilizasyon lambası) yerleştirilmiştir. Işık akısı ve etkin uzaklığı sırası ile hidrojen peroksit aktinometrisine göre ışık akısı 1.6025·10⁻⁵ Einstein L⁻¹ s⁻¹ ve etkin ışık yolu ise 4.31 cm olarak belirlenmiştir (Nicole ve diğ., 1990). Kesikli olarak çalıştırılan sistemde tam karışım debisi 80 cm³/dakika'ya ayarlı Aripa model Meterpump marka bir peristaltik pompa yardımıyla sağlanmıştır.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan fotokimyasal reaktör düzeneği (1. Peristaltik besleme pompası; 2. Numune alma musluğu; 3. 316 SS Paslanmaz çelik fotoreaktör; 4. Başlatıcı).

3.4 Analitik Yöntemler ve Ölçümler

Belirlenen zaman aralıklarında 80 dakika süresince reaktörden alınan numunelerde pH, H_2O_2 ve KOI değerlerindeki değişimler takip edilmiştir. Seçilen bazı numunelerde ayrıca YAM'ın karakteristik dalga boyundaki ($\lambda = 224.5$ nm) ve ayrıca H_2O_2 'in önemli derecede UV absorbladığı, ışık kaynağının da başlıca emisyon dalga boyu olan $\lambda = 254$ nm dalga boylarında Perkin Elmer marka lambda 25 model bir UV-VIS (görünür) spektrofotometre ile ölçülmüştür. Reaksiyon çözeltisinde kalan H_2O_2 miktarı molibdat ile katalizlenen iyodometrik yöntemle göre (Korman ve diğ., 1988), ham ve fotokimyasal olarak ön arıtılmış örneklerin BOI_5 içeriği alkali azür iyodür Winkler yöntemi (APHA, 1998) ile, KOI ise kapalı reflaks titrimetrik yöntemle (ISO 6060) göre tayin edilmiştir. Kullanılmadan (reaksiyona girmeden) kalan H_2O_2 'in gerek KOI ve BOI_5 analizlerinde, gerekse spektrofotometrik

ölçümlerde pozitif girişim yapması nedeniyle *Micrococcus lysodeikticus*'dan elde edilen ve aktivitesi 174380 AU/mL (pH=7'de ve 20 °C'da) olan Fluka marka katalaz enzim yardımıyla analizlerden yaklaşık yarım saat önce bozundurulmuştur. Biyolojik reaktörlerin izlenmesi amacıyla çözünmüş KOİ, pH, UAKM (Uçucu Askıda Katı Madde) ve AKM (Askıda Katı Madde) parametreleri ölçülmüştür (ISO 6060 ve APHA, 1998). pH parametresi Orion marka 850 model bir pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Hidrojen peroksit (ağırlıkça %35'lik) ve diğer kimyasallar (KI, H₂SO₄, sodyum tiyo sülfat, nişasta, NaOH ve KOİ analizi için gerekli kimyasallar) Merck'ten temin edilmiştir. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

3.5. Fotokimyasal Arıtma Çalışmaları

Bu çalışmada tekstil elyaf ön hazırlama (yıkama) amacıyla kullanılan bir anyonik/nonyonik yüzey aktif madde formülasyonunun (sentetik elyaf yıkama atıksuyu için seçilen KOİ₀ = 500 mg L⁻¹) H₂O₂/UV-C prosesi ile fotokimyasal ön arıtılabilirliği incelenmiştir. Öncelikle değişken pH değerlerinde (5-12) ve sabit H₂O₂ konsantrasyonunda (reaksiyon çözeltisi KOİ'sinin stokiyometrik oksijen ihtiyacı olan 30 mM'da (= 1020 mg L⁻¹) gerçekleştirilen deneylerde KOİ giderim verimi ve kinetiği açısından optimum (en uygun) pH belirlenmiştir. Daha sonra optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesi amacıyla pH 7'de değişken H₂O₂ konsantrasyonlarında (0 – 2300 mg/L) fotokimyasal reaktördeki numunenin KOİ değişimi izlenmiştir. Bu aşamada pH'nın nötr alınmasının nedeni H₂O₂/UV-C prosesinin nötr pH'larda daha iyi verim sağlamasıdır (Alaton ve diğ., 2001). Bunun yanında, bazı kirleticiler UV ışığı ile de doğrudan ayrışması (fotolizi) mümkün olduğundan, H₂O₂ ilavesi olmadan pH 7'de de bir kontrol deneyi de gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bundan sonraki aşamasında ise optimum pH ve H₂O₂ dozu için değişken kirletici konsantrasyonun (giriş KOİ aralığı 250 – 1250 mg L⁻¹) KOİ giderim verimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Fotokimyasal ön arıtma deneylerinin son aşamasında ise “gerçek koşullarda”, başka bir deyişle tekstil ön hazırlama işleminde karşılaşılan KOİ değerlerinde (KOİ₀ = 1000 mg L⁻¹ ; optimum pH ve ilk H₂O₂ konsantrasyonu koşullarında) bir deney gerçekleştirilerek fotokimyasal reaksiyonun bir ön arıtma prosesi olarak performansı ve biyolojik arıtılabilirliğe etkisi ayrıntılı olarak incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

3.6. Biyolojik Arıtılabilirlik Deneyleri

Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri iki adet 2 litre kapasiteli, kesikli doldur-boşalt reaktörde ve 20 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Aşı çamuru glikoza alışkın bir reaktörden elde edilmiştir. Biyolojik reaktörler günlük olarak arıtılmamış veya fotokimyasal ön arıtılmış YAM ve glikoz çözeltisi (% 50 oranda) ile 1000 mg L⁻¹ KOİ verecek şekilde beslenmiştir. Fotokimyasal ön arıtım numuneleri, 1000 mg KOİ L⁻¹ konsantrasyonuna sahip arıtılmamış YAM; pH 10, başlangıç hidrojen peroksit değeri 30 mM ve 80 dakikalık oksidasyon süresi baz alınarak hazırlanmıştır. Her iki reaktörün hidrolik bekleme süreleri 23 saat ve çamur yaşları 15 gün olacak şekilde çalıştırılmıştır. Biyolojik reaktörler için pH tamponlama, gerekli tüm makro ve mikro besi maddelerini ihtiva eden “Çözelti A” ve “Çözelti B” Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Biyolojik reaktörlerde kullanılan besi maddeleri ve tampon çözeltilerin formülasyonları (O'Connor, 1972)

Çözelti A		Çözelti B	
Bileşik	(g L ⁻¹)	Bileşik	(g L ⁻¹)
K ₂ HPO ₄	320	MgSO ₄ .7H ₂ O	15
KHPO ₄	160	FeSO ₄ .7H ₂ O	0.5
NH ₄ Cl	120	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.5
		MnSO ₄ .3H ₂ O	0.5
		CaCl ₂	2.0

Biyolojik reaktörlere, besi maddelerinin kısıtlayıcı etkileri ve olası pH değişimlerini elimine edecek oranda uygun miktarda (1000 mg L⁻¹ ilk KOİ için) Çözelti A, Çözelti B ve NaHCO₃ ilavesi yapılmıştır.

İncelenen YAM’ın giriş çözünmüş inert madde miktarının belirlenmesi amacıyla Germirli ve diğ. (1992) tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntem ile çözünmüş atıksu ve aynı konsantrasyonda glikoz çözeltisi, iki ayrı reaktörde aklime

olmuş 20-30 mg UAKM L⁻¹ biyokütle ile aşılınmış ve gerekli besi maddesi ilavesi ile kesikli olarak çalıştırılmıştır. Zamana karşı çözünmüş KOİ değerleri ölçülmüş, ölçümler atıksu ve glikoz değerleri için bir minimuma ulaşıldığında aradaki farktan çözünmüş inert madde bileşeni bulunmuştur.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Işık Akısı ve Etkin Işık Yolunun H₂O₂ Aktinometrisi ile Bulunması

Fotokimyasal reaktör için H₂O₂ aktinometresi Nicole *ve diğ.* (1990) yöntemiyle tayin edilmiştir. Bu metot özellikle 254 nm dalgaboyunda emisyon veren UV-C lambalarının etkin ışık yolunun ve akısının tanımlanabilmesi için özel olarak geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntemin prensibi ilk H₂O₂'in yüksek konsantrasyonu (100 mM) ve düşük konsantrasyonu (0.1 mM) için H₂O₂/UV-C reaksiyonu sırasındaki sistemdeki H₂O₂'in UV-C fotolizi esnasındaki azalma kinetiğinin ölçülmesi ve hesaplanmasına dayanmaktadır. H₂O₂ molibdat ile katalizlenen iyodometrik yöntemle göre titrasyon ile tayin edilerek bulunmuştur (Korman *ve diğ.*, 1988).

$$C_{H_2O_2} (mg L^{-1}) = N_{S_2O_3} (eqgr L^{-1}) \times V_{S_2O_3} (mL) \times 17000 (mg eqgr^{-1}) / V_{H_2O_2} (25 mL) \quad (4.1)$$

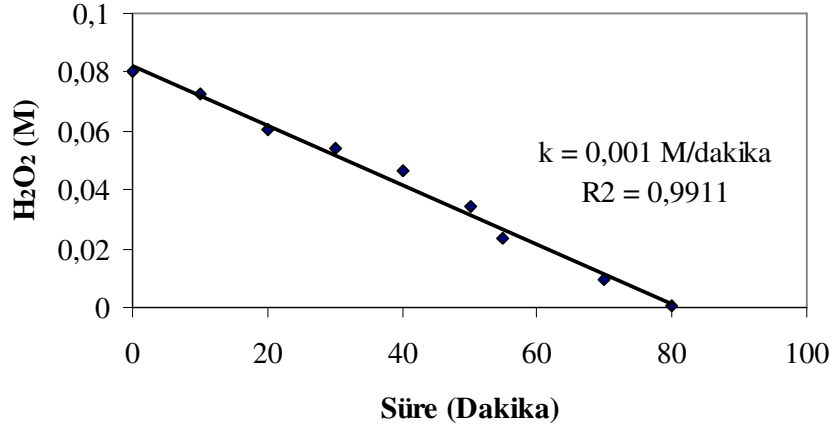
Yüksek konsantrasyondaki H₂O₂'in saf suda UV-C fotolizi (H₂O_{2o}=100 mM)

Tablo 4.1 ve Şekil 4.1 iyodometrik titrasyonla belirlenen 100 mM H₂O₂'in saf suda UV-C fotolizi için bulunan sonuçları göstermektedir.

Tablo 4.1: 100 mM H₂O₂'in saf suda UV- C fotolizi için elde edilen veriler

Süre (dak.)	V _{S₂O₃} Titrant (mL)*	C _{H₂O₂} (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (M)
0	17.4	2722	0.080
10	15.7	2464	0.072
20	13.2	2063	0.061
30	11.7	1836	0.054
40	10.1	1585	0.047
50	7.55	1169	0.034
55	5.2	808	0.024
70	2.1	322	0.009
80	0.2	31	0.001

**Sodyum tiyosülfat titrantın molaritesi = 0.0923 M*



Şekil 4.1 Fotokimyasal Reaktörde 100 mM H₂O₂'in saf suda UV-C fotolizi sırasında H₂O₂'in bozunma kinetiği.

Şekil 4.1'e göre, yüksek bir H₂O₂ konsantrasyonu için kalan H₂O₂ beklendiği gibi sıfırıncı kinetiğe göre azalmaktadır. Sıfırıncı dereceden parçalanma hızı grafikteki eğimden aşağıdaki gibi bulunmuştur:

$$k = 0.001 \text{ M dak}^{-1} = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

Eğer [H₂O₂] >> ise hız eşitliği şu şekilde tanımlanabilir;

$$d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = I_0 \cdot \phi \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \quad (4.2)$$

$$\phi_{254} = 1.04 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol foton}$$

$$I_0 = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1} \cdot (1.04 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol foton}) = 1.602 \text{ Einstein L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.3)$$

254 nm'de bir fotonun enerjisi ise şu şekildedir;

$$E_{\text{foton}} = h \cdot c / \lambda = (6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.sn} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}) / (254 \cdot 10^{-9} \text{ m}) = 7.83 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (4.4)$$

$$E_{\text{mol foton}} = 7.83 \cdot 10^{-19} \text{ Joule/ foton} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ foton/mol foton}$$

$$= 4.7 \cdot 10^5 \text{ J/mol foton} = 4.7 \cdot 10^5 \text{ J Einstein}^{-1}$$

Sonuç olarak ışık akısı,

$$I_0 = 1.602 \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 4.7 \cdot 10^5 \text{ J Einstein}^{-1} = 7.56 \text{ W/L} \quad (4.5)$$

şeklinde bulunur.

