İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN YARDIMCI KİMYASALLARI TAŞIYAN AYRIK AKIMLARIN ARITILABİLİRLİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Canan TÜRKER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

EKİM 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN YARDIMCI KİMYASALLARI TAŞIYAN AYRIK AKIMLARIN ARITILABİLİRLİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Canan TÜRKER
(501101702)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatoş GERMİRLİ BABUNA

EKİM 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501101702 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Canan TÜRKER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN YARDIMCI KİMYASALLARI TAŞIYAN AYRIK AKIMLARIN ARITILABİLİRLİĞİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Fatoş GERMİRLİ BABUNA** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. İsmail TORÖZ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ İstanbul Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **12 Eylül 2013**
Savunma Tarihi : **31 Ekim 2013**

Canım Aileme,

ÖNSÖZ

Öncelikle bu çalışma süresince değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Fatoş Germirli Babuna'ya, laboratuvar çalışmalarımda her yardıma ihtiyaç duyduğumda benden desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Tuğba Ölmez Hancı'ya, yüksek lisans öğrenimim boyunca gösterdiği ilgiden dolayı Prof. Dr. Gülen İskender'e ve bütün çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Sevgili arkadaşlarım Mehmet Buğra Baykuş ve Onur Bora'ya verdikleri her türlü destek için tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Ayrıca tüm öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda oldukları ve beni her konuda destekledikleri için sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Ekim 2013

Canan TÜRKER
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER ix
KISALTMALAR xi
ÇİZELGE LİSTESİ xiii
ŞEKİL LİSTESİ xv
SEMBOL LİSTESİ xvii
ÖZET xix
SUMMARY xxi
1. GİRİŞ 1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi 1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı 2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3
2.1 Tekstil Endüstrisi ve Çevresel Sorunlar 3
2.2 Tekstil Endüstrisi Genel Üretim Prosesleri 12
2.2.1 Ham maddeler 13
2.2.1.1 Lifler 13
2.2.1.2 Kimyasallar ve yardımcı maddeler 14
2.2.1.3 Materyallerin hazırlanması ve depolanması 15
2.2.2 İplik üretme ve hazırlama 15
2.2.2.1 Kimyasal (suni) lifler 15
2.2.2.2 Doğal liflerin hazırlanması 18
2.2.3 İplik imalatı ve kumaş üretimi 19
2.2.3.1 Yün eğirme prosesi 19
2.2.3.2 Pamuk eğirme prosesi 19
2.2.3.3 Kumaş üretimi 20
2.2.4 Terbiye prosesleri 20
2.2.4.1 Ön terbiye 20
2.2.4.2 Boyama 21
2.2.4.3 Baskı 22
2.2.4.4 Yıkama 23
2.2.4.5 Kurutma 24
2.2.4.6 Bitim işlemleri 24
2.2.4.7 Kaplama ve laminasyon 25
2.2.5 Nihai ürünlerin imalatı 26
2.2.5.1 Yapak yıkama işletmeleri 26
2.2.5.2 İplik veya elyaf terbiye işletmeleri 27
2.2.5.3 Örme kumaş terbiye işletmeleri 28
2.2.5.4 Dokuma kumaş terbiye işletmeleri 29
2.2.5.5 Halı sanayii 31
2.3 Tekstil Yardımcı Maddeleri 32
2.3.1 Yüzey aktif maddeler 35