- *Düşük konsantrasyondaki H₂O₂'in saf suda UV-C fotolizi (H₂O_{2o}=0.1 mM)*

Tablo 4.2'de 0.1 mM H₂O₂'in saf suda UV-C fotolizi için bulunan sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.2: 0.1 mM H₂O₂'in saf suda UV- C fotolizi.

Süre (dak)	V _{S₂O₃} Titrant (mL)*	C _{H₂O₂} (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (M)
0	10.20	3.47	10.200
3	8.10	2.75	8100
6	6.50	2.21	6.500
10	3.80	1.29	3.800
15	2.20	0.75	2.200
20	1.10	0.37	1.100
25	0.90	0.31	0.900
30	0.60	0.20	0.600
40	0.55	0.19	0.550

**Sodyum tiyosülfat titrantının molaritesi = 0.2 mM*

Düşük konsantrasyonda (H₂O₂ <<) H₂O₂/UV-C fotolizi sırasındaki H₂O₂ tüketimi birinci dereceden kinetiğe uygundur. Buna göre;

$$k_{H_2O_2} = -d\ln[H_2O_2]/dt = I_0 \cdot \phi \cdot \epsilon_{H_2O_2} \cdot d \quad (4.6)$$

d = reaktördeki etkin ışık yolu [cm]

$\epsilon_{H_2O_2}$ = 254 nm dalga boyunda H₂O₂'in molar ekstinksiyon katsayısı

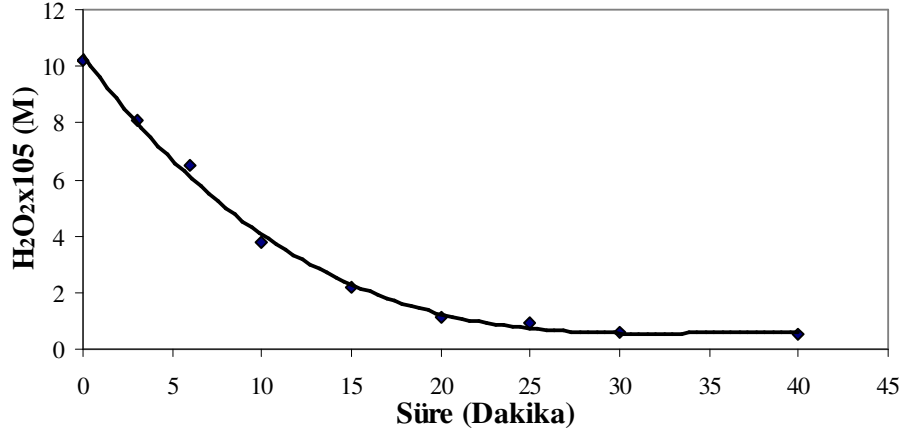
$$d \text{ (cm)} = k_{H_2O_2} / (I_0 \cdot \phi_{254} \cdot \epsilon_{H_2O_2} \cdot d) \quad (4.7)$$

Şekil 4.3'e göre grafiğin eğimi (H₂O₂'in bozunma kinetiği) beklendiği üzere birinci dereceden bulunmuştur. H₂O₂'in UV-C fotolizi ile bozunma hızı k = 0.0826 L dak⁻¹ ya da 13.76 · 10⁻⁴ L s⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Buna göre fotoreaktördeki etkin ışık yolu;

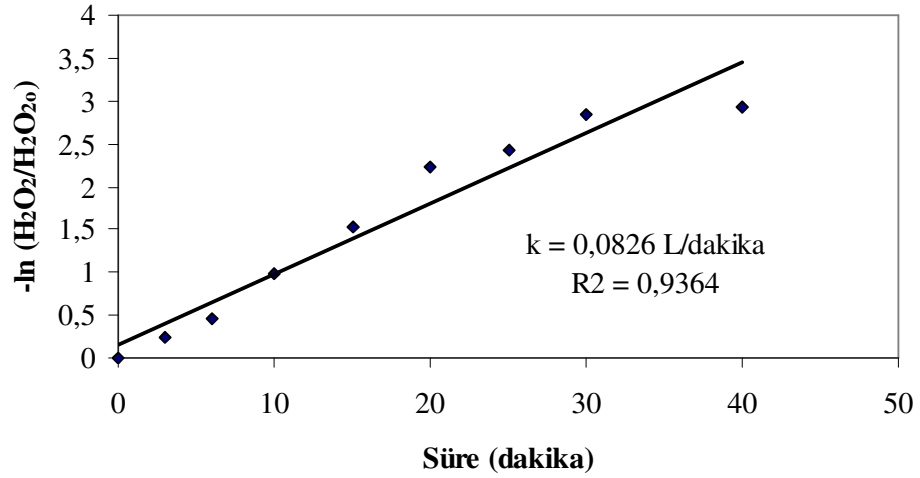
$$d = 13.76 \cdot 10^{-4} \text{ L s}^{-1} / (1.04 \text{ mol H}_2\text{O}_2 / \text{mol foton}) \cdot 1.602 \text{ mol foton L}^{-1} \cdot 19.6 \text{ L} / (\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ cm}) \quad (4.8)$$

d = 4.31 cm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2. Fotoreaktörde 0.1 mM H₂O₂'in saf suda UV-C ile bozunması.

Şekil 4.2'ye göre H₂O₂'in bozunması zamanla grafikteki gibi şekillenmiştir.



Şekil 4.3. Fotoreaktörde UV-C Fotolizi ile bozunan 0.1 mM H₂O₂'in kinetik gösterimi.

4.2. Arıtılmamış YAM için Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

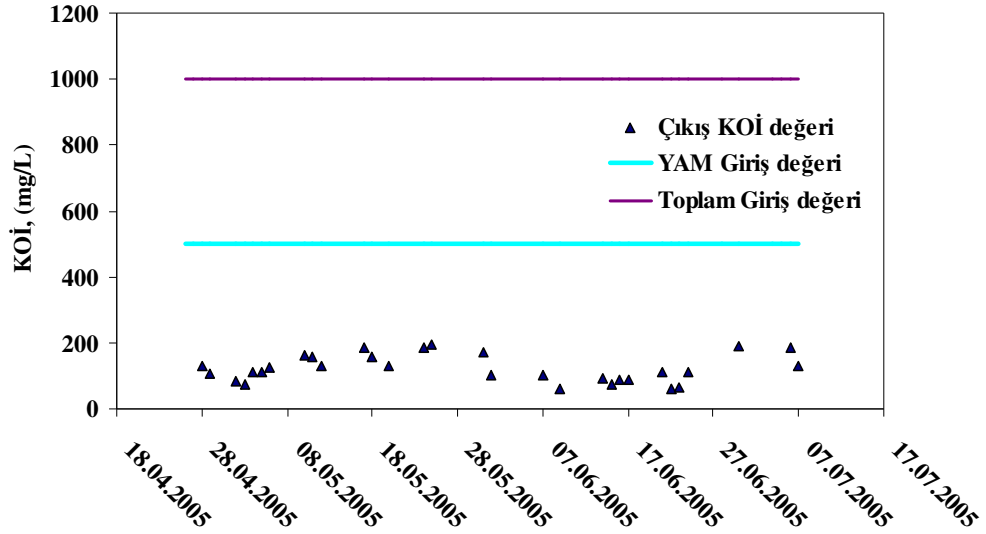
Çalışmanın bu aşamasında atıksuyun evsel atıksu ile yarı yarıya karıştığı varsayılarak, % 50 oranda, yaklaşık 1000 mg/L konsantrasyonlarında ilk KOİ içeren anyonik/nonyonik YAM ve glikoz karışımı atıksu ile beslenen biyolojik reaktörün kararlı hal sonuçları Tablo 4.3'de, çıkış çözünmüş KOİ değişimi ise Şekil 4.4'de verilmektedir. 0.27 gr KOİ/gr UAKM yüklemde çalıştırılan sistemde % 87 verim ile

giriş 1000 mg L^{-1} KOİ değeri (YAM+Glikoz) 130 mg L^{-1} 'ye inmiştir. İşletilen reaktörde UAKM değeri ise yaklaşık 3675 mg L^{-1} ve UAKM/AKM oranı ise 0.75 olarak bulunmuştur. Sadece anyonik/nonyonik YAM için ise arıtım % 77 mertebesinde olmuştur.

Tablo 4.3. Arıtılmamış anyonik/nonyonik YAM'nin kararlı hal biyolojik arıtma sonuçları.

	$\text{KOİ}_0/\text{UAKM}$	UAKM (mg L^{-1})	$\text{KOİ}_{\text{giriş}}$ (mg L^{-1})	$\text{KOİ}_{\text{çıkış}}$ (mg L^{-1})	KOİ Giderim (%)
Ortalama	0.27	3675	1000	130	87
Std. Sapma	-	299	-	55	

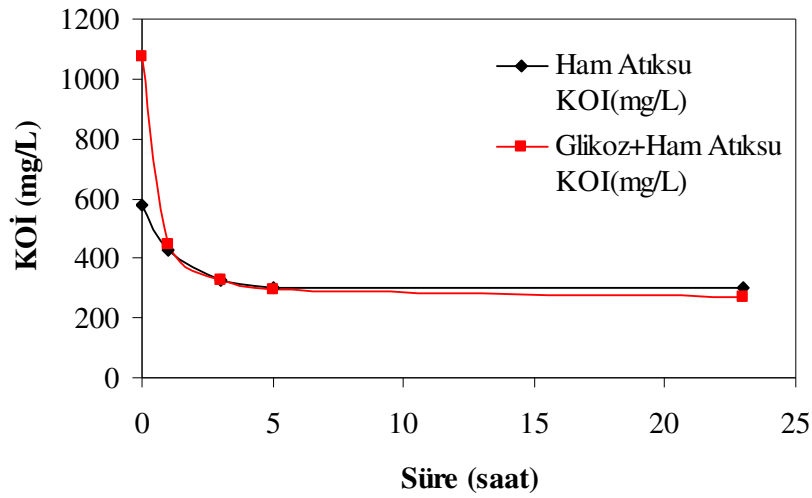
Şekil 4.4.'ten görüldüğü üzere biyolojik reaktör çıkış çözünmüş KOİ konsantrasyonu yaklaşık 130 mg L^{-1} dir.



Şekil 4.4. Arıtılmamış yüzey aktif madde için kararlı hal sonuçları. $C_{To} = 1000 \text{ mg KOİ L}^{-1}$

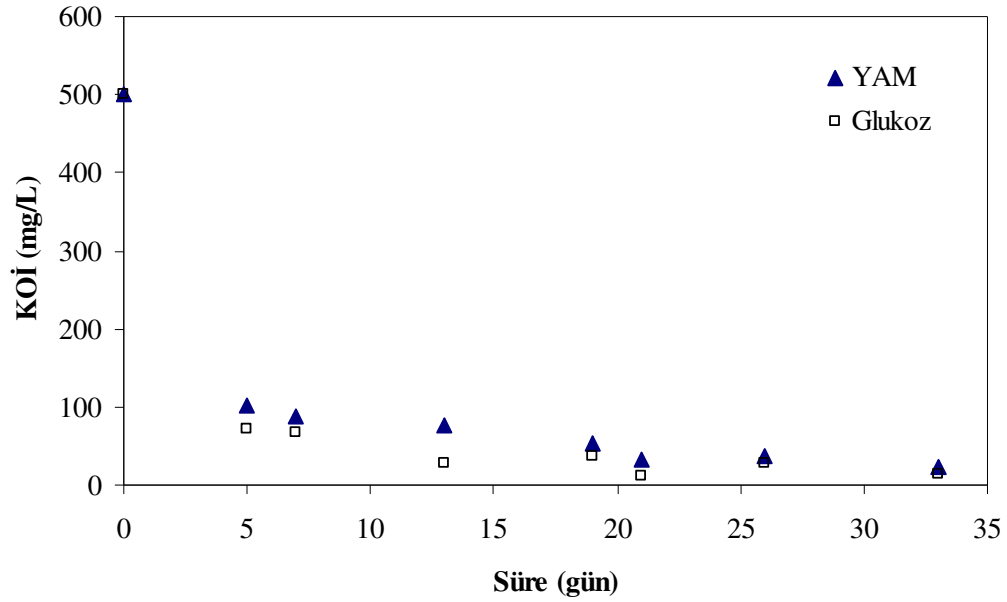
Anyonik/nonyonik YAM madde ile gerçekleştirilen çevrim içi zamana karşı izleme deneyleri sonuçları Şekil 4.5'de verilmektedir.

Şekil 4.5'de görüldüğü üzere KOİ giderimi, biyolojik arıtılabilirlik deneyinin ilk üç saatinde (glikozlu örnek, 1000 mg/L başlangıç KOİ) % 68, ham numune için (500 mg/L ilk KOİ) % 50 oranında giderim verimi sağlanırken, geriye kalan 23 saatinde giderim hızı oldukça yavaşlamaktadır. Bu durum, yukarda açıklandığı gibi YAM'nin biyolojik ayrışabilirliğinin oldukça yavaş ve zor olduğunun açık bir göstergesidir. Genel olarak anyonik/nonyonik YAM formülasyonunun bir kimyasal madde karışımı olduğu göz önünde bulundurulduğunda, bazı bileşenlerinin kolay, bazılarının ise yavaş parçalandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5. Arıtılmamış YAM ve arıtılmamış YAM + glikozlu besleme koşullarında çevrim içi deney sonuçları.

Ayrıca incelenen anyonik/nonyonik yüzey aktif maddenin çözünmüş inert kısmının belirlenmesi amacıyla Germirli ve diğ., (1992) yöntemi kullanılarak bir çalışma yürütülmüştür. Arıtılmamış anyonik/nonyonik YAM ve sadece glikoz beslenerek yapılan deneysel çalışmalara ait çözünmüş inert KOİ değerleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. İlgili yöntem uyarınca giriş inert KOİ değeri, S_{I1} 15 mgKOİ L⁻¹ ve bu değer giriş KOİ değerine oranı, $S_{I1} : C_{T1}$ ise % 3 olarak bulunmuştur. Ayrıca mikrobiyal çözünmüş ürün konsantrasyonu, S_{P1} ise 15 mgKOİ L⁻¹ olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelen maddenin çözünmüş inert madde içeriğinin çok düşük olduğunu ve biyolojik olarak arıtılabilen organik madde miktarının ise % 97 gibi çok yüksek bir değere sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.6. Çözünmüş inert KOİ bileşeninin belirlenmesi.

4.3. Fotokimyasal Ön Arıtma Deneyleri

4.3.1. Proses optimizasyonu

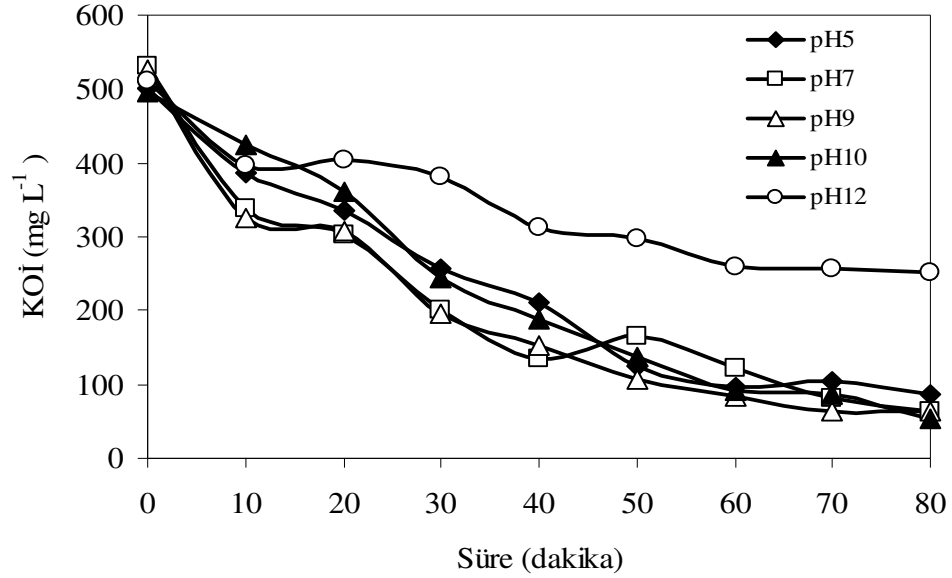
4.3.1.1. pH'nın etkisi

İlk olarak anyonik/nonyonik YAM'ın fotokimyasal arıtımı için en uygun pH aralığı saptanmaya çalışılmıştır. Sırası ile 5, 7, 9, 10, 12 pH değerlerinde 500 mg L⁻¹ ilk KOİ ve 30 mM H₂O₂ konsantrasyonu için arıtma verimleri ve hızları hesaplanmıştır. Genel olarak ilk pH'nın H₂O₂/UV-C proses verimi üzerindeki etkisi arıtılan atıksuyun türüne göre değişiklik göstermektedir. Bazı araştırmacılar en uygun pH değerini 3, bazıları 5 olarak gösterirken, daha farklı çalışmalarda 2.5-11.5 arasında bulunmuştur (Poole, 2004).

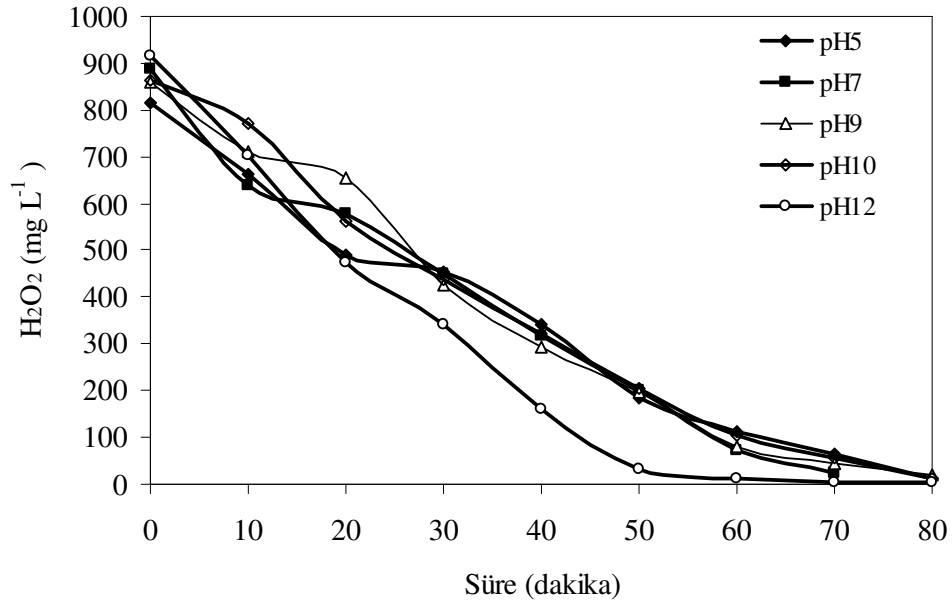
Zayıf bir asit olan H₂O₂'in yüksek pH'ta HO₂⁻ ve H⁺ iyonlarına (pK_a = 11.8) dissosiyasyonunun artması nedeniyle, alkali ortamda YAM ile reaksiyona girecek •OH radikalının azalması beklenmektedir. Bu durum, pH = 10'dan sonra ve özellikle pH = 12'de H₂O₂/UV-C prosesinin giderim verimini hızla azaltır (Behnajady ve diğ., 2003; Majcen-Le Marchal ve diğ., 1997; Galindo ve Kalt, 1998).



Öte yandan, HO_2^- molar ekstnsiyon katsayısının ($240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), H_2O_2 ($19.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 'inkinden yaklaşık olarak 10 kat fazla olması, HO_2^- anyonlarının daha fazla UV-C ışığı absorblamasına ve radikal üretimi için elzem olan H_2O_2 'in UV-C absorpsiyon oranının azalmasına da neden olur (Legrini ve diğ., 1993; Beltran ve diğ., 1996; Zhang ve diğ., 2003).



Şekil 4.7. pH'nın KOİ üzerindeki etkisi. deneysel koşullar: Ortalama $\text{KOİ}_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$, Dozlanan $\text{H}_2\text{O}_{20} = 1020 \text{ mg L}^{-1}$ (30 mM) ; $t = 80 \text{ dak}$.



Şekil 4.8. pH'nın H_2O_2 tüketimi üzerindeki etkisi. Deneysel koşullar: Ortalama $\text{KOİ}_0 = 460 \text{ mg L}^{-1}$, Dozlanan $\text{H}_2\text{O}_{20} = 1020 \text{ mg L}^{-1}$ (30 mM); $t = 80 \text{ dak}$.

Şekil 4.7.'den görüldüğü üzere, KOİ'nın zamanla azalması 1. dereceden kinetiğe uymaktadır. Buna göre;

$$\ln(KOİ/KOİ_0) = -k_{KOİ} \cdot t \quad (4.10)$$

Burada $k_{KOİ}$, 1. dereceden KOİ giderim hız sabitidir (birimi = dak^{-1}).

Şekil 4.8'de ise farklı ilk pH değerlerinde yürütülen H_2O_2 /UV-C deneyleri için H_2O_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi gösterilmiştir. Şekilden H_2O_2 konsantrasyonunun azalmasının (H_2O_2 tüketiminin) H_2O_2 konsantrasyonunun bir fonksiyonu olmadığı ve dolayısıyla sıfırıncı dereceden kinetik gösterdiği anlaşılmaktadır. Buna göre;

$$d(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{20})/dt = -k_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (4.11)$$

Burada;

$k_{\text{H}_2\text{O}_2}$: 0. dereceden H_2O_2 tüketim hızıdır (birimi = $\text{mg L}^{-1}\text{dak}^{-1}$).

Tablo 4.4'de ilk pH'nın 1. derece KOİ giderim hız sabitleri, 0. derece H_2O_2 tüketim hız sabitleri, ayrıca 80 dakikalık deneyin sonunda elde edilen KOİ giderim ve H_2O_2 tüketim verimleri üzerindeki etkileri özetlenmiştir.

Tablo 4.4: pH'ın H_2O_2 tüketimi ve KOİ giderimi hız sabitleri, yüzde H_2O_2 tüketimi ve KOİ giderimi üzerindeki etkisi. DeneySEL koşullar: Ortalama $KOİ_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$; Dozlanan $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $t = 80 \text{ dak}$.

pH	$k_{KOİ}$ (dak^{-1})	KOİ Tüketimi (%)	$k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ($\text{mg L}^{-1}\text{dak}^{-1}$)	mg H_2O_2 : mg KOİ	H_2O_2 Tüketimi (%)
5	0.022	83	10.04	3.87	99
7	0.022	88	11.06	3.24	97
9	0.028	87	11.20	4.31	98
10	0.028	90	11.17	3.27	99
12	0.021	34	7.26	4.19	98

Sonuçta, en uygun arıtma pH'sı, tablodan da görüldüğü üzere $\text{pH} = 10$ olarak bulunmuştur. % 90 KOİ ($k_{KOİ} = 0.028 \text{ dak}^{-1}$) giderimi ve % 99 H_2O_2 ($k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 11.170 \text{ mg L}^{-1}\text{dak}^{-1}$) kullanımı gerçekleşmiştir.

Şekil 4.8 ve Tablo 4.4'den de anlaşılacağı üzere KOİ giderim hızları ve verimleri, daha önce söz edildiği gibi H₂O₂'in alkali pH değerlerinde hızla iyonlaşması nedeniyle ilk pH değeri 11.0'in üzerinde olduğu zaman hızla azalmaktadır.

Daha önce yapılan benzer çalışmalarda daha farklı pH değerlerinde en hızlı arıtma performansı bulunmuştur. Örneğin, Galindo ve Kalt (1998), pH etkisini çalıştıkları üç farklı kirletici üzerinde değerlendirmişlerdir. Optimum pH'yı 10.5 olarak bulmuşlar ve bu değerden sonra reaksiyon hızlarında önemli bir düşme gözlemlemişlerdir. Cisneros *ve diğ.* (2002) ise artan pH ile giderim veriminde artış gözlemlemişlerdir. pH= 2.5, 7.5 ve 11.0'de çalışmışlar ve asidik koşul olan pH = 2.5 üzerindeki değerlerde KOİ giderimlerinde artış gözlemlemişlerdir.