2.3.1.1 Non-iyonik yüzey aktif maddeler 36
2.3.1.2 Anyonik yüzey aktif maddeler 37
2.3.1.3 Katyonik yüzey aktif maddeler 37
2.3.1.4 Amfoterik yüzey aktif maddeler 37
2.3.2 Lif ve iplik üretiminde kullanılan yardımcı maddeler ve terbiye maddeleri 38
2.3.3 Haşıl maddeleri 39
2.3.4 Deterjanlar/ıslatıcılar 39
2.3.5 Kompleks oluşturucu maddeler içeren yardımcı maddeler 40
2.3.6 Boya yardımcı maddeleri 41
2.3.7 Baskı yardımcı maddeleri 41
2.3.8 Bitim işlemleri yardımcı maddeleri 42
2.3.9 Kaplama ürünleri ve yardımcı maddeler 43
2.4 İleri Oksidasyon Prosesleri 43
2.4.1 H_2O_2/UV-C prosesi 45
2.5 İnert KOİ Bileşenleri 47
2.6 Akuatik Toksisite ve Önemi 51
3. MATERYAL VE METOT 53
3.1 Seçilen Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri 53
3.2 Numunelerin Sentetik Olarak Hazırlanması 54
3.3 Kullanılan Yöntemler 57
3.3.1 Analitik metotlar 57
3.3.2 Toksisite deney düzeneği 57
3.3.2.1 IC (% hacim/hacim) değeri hesabı 59
3.3.3 UV-C deney düzeği 60
4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME 63
4.1 İncelenen Kimyasalları İçeren Ayrık Tekstil Banyosu Deşarjlarının Karakterizasyonu ve İnert KOİ Fraksiyonları 63
4.2 İncelenen Kimyasalları İçeren Ayrık Tekstil Banyosu Deşarjlarının Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri 65
4.3 İncelenen Kimyasalları İçeren Ayrık Tekstil Banyosu Deşarjlarının Vibrio Fischeri Üzerinde Toksisitesi 67
4.4 İncelenen Kimyasalları İçeren Ayrık Tekstil Banyosu Deşarjlarına Uygulanan UV-C Prosesi 69
4.4.1 UV-C prosesi uygulanmış YAM1 numunesi 70
4.4.2 UV-C prosesi uygulanmış YAM2 numunesi 76
4.4.3 UV-C prosesi uygulanmış ayrık tekstil banyosu deşarjlarının Vibrio fischeri üzerindeki toksisitesi 83
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 87
KAYNAKLAR 91
ÖZGEÇMİŞ 95

KISALTMALAR

APOE : Alkilfenol Etoksilat
BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı
İOP : İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NPE : Nonilfenol Etoksilat
TKN : Toplam Kjeldahl-Azotu
TOK : Toplam Organik Karbon
TP : Toplam Fosfor
UV-C : Ultraviyole Işın (200-380 nm dalga boyu arasında)
YMA : Yüzey Aktif Maddeler
YAM1 : Yüzey Aktif Madde 1
YAM2 : Yüzey Aktif Madde 2

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Deterjan/ıslatıcı olarak kullanılan tipik bileşikler [1]. 40
Çizelge 2.2 : Fotokimyasal spektral sınırlar [8]. 47
Çizelge 2.3 : Tekstil endüstrisi ham atık sularının KOİ bileşenleri [23]. 48
Çizelge 2.4 : Akuatik toksisite düzeyleri 52
Çizelge 3.1 : YAM1 kodlu yüzey aktif maddenin fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri. 53
Çizelge 3.2 : YAM2 kodlu yüzey aktif maddenin fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri. 54
Çizelge 3.3 : Atık su seyrelme oranları 59
Çizelge 4.1 : YAM1 yüzey aktif maddesinin karakterizasyonu [35]. 63
Çizelge 4.2 : YAM2 yüzey aktif maddesinin karakterizasyonu [35]. 63
Çizelge 4.3 : YAM1 yüzey aktif maddesi ile sentetik olarak hazırlanmış numunenin inert KOİ değerlendirmesi [35]. 64
Çizelge 4.4 : YAM2 yüzey aktif maddesi ile sentetik olarak hazırlanmış numunenin inert KOİ değerlendirmesi [35]. 64
Çizelge 4.5 : YAM1 numunesinin farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ dağılımları üzerindeki etkisi [35]. 65
Çizelge 4.6 : YAM2 numunesinin farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ dağılımları üzerindeki etkisi [35]. 66
Çizelge 4.7 : Farklı pH'taki sentetik YAM1 numunelerinin IC değerleri. 68
Çizelge 4.8 : Farklı pH'taki sentetik YAM2 numunelerinin IC değerleri. 69
Çizelge 4.9 : YAM1 asidik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri. 70
Çizelge 4.10 : YAM1 nötral numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri. 71
Çizelge 4.11 : YAM1 bazik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri. 72
Çizelge 4.12 : YAM1 asidik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri. 74
Çizelge 4.13 : YAM1 nötral numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri. 75
Çizelge 4.14 : YAM1 bazik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri. 76
Çizelge 4.15 : YAM2 asidik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri. 77
Çizelge 4.16 : YAM2 nötral numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri. 78
Çizelge 4.17 : YAM2 bazik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri. 79