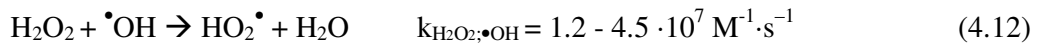
4.3.1.2. Oksidan (H₂O₂) konsantrasyonunun etkisi

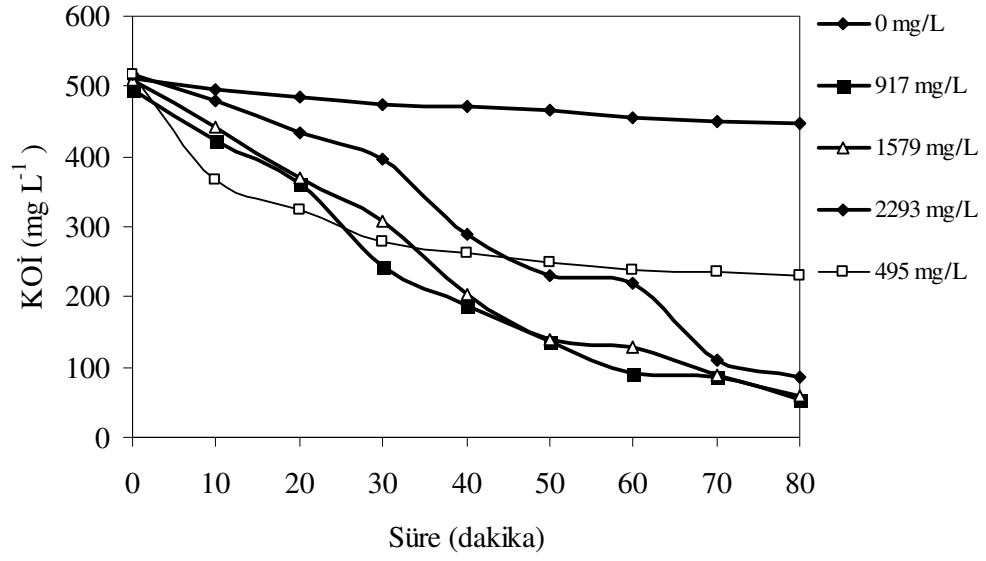
İlgili bilimsel literatür incelediğinde atıksuyun özelliklerine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak uygulanan H₂O₂ konsantrasyonu için bir optimum değer vardır. Başka bir deyişle her sistem için en uygun bir ilk H₂O₂:KOİ oranı mevcuttur (Muruganandham ve Swaminathan, 2004). Bu çerçevede deneysel çalışmada ilk pH = 10, ilk ortalama KOİ = 504 mg L⁻¹ şartlarında, değişken ilk H₂O₂ konsantrasyonları için arıtma verimleri ve hızları hesaplanmıştır.

Şekil 4.9'da değişken H₂O₂ konsantrasyonlarının KOİ giderimleri üzerindeki etkisi gösterilmiştir.

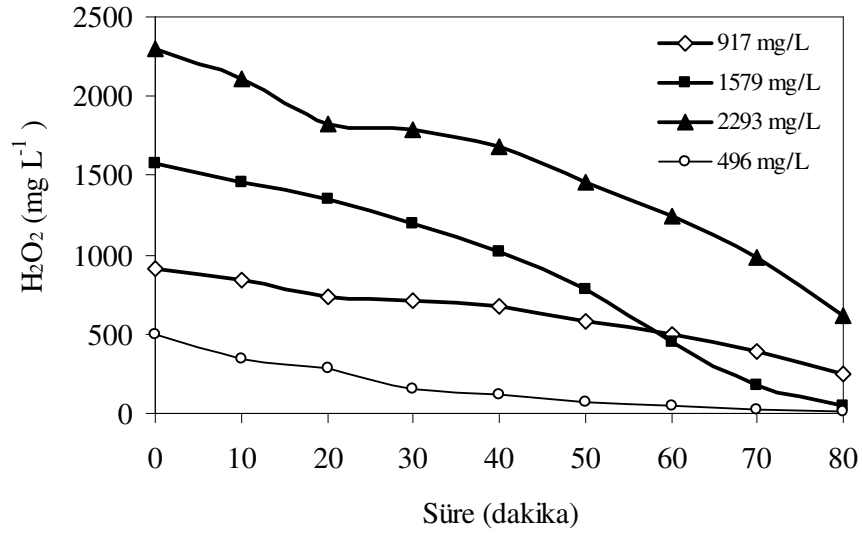
Tablo 4.5'den de daha açık görüldüğü üzere artan H₂O₂ konsantrasyonu ile KOİ giderimi önemli derecede kadar artmış (yaklaşık 2 mg H₂O₂ tüketimi başına 1 mg KOİ giderimi gözlenmiştir), 30 mM (1020 mg/L) H₂O₂ değerinden sonra ise biraz azalmıştır. Bu sebeple en uygun H₂O₂ konsantrasyonu 30 mM olarak seçilmiştir.

Artan oksidan miktarının belli bir doza kadar giderimi iyileştirdiği, ancak belli bir dozdan sonra aşırı oksidan varlığının •OH radikali ile reaksiyona girerek oksidasyon verimini düşürdüğü daha önceki pek çok çalışmada gözlemlenmiştir (Shu *ve diğ.*, 2004; Kurbus *ve diğ.*, 2003; Buxton *ve diğ.*, 1988).





Şekil 4.9. Farklı ilk H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ değerlerinin değişimi. Deneyel koşullar: Ortalama $\text{KOİ}_0=504 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_0=10$; $t=80\text{dak}$.



Şekil 4.10. Farklı ilk H_2O_2 konsantrasyonunun H_2O_2 tüketim kinetiği üzerindeki etkisi. Deneyel Koşullar: $\text{KOİ}_0=504 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_0=10$; $t=80\text{dak}$.

Tablo 4.5: Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderim ve H₂O₂ tüketim hız sabitleri, yüzde KOİ giderimleri ve H₂O₂ tüketimleri,. Deneysel koşullar: pH₀ = 10, ortalama KOİ₀ = 504 mg L⁻¹; t = 80 dak.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	k _{KOI} (dak ⁻¹)	KOI Giderimi (%)	k _{H₂O₂} (mg L ⁻¹ dak ⁻¹)	mg H ₂ O ₂ : mg KOİ	H ₂ O ₂ Tüketimi (%)
0	0.001	9	-	-	0
495	0.010	50	7.25	0.98	94
917	0.028	90	11.17	1.82	99
1579	0.027	88	9.29	3.13	75
2293	0.016	57	6.57	4.55	86

Yukarıda verilen reaksiyona göre oluşan HO₂[•] serbest radikali (Buxton *ve diğ.*, 1988) de zincir reaksiyonlarını devam ettirir, ancak [•]OH radikaline göre daha düşük bir oksidan potansiyeline sahiptir (OP=1.9 eV). Bu nedenle arıtma performansını, başka bir deyişle KOİ giderim verimini arttırmak için H₂O₂ konsantrasyonunun uygun (optimum) bir değere ayarlanması çok önemlidir.

Öte yandan, artan miktarda H₂O₂'in çözeltiye eklenmesi ile absorblanan ışık fraksiyonu da artmakta ve sonuç olarak ortamda daha fazla [•]OH üretilmektedir.



Bu çalışmada da, doğrudan UV-C fotolizin etkisini görmek üzere H₂O₂ konsantrasyonunun sıfır olduğu (H₂O₂'in hiç eklenmediği) durumda yapılan deneyde KOİ gideriminin oldukça az olduğu dikkat çekmektedir (bkz. Şekil 4.9). Artan H₂O₂ konsantrasyonunun belli bir değere kadar KOİ giderimini olumlu yönde etkilediği, ancak belli bir konsantrasyondan sonra ortamdaki aşırı H₂O₂'in [•]OH radikali ile reaksiyona girerek (bkz. denklem (4.12)) ileri oksidasyon verimini önemli derecede düşürdüğü gözlemlenmiştir.

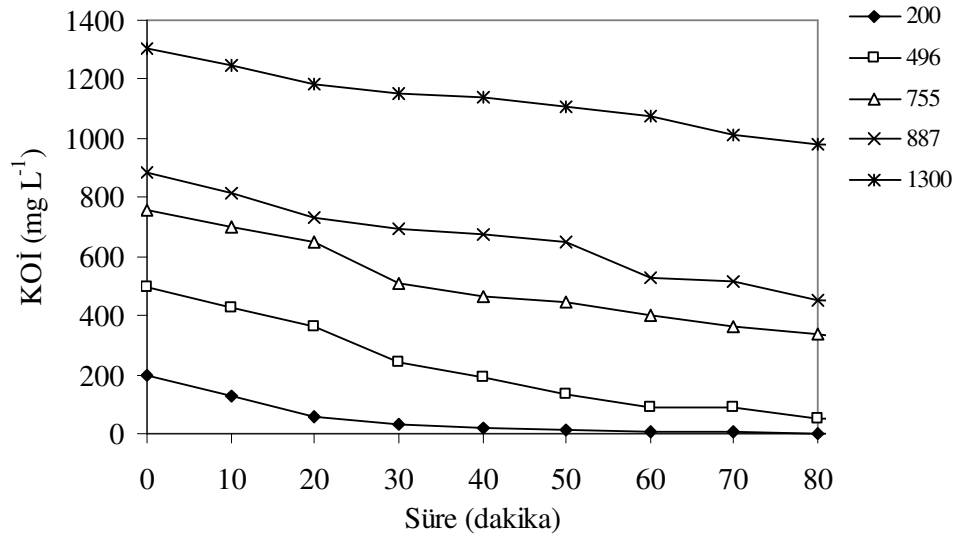
Başka çalışmalarında örnek vermek gerekirse, Shu *ve diğ.* (2004) optimum H₂O₂ dozunu 28.32 mM, Galindo ve Kalt (1998) 50 mM, Bahnajady *ve diğ.* (2004) 80 mg L⁻¹; Muruganadham ve Swaminathan (2004) ise 25 mM olarak bulmuşlardır. Artan H₂O₂ dozu ile arıtım performansında bir artış gözlemlenmişler ancak 30 mM H₂O₂

konsantrasyonundan sonra giderim veriminde düşme gözlemlenmiştir. Bu durumu yukarıda belirtildiği gibi H_2O_2 'in radikal tutucu olarak davranması ile açıklamışlardır. Alnaizy ve Akgerman (2000) ise H_2O_2 : kirleticinin molar oranları bazında H_2O_2 etkisini değerlendirmiş ve H_2O_2 : fenol konsantrasyonu >300 olduğunda sistem performansının düştüğünü gözlemlemişlerdir.

4.3.1.3. KOİ'nin etkisi

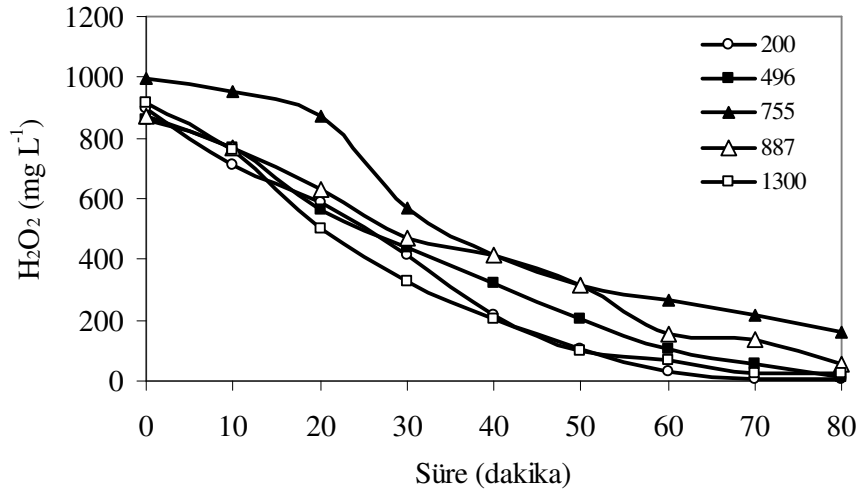
Tekstil endüstrisi elyaf hazırlama (yıkama + ağartma + pişirme, v.s.) işlemlerinden önemli ölçüde KOİ (organik yük) kaynaklanmaktadır. Elyaf yıkama işleminde kullanılan nonyonik ve nonyonik/anyonik karışımı yüzey aktif maddelerin tekstil yıkama atıksularına KOİ katkıları genellikle $900 - 1300 \text{ mg L}^{-1}$ aralığında değişmektedir (Broze, 1999). Bu nedenle çalışmada giriş (ilk) KOİ değerinin fotokimyasal arıtma prosesine etkisi de incelenmiştir. Bunun için, H_2O_2 /UV-C fotokimyasal arıtma prosesinin giriş KOİ'si 200 ile 1300 mg/L aralığında, ilk pH'sı 10 ve ilk H_2O_2 konsantrasyonu 30 mM olarak seçilmiştir ve ilk KOİ değerinin KOİ ve H_2O_2 kinetikleri üzerindeki etkisi 80 dakikalık fotokimyasal arıtma sonunda belirlenmiştir.

Şekil 4.11'de ilk KOİ değerinin KOİ giderim hızlarına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.11. KOİ değerinin KOİ azalma kinetiği üzerindeki etkisi. Deneysel Koşullar: $H_2O_{20} = 870 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_0 = 10$; $t = 80 \text{ dak}$.

Şekil 4.12'de ise ilk KOİ değerinin H_2O_2 tüketimine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.12. KOİ değerinin H_2O_2 tüketim kinetiği üzerindeki etkisi. Deneysel Koşullar: $pH_0 = 10$, $H_2O_{20} = 870 \text{ mg L}^{-1}$; $t = 80 \text{ dak}$.

Şekil 4.12'den anlaşılacağı üzere, KOİ miktarı 496 mg L^{-1} ($\approx 500 \text{ mg L}^{-1}$) üzerinde olduğu zaman KOİ giderim hızı önemli derecede azalmaktadır. Bunun sebebi ise, deney seti için seçilen H_2O_2 konsantrasyonunun (ilk KOİ değeri 500 mg L^{-1} değeri için stokiyometrik eşdeğeri) etkin bir KOİ giderimi için uygun olmamasıdır. Diğer bir deyişle ortamda yeterli miktarda $\cdot OH$ bulunmamasıdır (Alnaizy ve Akgerman, 2000). Sözü edilen durum Tablo 4.6'da daha açık bir şekilde özetlenmiştir.

Tablo 4.6: KOİ değerinin KOİ giderim verimi ve H_2O_2 tüketimi hız sabitleri, yüzde KOİ giderim verimi ve H_2O_2 tüketimi üzerindeki etkisi. Deneysel koşullar: $pH_0=10$, $H_2O_{20} = 30 \text{ mM}$, $t = 80 \text{ dak}$.

KOİ (mg L^{-1})	$k_{KOİ}$ (dak^{-1})	KOİ Giderimi (%)	$k_{H_2O_2}$ ($\text{mg L}^{-1} \text{ dak}^{-1}$)	H_2O_2 Tüketimi (%)
200	0.054	96	14.92	87
496	0.028	81	13.02	88
755	0.011	47	12.74	73
887	0.007	41	11.64	82
1300	0.005	25	14.92	93

Farklı ilk KOİ konsantrasyonları için % KOİ giderimlerini ve giderim hız sabitlerini gösteren Tablo 4.6'dan da anlaşılaçağı üzere ilk KOİ 500 mg L⁻¹'nin üzerine çıktığında KOİ giderim hızı % 81'den % 47'e (ve altına), k_{KOI} değeri ise yarı yarıya, daha yüksek KOİ değeriinde ise neredeyse onda birine düşmektedir. H₂O₂ tüketim hızları ise ilk KOİ değeriinden etkilenmemiştir (bkz. Şekil 4.12 ve Tablo 4.6). Bu durum da YAM'nin veya oksidasyon ara ürünlerinin H₂O₂ ile 254 nm'deki UV-C absorbands için rekabet etmediğı anlamına da gelmektedir. Kirletici konsantrasyonu artması hidrojen peroksitin UV-C ışığını etkili bir şekilde absorblama kapasitesini düşürür ve oksidasyon için gerekli hidroksil radikallerin oluşumu engellemektedir.

Benzer sonuçlara konu ile ilgili bilimsel literatürde de rastlanmaktadır. Genel olarak atıksuyun ilk KOİ değeri (veya asıl kirleticinin ilk konsantrasyonu) arttıkça, oksidasyon hızı önemli ölçüde yavaşlamaktadır (Muruganandham ve Swaminathan, 2004). Belli bir KOİ değeriinin üzerinde ise KOİ giderim hızı iyice azalmaktadır (Andreozzi ve diğ., 2003). Alnaizy ve Akgerman (2000) da çalışmalarında KOİ giderimindeki azalmayı değelendirmişler ve artan kirletici konsantrasyonu ile KOİ gideriminde düşme gözlemlemişler. Augugliaro ve diğ. (1988), ayrıca Shu ve diğ. (2004) deneysel çalışmalarında artan kirletici konsantrasyonun reaksiyon hızında negatif etkisi olduğunu bulmuşlardır.

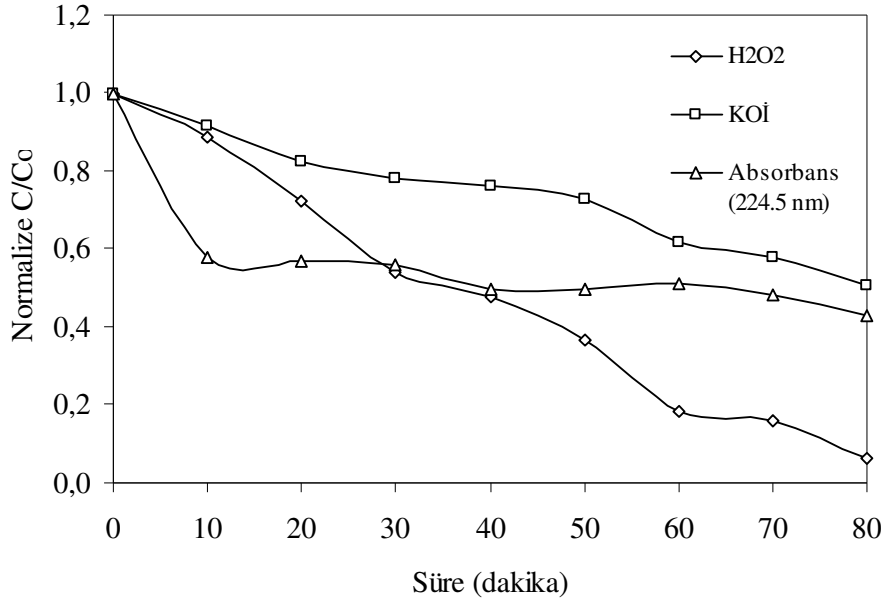
4.3.2. H₂O₂/UV-C prosesinin “tekstil ön hazırlama koşulları” performansı

Çalışmanın bu bölümünde YAM'ın fotokimyasal olarak sadece ön (kısmi) oksidasyonu ve biyolojik arıtılabilirliğinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için YAM, tekstil hazırlama prosesi çıkış yüklerini temsil edecek bir ilk ve yüksek KOİ ($\approx 1000 \text{ mg L}^{-1}$) değeriine ayarlanmıştır. H₂O₂'in mikroorganizmalar üzerindeki ve dolayısı ile biyolojik arıtım sistemlerindeki bilinen toksik/inhibisyon etkileri nedeniyle fotokimyasal reaksiyon sonunda biyolojik arıtmaya girecek bakiye bir H₂O₂'in bulunmaması koşulunu sağlamak üzere 1000 mg L⁻¹ KOİ değeri için teorik olarak gerekli (stokiyometrik ihtiyaç=2000 mg L⁻¹ veya yaklaşık olarak 60 mM H₂O₂) H₂O₂ konsantrasyonundan çok daha düşük (=30 mM) bir başlangıç konsantrasyonu esas alınmıştır. Bu değelendirmeler ışığında seçilen fotokimyasal ön oksidasyon koşulları pH₀ = 10, KOİ₀ = 887 mg L⁻¹, H₂O₂₀ = 870 mg L⁻¹ ve t = 80 dakikadır.

4.3.2.1. KOİ giderimi ve H₂O₂ tüketim ile absorbans değerlerindeki değişimler

Önerilen ön oksidasyon çalışma koşullarında (pH₀=10, KOİ₀=887 mg L⁻¹, H₂O_{2,0}=870 mg L⁻¹; t=80 dak.) KOİ giderim ve H₂O₂ tüketimindeki değişimler Şekil 4.13'de verilmiştir. UV absorbans değerlerinin incelenmesi sırasında başlangıçta 1.261 cm⁻¹ olan karakteristik absorbans değeri 80 dakika fotokimyasal arıtmanın sonunda 0.497 cm⁻¹ değerine düşmüştür.

Seçilen yüzey aktif maddenin 1000 mg L⁻¹ KOİ değerine karşı gelen ilk UV absorbans değeri ise 254 nm'de sadece 0.144 cm⁻¹ gibi düşük bir değerdedir. Bu durum, H₂O₂'nin 254 nm'de absorbansını engellemediğinden ve bu nedenle fotokimyasal oksidasyon verimini önemli derecede etkilemeyeceğinden önemlidir.

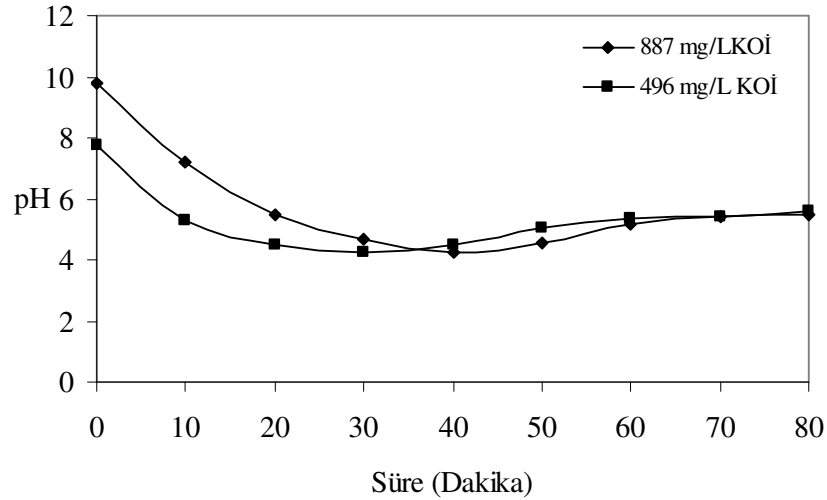


Şekil 4.13. Tekstil ön hazırlama koşullarında KOİ, H₂O₂ ve UV absorbans değerlerindeki değişimler Deneysel Koşullar: UV_{224.5nm,0} = 1.261 cm⁻¹, pH₀ = 10, KOİ₀ = 887 mg L⁻¹, H₂O_{2,0} = 870 mg L⁻¹.

Şekil 4.13'den görüldüğü üzere KOİ değeri yaklaşık 60 dak. 'ya kadar önemli oranda azalmıştır daha sonra ise giderim yavaşlamıştır. KOİ değerinin azalması yine 1. dereceden kinetiğe uymaktadır ve KOİ giderim hız sabiti k_{KOİ}= 0.009 dak⁻¹ olarak elde edilmiştir. Oksidasyonda reaksiyona giren ilk 887 mg L⁻¹ KOİ değerindeki YAM için oksidasyon sonunda ulaşılan değer % 47 giderimle 495 mg L⁻¹ mertebesinde bulunmuştur. Dolayısıyla hedeflenen değer bulunmuştur.

4.3.2.2. pH değişimleri

Tekstil hazırlama işlemleri koşullarında gerçekleştirilen fotokimyasal ön oksidasyon prosesinin pH'sındaki değişim Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Fotokimyasal arıtma 496 mg L⁻¹ KOİ ve 887 mg L⁻¹ KOİ seviyeleri sırasında pH değişimleri. Deneysel Koşullar: pH₀ = 10, H₂O₂₀ = 870 mg L⁻¹; t = 80 dak.