Çizelge 4.18 : YAM2 asidik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri. 80
Çizelge 4.19 : YAM2 nötral numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri. 81
Çizelge 4.20 : YAM2 bazik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri. 82
Çizelge 4.21 : YAM1 yüzey aktif maddesinin UV-C reaktörü çıkış numuneleri IC değerleri (% hacim/hacim). 84
Çizelge 4.22 : YAM2 yüzey aktif maddesinin UV-C reaktörü çıkış numuneleri IC değerleri (% hacim/hacim). 86

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Pamuklu tekstil endüstrisi akım şeması ve oluşacak atık sular [4,5]. 7
Şekil 2.2 : Yünlü tekstil endüstrisinin ayrıntılı akım şeması ve proseslerde oluşan kirleticiler [4,6,7]. 9
Şekil 2.3 : Sentetik tekstil endüstrisi prosesleri ayrıntılı akım şeması [7]. 11
Şekil 2.4 : Tekstil proseslerinin temel adımları [9]. 12
Şekil 2.5 : Liflerin sınıflandırılması [9]. 14
Şekil 2.6 : Kesiksiz filament (düz/tekstüre) ve kesikli elyaf üretimi için basitleştirilmiş işlem adımları [9]..... 17
Şekil 2.7 : Daha ziyade pamuk içeren örme kumaşların terbiyesi için uygulanan klasik işlem sırası [1]. 28
Şekil 2.8 : Daha ziyade sentetik liflerden oluşan örme kumaşların terbiyesi için klasik işlem sırası [1]. 29
Şekil 2.9 : Daha ziyade pamuk içeren dokuma kumaşların terbiyesi için uygulanan klasik işlem sırası [1]. 30
Şekil 2.10 : Daha ziyade yün liflerinden oluşan dokuma kumaşların terbiyesi için klasik işlem sırası [1]..... 31
Şekil 2.11 : Biyolojik arıtma sistemlerinde KOİ fraksiyonları [24]. 49
Şekil 3.1 : YAM1 yüzey aktif maddesinin tekstil banyosu. 55
Şekil 3.2 : YAM2 yüzey aktif maddesinin tekstil banyosu. 56
Şekil 3.3 : Luminatör. 58
Şekil 3.4 : Atık su regresyon doğrusu. 60
Şekil 3.5 : Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde kullanılan UV-C fotoreaktörüne ait görünüm. 61
Şekil 3.6 : Fotokimyasal ileri oksidasyon deney çalışmalarında kullanılan UV-C reaktörünün şematik olarak gösterimi. 61
Şekil 4.1 : Sentetik olarak hazırlanmış YAM1 numunesinin farklı moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımlarındaki KOİ değerleri. 66
Şekil 4.2 : Sentetik olarak hazırlanmış YAM2 numunesinin farklı moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımlarındaki KOİ değerleri. 67
Şekil 4.3 : YAM1 asidik numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu. 71
Şekil 4.4 : YAM1 nötral numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu. 72
Şekil 4.5 : YAM1 bazik numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu. 73
Şekil 4.6 : YAM1 asidik numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu. 74
Şekil 4.7 : YAM1 nötral numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu. 75
Şekil 4.8 : YAM2 asidik numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu. 77
Şekil 4.9 : YAM2 nötral numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu. 78
Şekil 4.10 : YAM2 bazik numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu. 79
Şekil 4.11 : YAM2 asidik numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu..... 81
Şekil 4.12 : YAM2 nötral numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu. 82
Şekil 4.13 : YAM2 bazik numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu..... 83

SEMBOL LİSTESİ

C_{SO} **:** Biyolojik arıtma girişi toplam ayrışabilir KOİ, mg/L

C_{T0} **:** Biyolojik arıtma girişindeki toplam KOİ, mg/L

H_2O_2 **:** Hidrojen peroksit

$HO_2•$ **:** Hidroperoksil radikali

OH• **:** Hidroksil radikali

IC_{50} **:** Organizmalar üzerinde % 50 inhibisyonun görüldüğü seyrelme, % hacim/hacim

S_{GO} **:** Glikoz reaktörü girişi çözünmüş KOİ, mg/L

S_{HO} **:** Biyolojik arıtma girişi kolay hidroliz olabilir KOİ, mg/L

S_I **:** Çözünmüş inert KOİ, mg/L

S_P **:** Biyolojik arıtmada metabolik yollarla üretilen çözünmüş ürün, mg/L

S_{PG} **:** Glikoz reaktörü çıkış KOİ'si, mg/L

S_{S0} **:** Biyolojik arıtma girişi kolay ayrışabilir KOİ, mg/L

S_T **:** Biyolojik arıtma çıkışındaki süzülmüş toplam KOİ, mg/L

S_{T0} **:** Biyolojik arıtma girişindeki süzülmüş toplam KOİ, mg/L

X_I **:** Partikül inert KOİ, mg/L

X_P **:** Biyolojik arıtmada metabolik yollarla üretilen partikül ürünler, mg/L

X_{S0} **:** Biyolojik arıtma girişi yavaş hidroliz olabilir KOİ, mg/L

Y_{SP} **:** Girişteki kolay ayrışabilir KOİ fraksiyonunun metabolik ürünlere dönüşüm oranı

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN YARDIMCI KİMYASALLARI TAŞIYAN AYRIK AKIMLARIN ARITILABİLİRLİĞİ

ÖZET

Bu çalışma kapsamında, yerel bir tekstil endüstrisinin üretim proseslerinde kullanılan yardımcı kimyasalları içeren ayrık atık su akımlarının, biyolojik ayrışabilirlik ve toksisitesi incelenmiştir.

Bu bağlamda, öncelikle laboratuvar ortamında sentetik olarak iki farklı non-iyonik yüzey aktif madde ile hazırlanmış tekstil banyosu deşarj sularının toksisiteleri *Vibrio fischeri* üzerinde araştırılmıştır. Numuneler, reaksiyon koşullarını optimize edebilmek amaçlı bazik, nötral ve asidik olmak üzere farklı pH değerlerinde hazırlanmış ve her biri için ayrı toksisite deneyi yapılmıştır.

Toksisite deneyi sonuçlarına göre, toksik ve/veya biyolojik olarak dirençli organik kirleticilerin gideriminde önemli bir alternatif oluşturan ileri oksidasyon proseslerinden UV-C prosesi seçilerek, her bir ham numuneye uygulanmıştır. Reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan çıkış numunelerine de toksisite deneyi yapılarak, UV-C prosesinin toksisite üzerindeki etkileri saptanmıştır.

Hazırlanan ham sentetik atık suların ve UV-C reaktöründen belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin toplam organik karbon (TOK) içerikleri ve hidrojen peroksit (H_2O_2) düzeyleri tayin edilmiştir.

Numunelerin karakterizasyonu yapılırken, inert KOİ için, daha önce yapılmış çalışmaların verileri kullanılmıştır.

Kirliliği kaynakta önlemek amacı ile tekstil üretim proseslerinde kullanılan yardımcı kimyasalların olumsuz etkilerini, onları taşıyan ayrık atık su akımlarına uygulanabilecek arıtma prosesleri ile azaltılabileceği ortaya konmuştur.

TREATABILITY OF SEGREGATED TEXTILE EFFLUENTS CONTAINING AUXILIARY CHEMICALS

SUMMARY

Within the scope of this study, the biodegradability and toxicity of segregated effluents containing auxiliary chemicals used in the production processes of a local textile industry were investigated.

In this context, first of all the toxicity of textile bath discharges prepared synthetically in laboratory with two different non-ionic surfactants were investigated on *Vibrio fischeri*. The samples were prepared with different pH values as alkaline, neutral and acidic to be able to optimize the reaction conditions and toxicity tests were performed to sample groups for each condition.

Depending on the results of toxicity analyses, UV-C process, which is one of the further oxidation processes constituting an important alternative for removal of persistent toxic and/or organic pollutants, was selected and applied to each raw sample. Toxicity analyses were also performed in output samples taken from the reactor in certain time intervals to determine the effects of UV-C process on toxicity.

Total organic carbon (TOC) content and hydrogen peroxide (H_2O_2) levels were determined in the samples taken from prepared raw synthetic wastewaters and UV-C reactor in certain time intervals.

The data obtained from previous studies were used for inert COD during the characterization of the samples.

It was concluded that, for preventing the pollution in source, the negative impacts of auxiliary chemicals used in textile production processes could be reduced by treatment processes applied on the segregated effluents carrying the chemicals.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Belirli üretimlerin gerçekleştirilmesi için gerekli proses, yardımcı tesis ve bunlar arasındaki ilişkiler bütünü "endüstriyel sistem" olarak tanımlandığında; bu sistem içinde yararlanılamayan veya ekonomik olarak değerlendirilemeyen atıkların çevrede oluşturduğu kirlenme "endüstriyel kirlenme" olarak adlandırılır.