Şekil 4.14'ten reaksiyonun ilk 40 dakikası boyunca pH'nın asidik pH değerlerine düştüğü daha sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak oksidasyon sırasında oluşan karboksilik asitler (fitalik, asetik, formik, v.b.) gösterilebilir. Söz konusu asitlerden bazılarının da parçalanması ile pH 40. dakikadan yine az bir miktar yükselme eğilimine geçmiştir.

4.3.2.3. BOİ₅ değerleri ve BOİ₅/KOİ oranlarındaki değişimler

Bu çalışmada heterotrof biyokütle (aktif çamur) olarak sentetik evsel atıksuya alıştırılmış çamur kullanılmıştır. Arıtılmamış ve fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş numuneler için BOİ₅ değerleri ve BOİ₅/KOİ oranları Tablo 4.7'de gösterilmiştir.

Deneysel sonuçlar H₂O₂/UV-C prosesinin uygulanmasından sonra atıksuyun (asıl kirleticinin) başlangıçta 0.17 olan BOİ₅/KOİ oranı 80 dakika sonunda 0.29 değerine yükselmiş olduğunu göstermesine rağmen BOİ₅ konsantrasyonunda herhangi bir değişimin olmadığını göstermiştir.

Tablo 4.7: Arıtılmamış ve fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin kararlı hal sonrası aşı ile elde edilen BOI_5 değerleri ve BOI_5/KOI oranları. Deneysel Koşullar: $pH_0 = 10$; Ortalama $KOI_0 = 887 \text{ mg L}^{-1}$; $H_2O_{2,0} = 30 \text{ mM}$; $t = 80 \text{ dak}$.

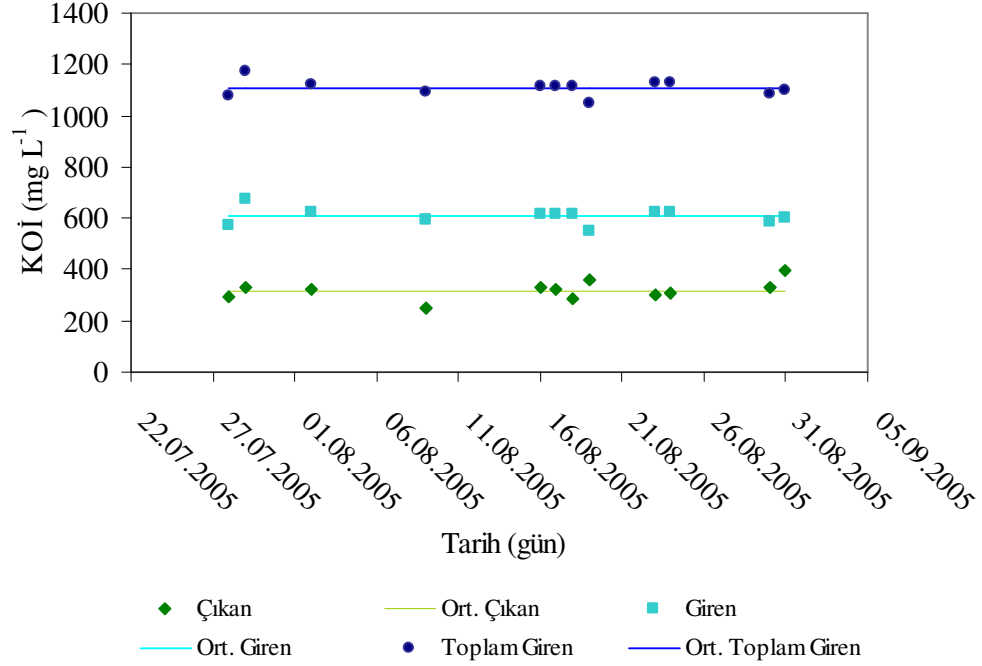
YAM	BOI_5 (mg L^{-1})	KOI (mg L^{-1})	BOI_5/KOI (-)
Arıtılmamış	173	1035	0.17
Ön arıtılmış	163	592	0.29

4.4. H_2O_2 /UV-C Prosesi ile Ön Arıtılmış Anyonik/Nonyonik Yüzey Aktif Maddenin Biyolojik Arıtılabilirliği

Fotokimyasal ön arıtma sonrası elde edilen kısmı olarak oksidasyona uğramış anyonik/nonyonik YAM ile yürütülen biyolojik arıtılabilirlik deneylerine aşı olarak arıtılmamış YAM'ye alışmış çamur kullanılmıştır. Fotokimyasal olarak ön arıtılmış ($pH_0 = 10$, $KOI_0 = 887 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_{2,0} = 980 \text{ mg L}^{-1}$; $t = 80 \text{ dak}$.) incelenen YAM için biyolojik arıtılabilirlik deneyleri sırasında KOI ve UAKM açısından kararlı hal koşullarına 3 hafta sonra ulaşılmıştır. Kararlı hale ulaştıktan sonra 8 hafta boyunca sürdürülen biyolojik arıtılabilirlik deneylerinin kararlı hal sonuçları Tablo 4.8 ve Şekil 4.15'te özetlenmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere giriş KOI konsantrasyonu olan 1100 mg L^{-1} , çıkışta 320 mg L^{-1} mertebesine kadar inmiştir. Giderim verimi toplam KOI açısından % 71 YAM üzerinden ise % 50 olarak bulunmuştur. UAKM değeri ortalama 2600 mg L^{-1} ve pH değeri 7 civarında gerçekleşmiştir.

Tablo 4.8: Fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş YAM'nin kararlı hal biyolojik arıtım sonuçları.

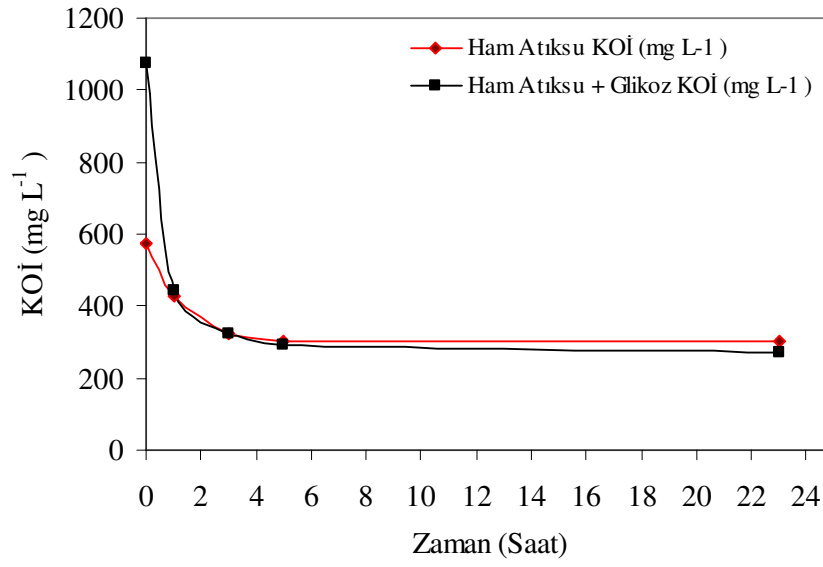
	$KOI_0/UAKM$	UAKM (mg L^{-1})	$KOI_{giriş}$ (mg L^{-1})	$KOI_{çıkış}$ (mg L^{-1})	KOI Giderim (%)
Ortalama	0.43	2600	1100	320	71
Std. Sapma	-	283	-	37	



Şekil 4.15. Tekstil elyaf ön hazırlama çalışma koşullarında H_2O_2/UV ile Arıtılmış Atıksu için Biyolojik Reaktörlere ait çıkış KOI ölçümleri. Biyolojik arıtma koşulları: Çıkış $KOI=320 \text{ mg L}^{-1}$, $UAKM = 2600 \text{ mg L}^{-1}$.

Ayrıca akline biyokütle kullanılarak %50 oranında ön arıtılmış YAM ve glikoz içeren (590 mgKOI L^{-1} YAM + 500 mgKOI L^{-1} glikoz) ve sadece ön arıtılmış YAM (590 mgKOI L^{-1}) içeren 2 adet kesikli deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde zamana karşı çözünmüş KOI değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 4.16'da verilmiştir. Elde edilen bulgular arıtılmamış YAM ile benzer özellik göstermektedir.

Şekilden açıkça görüldüğü gibi fotokimyasal ön arıtılmış numune ile ilgili gerçekleştirilen çalışmada, KOI giderimi biyolojik arıtılabilirlik deneyinin ilk üç saatinde glikozlu örnek için (1090 mg L^{-1} başlangıç KOI) % 63, sadece ön arıtılmış numune için (590 mg L^{-1} ilk KOI) % 40 oranında bulunmuştur. Geriye kalan % 37 ve % 60'lık kısım 3. saatten sonra yavaş olarak ayrışabilir özellik göstermiştir.



Şekil 4.16. Ön arıtılmış YAM ve ön arıtılmış YAM + glikozlu besleme koşullarında çevrim içi deney sonuçları.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tekstil ön hazırlama (yıkama, mersersizasyon ve ağartma) işlemlerinden kaynaklanan atıksu yüksek kirlilik yüküne ve biyolojik olarak zor ayrışan bir karaktere sahiptir. Bunun esas nedeni söz konusu işlemlerde kullanılan anyonik/nonyonik yüzey aktif maddelerdir. Bu deneysel çalışmada tekstil endüstrisinde elyaf yıkama aşamasında yaygın olarak kullanılan bir anyonik/nonyonik yüzey aktif madde formülasyonunun biyolojik arıtılabilirliği, H_2O_2 /UV-C ileri oksidasyon prosesi ile ön fotokimyasal arıtılabilirliği ve fotokimyasal ön arıtımın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde tekstil yıkama atksuyu söz konusu yüzey aktif madde karışımı kullanılarak uygun konsantrasyon ve pH'lar seçilerek sentetik olarak hazırlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmanın sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Seçilen anyonik/nonyonik yüzey aktif madde ($KOI_o = 504 \text{ mg L}^{-1}$) için en uygun H_2O_2 /UV-C ileri oksidasyonu koşulları sırası ile $pH_o=10$ ve $H_2O_{2o} = 1020 \text{ mg L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.
- Sabit H_2O_2 konsantrasyonunda KOI değerinin yükseltilmesi ile KOI giderim veriminin önemli derecede azaldığı, H_2O_2 tüketiminin ise önemli derecede etkilenmediği görülmüştür.
- Seçilen fotokimyasal reaksiyon koşullarında ($KOI_o = 887 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_o=10$ ve $H_2O_{2o} = 30 \text{ mM}$, fotokimyasal ön arıtma süresi = 80 dak) yüzey aktif maddenin BOI_5/KOI oranı 0.17'den 0.29'a yükselmesine rağmen BOI_5 değerinin değişmediği görülmüştür.
- Biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde incelenen işletme koşullarında işlem görmemiş yüzey aktif maddenin % 77'i, H_2O_2 /UV-C ile ön arıtılmış yüzey aktif maddenin ise % 50 oranında biyolojik olarak arıtılabildiği görülmüştür.
- İncelenen yüzey aktif maddenin çözünmüş inert KOI değerinin başlangıç KOI değerine oranı % 3 olarak bulunmuştur.

- İncelenen yüzey aktif maddenin arıtılabilirliği açısından ileri oksidasyon ve biyolojik arıtımı kapsayan entegre bir arıtıma ihtiyaç duyulmadığı, uygun şartlar sağlandığı takdirde sadece biyolojik arıtmanın yeterli olabileceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aleboyeh, A., Aleboyeh H., ve Moussa, Y.,** (2002). “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.
- Almanya,** (2001). *Comments made by Germany to the First Draft of the BREF Textiles.*
- Alnaizy, R. and Akgerman, A.,** (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds, *Advances in Environmental Research*, **4**, 233-244.
- An, Y.-J. ve Carraway, E. R.,** (2002). PAH degradation by UV/H₂O₂ in perfluorinated surfactant solution. *Wat. Res.*, **36**, 309-314.
- 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.
- Arslan, I. and Balcioglu, I.A.,** (1999). Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes Pigments*, **43**, 95–108
- Arslan-Alaton, I. ve Balcioglu, I. A.,** (2001). Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinulsulphone dyes:a case study with hydrolysed Reactive Black 5. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **141**, 247-254.
- Arslan-Alaton, I., Balcioglu, I. ve Bahnemann, D.,** (2002a). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Wat. Res.*, **36**, 1143-1154.
- Arslan-Alaton, I.ve Balcioglu, I. A.,** (2002b). The effect of pre-ozonation on the H₂O₂/UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry. *Wat. Sci. Tech.* **45**, 297-304.
- Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C. and Pelizetti, E.,** (1988). Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions, *Tox.. Environ. Chem.*, **16**, 89–109.
- Behnajady, M., Modirshahla, N. ve Shokri, M.,** (2003). Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂ :influence of operational parameters. *Chemosphere*, **55**, 129-134.
- Belçika,** (2002). *Comments made by Germany to the Second Draft of the BREF Textiles.*
- Beltran, F.J., Ovejera, G. and Rivas, J.,** (1996). Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3.UV radiation combined with hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 883-890.