Tekstil endüstrisi ülkemizin geleneksel sanayi kollarından biri olup, en önemli endüstri sektörlerinden biridir. Öte yandan bu sektörde gerçekleştirilen faaliyetler, nüfus artışı ve gelişmekte olan teknoloji ile birlikte çözümü gün geçtikçe zorlaşan bir endüstriyel kirlilik problemini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle son yıllarda endüstriyel üretim sonucunda oluşan atık suların çevreye zararsız hale getirilecek düzeyde arıtılması ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılması konuları araştırmaların odağı olmuştur. Bunun yanında artık oluşan endüstri kaynaklı kirliliği arıtma ile çözmek yerine, tesis içi kontrol kavramı ile ifade edilen kaynakta kontrol önem kazanmıştır.

Endüstriyel atık suların içerisinde bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi önemli bir problemdir. Bu tür atık suların alıcı ortama deşarj edilmeleri sonucu, kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamaması ve/veya canlılar üzerinde toksik etki yapması nedeni ile sorunlar ortaya çıkmaktadır. Tekstil atık sularının arıtımında en yaygın kullanılan yöntem biyolojik arıtmadır. Ancak biyolojik arıtma ayrışamayan kimyasallar üzerinde etkisiz kalmaktadır. Toksik özellik gösteren kimyasalların bazıları biyolojik arıtma üzerine olumsuz etki yapmakta veya biyolojik arıtmadan toksik nitelik değişmeden çıkabilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri bu tür kirleticilerin arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak son yıllarda önem kazanmıştır.

Toksik veya ayrışamayan sorunlu tekstil atık sularının diğer akımlardan ayrılarak, sadece sorunlu akımlara ileri arıtma alternatiflerinin uygulanması ise hem ekonomik hem de teknik açıdan olumlu sonuçlara ulaşılmasını sağlayabilmektedir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, endüstriyel kirlenme kontrolünde uygulanmakta olan kaynakta kirlilik önlenmesi prensibi uyarınca, tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasalların çevre kirliliği açısından değerlendirilmesi ve endüstriyel proseslerde uygulanması sonucu ortaya çıkabilecek olumsuz etkilerin ayrık akım arıtımı ile azaltılmasıdır.

Bu kapsamda Bölüm 2'de tekstil endüstrisinin genel özellikleri ile tekstil endüstrisinde kullanılan prosesler ve bu proseslerden çıkan atıklar incelenmiş ve tekstilde kullanılan yardımcı kimyasal maddeler ve ileri oksidasyon yöntemleri hakkında genel bir literatür bilgisi verilmiştir.

Bölüm 3'te ise deneysel çalışmalarda kullanılan konvansiyonel ve diğer tüm yöntemler açıklanmıştır. Deneysel çalışmalara ait sonuçlar ve bu sonuçların değerlendirilmesi Bölüm 4'te verilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar bazında yapılan öneriler ise, Bölüm 5'te açıklanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Tekstil Endüstrisi ve Çevresel Sorunlar

Tekstil endüstrisi yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalıdır. Tekstil endüstrisi, hammaddelerden (kimyasal lifler) yarı işlenmiş ürünlerin (iplik, dokuma ve örme kumaşlar ile bunların terbiye işlemleri) ve nihai ürünlerin (halılar, ev tekstilleri, giyim ve endüstriyel kullanıma sahip tekstiller) üretimini kapsayan çok sayıdaki alt sektörden oluşmaktadır [1].

Tekstil endüstrisi doğal ve sentetik iplikleri eğirme, örme ve dokuma, tekstil ürünleri son işlemleri ve dikim gibi prosesleri içermektedir. Nihai ürünün ticari, evsel veya endüstriyel şeklinde kullanım amaçları doğrultusunda proseslerde kullanılan materyaller değişir. Bu materyallerin içerik ve birbirleriyle etkileşimlerine bağlı olarak çıktılar da değişmektedir.

Üretimde yer alan proses ve işlemler, endüstri bazında ele alındığında işlenen elyafla bazı farklılıklar göstermekle birlikte, çoğunlukla benzerdir. Tekstil endüstrisi genel prosesleri Bölüm 2.2'de açıklanmıştır.

Türkiye'de en hızlı gelişen sanayilerin başında tekstil gelmektedir. Bu hızlı gelişim, büyük debilerde atılan su miktarı ve onun taşıdığı kimyasal yük gibi bazı çevresel sorunları da beraberinde getirmiştir. Böylece yüksek konsantrasyonlarda kirlilik taşıyan bu atık suların arıtma gerekliliği giderek önem kazanmıştır.