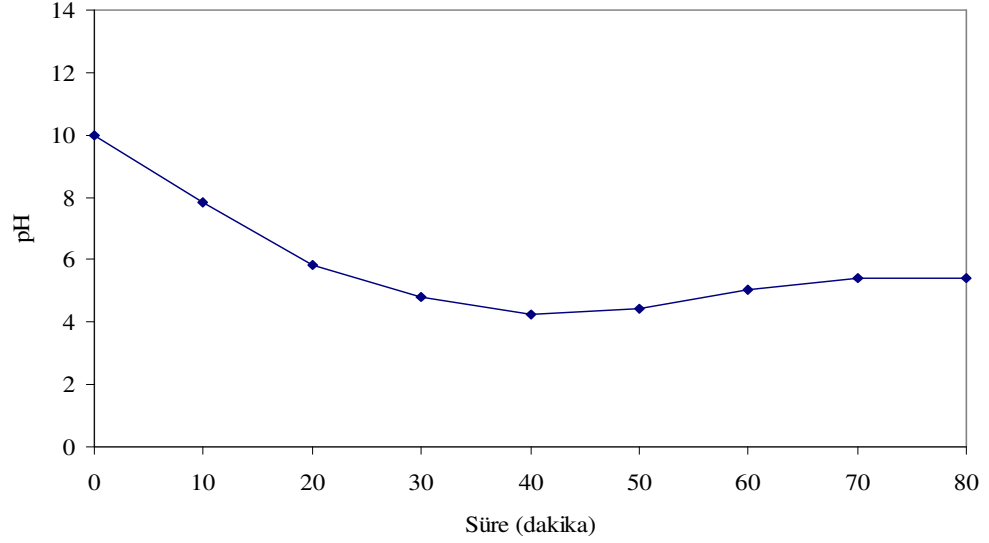
- Broze, G.**, (1999). Handbook of Detergents, Marcel Dekker Inc., New York Basel, Hong Kong.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B.**, (1988). Critical review of rate constant for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.
- Cisneros, L.R., Espinoza, A. G. ve Litter, M.**, (2002). Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, **48**, 93-399.
- Comm., P.**, (2000). *Comment and contributions submitted by Bozzetto*, Applied Process and Techniques in the Textile sector.
- Corbani, F.**, (1994). Nobilitazione dei tessili.
- Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W. and Green S.A.**, (1999). A Kinetic Model for $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Process in a Completely Mixed Batch Reactor, *Wat. Res.*, **33**, 2315-2328.
- Dold, P.L., Ekama, G.A., Marais, G. v. R.**, (1980). A general model for the activated sludge process. *Prog. Wat. Tech.*, **12**, 47-77.
- Eckhoff, D.W., Jenkins, D.**, (1967). Activated sludge systems-kinetics of the steady and transient states, SERL report 67-12, Univ. Of Calif., Berkeley, 120.
- Ekama, G.A., Dold, P.L., Marais, G. v. R.**, (1984). Procedures for determining influent COD fractions and maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems, *Wat. Sci. Tech.*, **18** (6), 91-114.
- ENCO, D. A.**, (2001). *Best Available Techniques in Wool and Wool Blend Carpet Yarn Wet Processing*.
- Environmental Protection Agency**, (1998). Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. CERL U.S. Government Printing Office, Ohio, US, pp. 2-1, 2-2.
- EPA**, (1996). Manual Best Management Practices for Pollution Prevention in The Textile Industry US Environment Protection Agency, EPA-625/R-96, Washington
- EURATEX, E.-D.**, (2000). Textile Industry BREF Document, Chapter 2-3-4-5-6.
- Galindo, C. and Kalt, A.**, (1998). UV/ H_2O_2 oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, *Dyes and Pigments*, **40**, 27-35.
- Georgiou D., Melidis P., Aivasidis A. and Gimouhopoulos K.**, (2002). Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Dyes and Pigments*, **52**, 69- 78.
- Germirli, F., Orhon. D., Artan. N.**, (1991). Assessment of the initial inert soluble COD in Industrial Wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, **23** (4-6), 1077-1086.
- Henze, M., Grady, L. C. P. Jr., Gujer, W., Marais, G. v. R., Matsuo, T.**, (1987). A general model No:1 IAWPRC Scientific and Technical report, No.1, IAWPRC, London.

- Hong, D.-H., Hae S.-Y. ve Yoo, Y.,** (2004). Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study. *Wat. Res.*, **38**, 2782-2790.
- Hörsch, P., Speck, A. and Frimmel, F.H.,** (2003). Combined advanced oxidation and biodegradation of industrial effluents from the production of stilbene- based fluorescent whitening agents, *Wat. Res.*, **37**, 2748-2756.
- Hwang, S., Bouwer, E. ve Larson, S. L.,** (2003). Decolorization of alkaline TNT hydrolysis effluents using UV/H₂O₂. *Haz. Mat.*, **108**, 61-67.
- Interline,** (1999). Best Available Techniques in Wool Scouring.
- İspanya - P. J. M. C., Mr. L. Alier, Ms. Cristina Canal.,** (2001). Information submitted by Spanish TWG *Posición Técnica Española en relación al 1 Draft of the BREF on Textile* including *Nuevas Aportaciones a los Capítulos 4 Y 5 del Draft 1 Documento BREF*.
- İspanya,** (2001). *Comments made by Germany to the Second Draft of the BREF Textiles*.
- Istanbul Textile and Apparel Exporters Association (ITKIB),** 2003. Annual Report on Textile and Clothing, <http://www.itkib.org.tr/eng>.
- İsveç,** (2001). *Comments made by Germany to the First Draft of the BREF*.
- Kang, S., Yen, H. and Yang, H.,** (2003). Treatment of textile effluents by H₂O₂/UV oxidation combined with RO separation for reuse. Journal of environmental science and health, *Toxic/Hazardous Subs. & Environ. Eng.*, **A38**, 1327-1339.
- Kappeler, J., Gujer, W.,** (1992). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling, *Wat. Sci. Tech.*, **25** (6), 125-139.
- Kurbus, T. and Slokar, Y.,** (2003). The use of experimental design for the evaluation of influence of variables on the UV/H₂O₂ treatment of model textile waste water. *Dyes Pigments*, **58**, 171-178.
- Kurbus, T., Majcen, A. ve Voncina, D.B.,** (2003). Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/ Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes Pigments*, **58**, 245-252.
- Ledakowicz, S. and Gonera, M.,** (1998). Optimisation of oxidant dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Wat. Res.*, Vol. **33**, 2511-2516.
- Lee, Y., Lee C. ve Yoon, J.,** (2004). Kinetic and mechanism of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process. *Wat. Res.*, **38**, 2579-2588.
- Legrini, O., Olivers, E. and Braun, A.M.,** (1993). Photochemical processes for water treatment, *Chem. Res.*, **93**, 671-698.
- Majcen Le Marechal, A., Slokar Y. M. and Tanger, J.,** (1997). Decolorization of chlorotriazine reactive azo dyes and with H₂O₂/UV, *Dyes and Pigments*, **33**, 281-298.

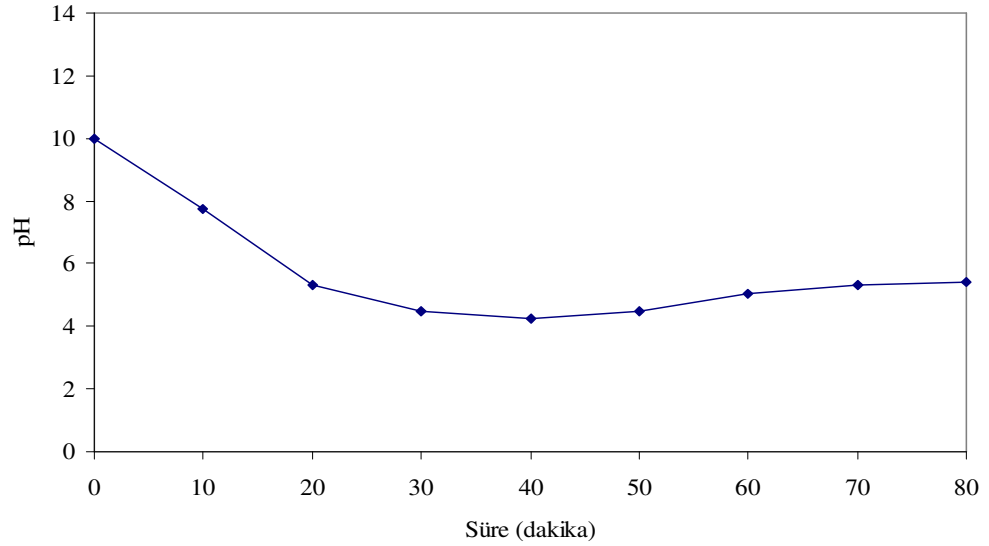
- Malik, P. K. ve Sanyal, S. K.,** (2003). Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/ H₂O₂ process. *Sep. Pur. Tech.*, **36**, 167-175.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M.,** (2004). Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV– H₂O₂ process, *Dyes Pigments*, **62**, 269–275.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet J.P. and Bonnel C.,** (1990). Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Wat. Res.*, **24**, 157-168.
- O'connor, J.T.,** (1972). Environmental Engineering Unit Operations and Unit Processes Laboratory Manual; Association of Environmental Engineering Professors.
- Oppenländer, T.,** (2003). Photochemical purification of water and air : advanced oxidation processes (AOPs) : principles, reaction mechanisms, reactor concepts. pp. 11-14.
- Orhon, D., Artan, N.,** (1994). Modelling of activated Sludge Systems Technomic Pres, Lancaster, PA.
- Orhon, D., Çokgör E.U., Sözen, S.,** (1999). Dual Hydrolysis model of the slowly biodegradable substrate in activated sludge systems, *Biotechnology Techniques*, **12** (10), 737-741.
- Parkinson, A., Barry, M.J., Roddick, A.F. and Hobday, M.D.,** (2001). Preliminary toxicity of water after treatment with UV-Irradiation and UV-C/H₂O₂, *Wat. Res.*, **35**, 3656-3664.
- Parsons, S.,** (2004). Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing, Cornwall, UK, 86-96.
- Poole, A.J.,** (2004). Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. *Wat. Res.*, **38**, 3458-3464.
- Rieger, P.-G., Meier, H.-M., Gerle, U., Groth, T. ve Knackmuss, H.-J.,** (2002) Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *Biotechnology*, **94**, 101-123.
- Rimar, S.,** (2002). *Comments made by Sperotto Rimar – Italy to the Second Draft of the BREF.*
- Sanz, J., Lombraña, J. I., De Luis, A. M., Varona, F.,** (2003). UV/H₂O₂ Chemical Oxidation for High Loaded Effluents: A degradation Kinetic Study of LAS Surfactant Wastewater, *Environmental Technology*, **24.**, 903-911.
- Shen, Y.S. and Wang, D.K.,** (2002). Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process, *J. Haz. Mat.*, **89**, 267-277.
- Shu, H.-Y., Chang, M.-C., and Fan, H.-J.,** (2004). Decolorisation of azo dye acid black 1 by the UV/ H₂O₂ process and optimization of operating parameters. *Haz. Mat.*, **113**, 201-208.
- Stanislaw, L. and Monika, G.,** (1999). Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater, *Wat. Res.*, **33**, 2511-2516.

- Stanislaw, L., Monika, S. and Renata Z.,** (2001). Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *J. Biotech.*, **89**, 175-184.
- Tunay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, F.G. and Orhon, D.,** (1996). Color removal from textile wastewaters, *Water Science and Technology* **34**, 9-11.
- UBA,** (1994). Reduction of Waste Water in the Textile Industry, Texte 3/94.
- UBA,** (2001). BAT Referance Document, Germany.
- Ullmann's,** (2000). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- US EPA,** (1995). *Environmental Assesment of Textiles*, Environmental Project n. 369
- Wang, R., Chen, C.L. and Gratzl, J.S.,** (2004). Dechlorination and decolorization of chloro-organics in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes, *Biores. Tech.*, **94**, 267–274.
- Zhang, W., An, T., Xiao, X., Fu, J., Sheng, G. and Cui, M.,** (2003). Photochemical degradation performance of quinoline aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *J. Haz. Mat.*, **A38**, 2599–2611.

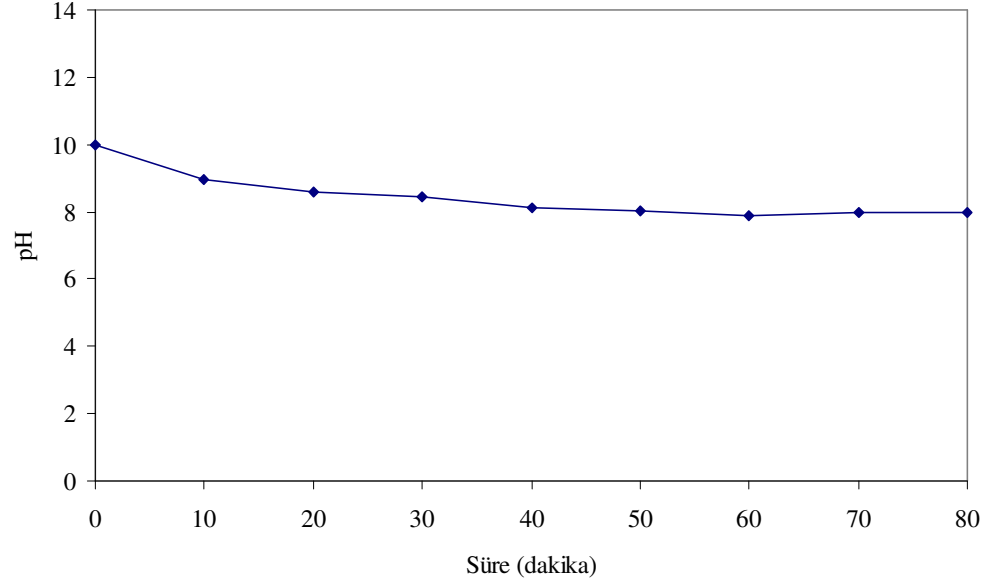
EK A



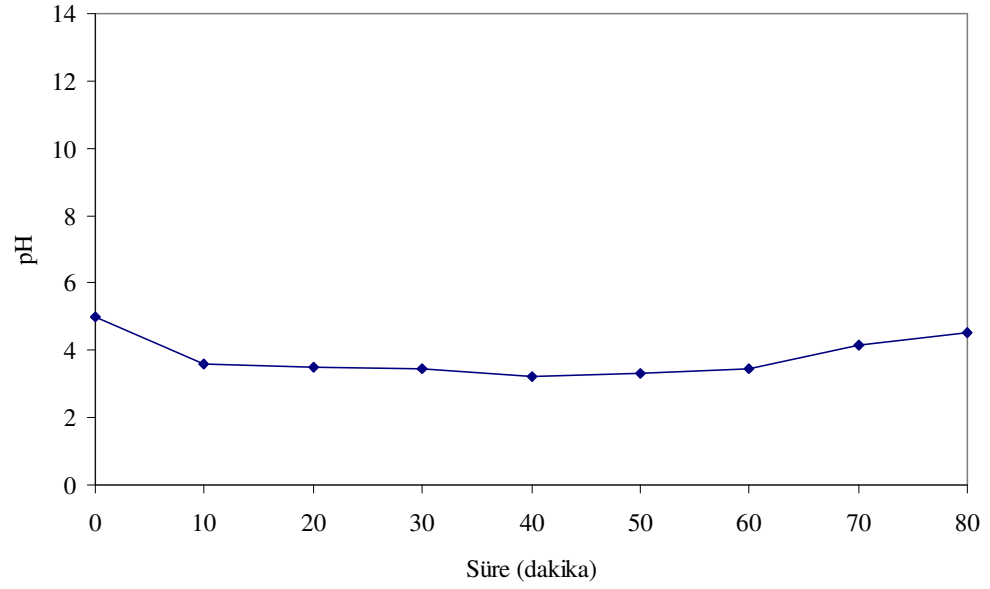
Şekil A.1 YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. DeneySEL koşullar: $\text{pH}_0=10.0$, $\text{KOİ}_0 = 887 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_{20} = 870 \text{ mg L}^{-1}$ ve Arıtma süresi=80 dak.



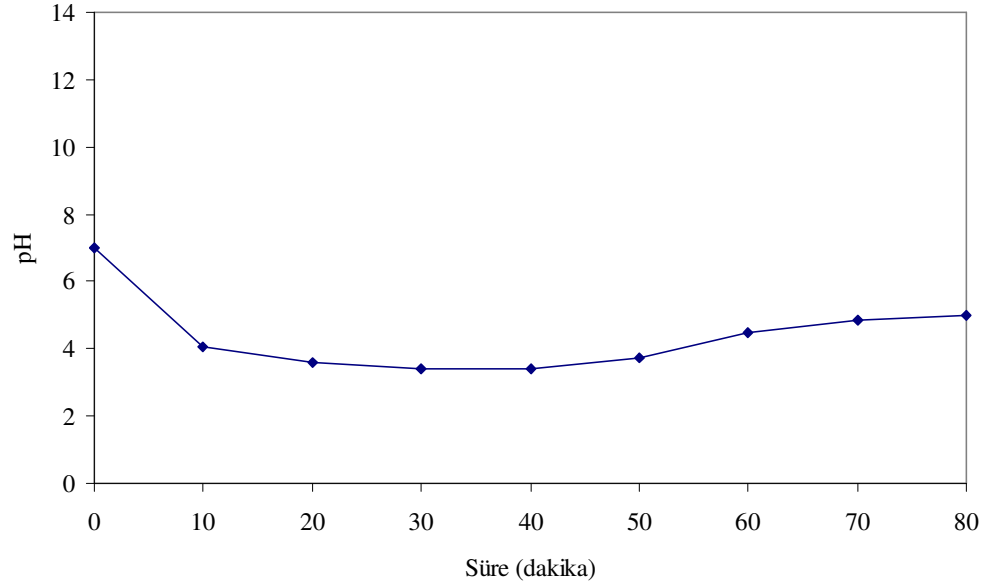
Şekil A.2 YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. DeneySEL koşullar: $\text{pH}_0=10.0$, $\text{KOİ}_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_{20} = 870 \text{ mg L}^{-1}$ ve Arıtma süresi = 80 dak.



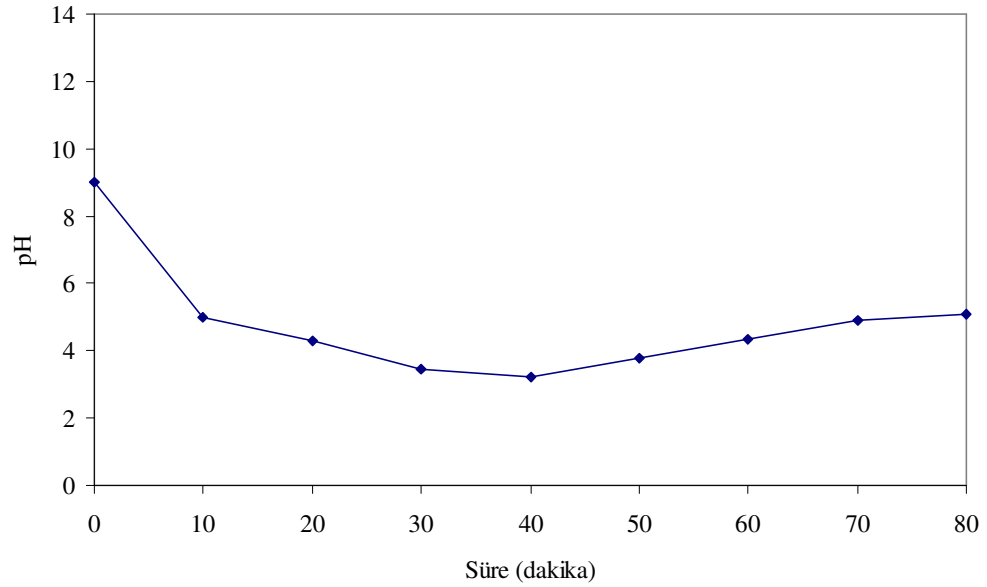
Şekil A.3 Sadece UV ışıktaki YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: $pH_0=10.0$, $KOI_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$ ve Arıtma süresi = 80 dak.



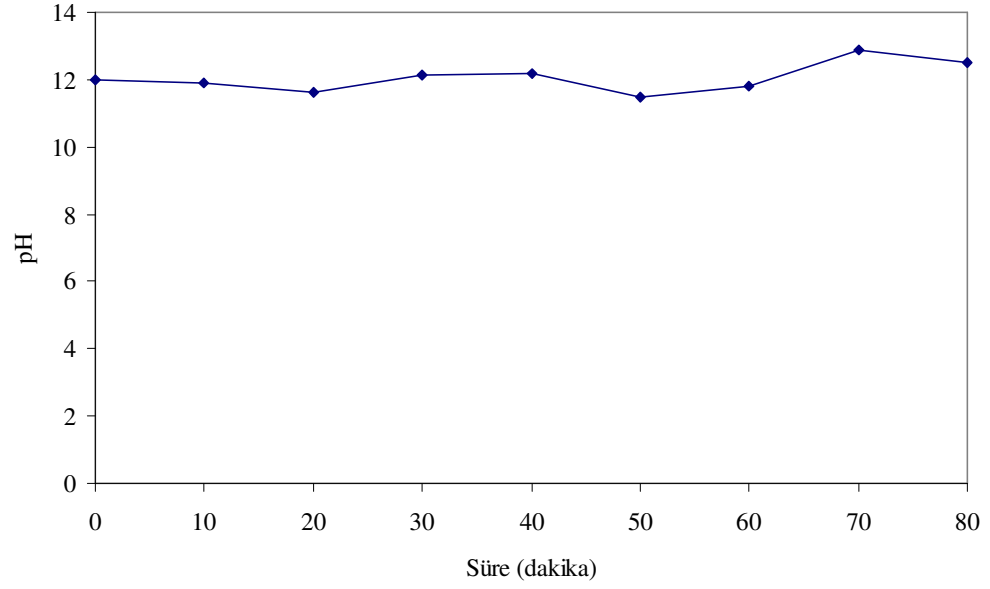
Şekil A.4 YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: $pH_0=5.0$, $KOI_0=504 \text{ mg L}^{-1}$, $H_2O_{2,0}=870 \text{ mg L}^{-1}$ ve Arıtma süresi = 80 dak.



Şekil A.5 YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. DeneySEL koşullar: $\text{pH}_0=7.0$, $\text{KOI}_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_{2,0} = 870 \text{ mg L}^{-1}$, ve Arıtma süresi = 80 dak.



Şekil A.6 YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. DeneySEL koşullar: $\text{pH}_0=9.0$, $\text{KOI}_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_{2,0} = 870 \text{ mg L}^{-1}$, ve Arıtma süresi = 80 dak.



Şekil A.7 YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. DeneySEL koşullar: $\text{pH}_0=12.0$, $\text{KOİ}_0 = 504 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_{2,0} = 870 \text{ mg L}^{-1}$, ve Arıtma süresi = 80 dak.

ÖZGEÇMİŞ

Barış KOBAN 1980 yılında Bahceköy/Van'da dünyaya geldi. Orta Öğrenimini İstanbul'da Cibali Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2003 yılında Bölüm 4.'sü olarak mezun oldu. Halen 2003 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda Yüksek Lisans eğitimini sürdürmektedir.