Endüstride farklı proseslerden gelen atık sular birbirleriyle karıştırılmakta ve dolayısıyla, işlenen lif ipleri ve materyal formları, uygulanan yöntemler ve kullanılan kimyasal madde ve yardımcı madde tipleri, vs. gibi faktörlerin karmaşık bir kombinasyonu sonucu oluşan özelliklere sahip olan nihai atık su meydana gelmektedir. Çevresel sorun yaratan, biyolojik olarak parçalanamayan bileşikler de içerebilen bu şekildeki atık su akımları, kaynağında arıtılmalıdır [1].

Yardımcı maddelerin ve kimyasalların seçiminde yüksek derecede biyolojik olarak parçalanabilen/elimine edilebilen, insan ve ekolojik toksisitesi düşük olan ürünler tercih edilmelidir. Diğer önemli sorun ise, enerji tüketimidir [1].

Tekstil endüstrisi; doğal ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içermektedir. Yıkama, boyama, baskı temel proseslerdir. Ancak elyafın çeşidine göre tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasal maddeler değişir ve böylece farklı üretim prosesleri gözlenmektedir. Bu nedenle proses ve işlemlerin incelenmesi yapılırken kullanılan elyafa göre incelenmelidir [2].

Tekstil endüstrisindeki prosesler kuru ve yaş prosesler olarak iki ayrı ana başlık altında toplanabilmektedir.

Kuru prosesler, su kullanımı gerektirmediğinden kirlenme açısından önem taşımamaktadır. İplik üretimi aşağıdaki adımları kapsamaktadır [3]:

- Elyaftan İplik Çekme
- Eğirme
- Çekerek Büzme
- Bobinlere Aktarma
- Bükme

İnce ve uzun ürünlerin üretimi; örgü ve büküm kademelerinden oluşmaktadır. Açık enli ürünlerin üretimi; dokuma, tafting, keçeleştirme ve sağlamlaştırma, örgü ve floklaştırma adımları sayesinde gerçekleştirilmektedir.

Yaş prosesler ise, büyük ölçüde boyama ve apre işlemlerini içermektedir. Kuru proseslerden sonra uygulanmaktadır.

Pişirme: Doğal ve sentetik malzemelerde bulunan istenmeyen maddelerin giderilmesi, cırcırlama sırasında pamuk liflerinin içerisine giren yaprak, yağ, parafin gibi yabancı maddelerin uzaklaştırması, malzemenin görünümünün iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Uygulama esnasında, deterjan veya sabun içeren sıcak alkali çözeltiler (kostik soda ve soda külü gibi) kullanılabilir. Pamuğun yetişmesinde kullanılan kimyasal maddelerinde bu işlem sonucunda atık sulara geçmesi nedeniyle ön terbiye atık suları toksik özellik göstermektedir [3].

Haşıllama: Pamuk elyaflarının; nişasta, modifiye nişasta, polivinil asetat, karboksimetil selüloz ve sakız gibi maddeler kullanarak üzerleri kaplanır ve sonucunda elyaflarına dokuma sırasında sağlamlık kazandırılmaktadır. Bu işlem sonucu oluşan atık sular haşıllama kazanlarından, tamburlardan, haşıl karıştırıcıdan, haşıllama alanından ve kalan haşıllama çözeltilerinin deşarj edilmesi ile meydana gelmektedir ve atık su miktarının az olmasına karşın kirletici yükü yüksektir [3].

Haşıl Sökme: Bu işlem haşıllamadan sonra kumaşa boyama, ağartma işlemlerinin yapılabilmesi için uygulanmaktadır. Haşıllama sırasında kullanılan maddelerin büyük kısmı suda çözünmez ve bu yüzden haşıl sökme işlemleri enzimler, yüzey aktif maddeler, asitler, alkiller kullanılarak yapılır. İşlem sonucu oluşan atık su karakteri haşıllamada kullanılan maddelere göre değişim göstermekte, ayrıca yüksek BOİ ve katı madde içeriğine sahiptir [3].

Kasarlama: Amacı, pamuk ve diğer elyafların parlaklıklarının arttırılmasıdır. Ayrıca, işlem sonunda yeşilimsi olan doğal renklerin giderilmesi de sağlanmaktadır. Yünlü kumaşlar için sadece açık tonlarda boyanacak kumaş ve trikotajlara uygulanabilmektedir. Kasarlama işleminde hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit veya sodyum klorür kullanılmaktadır. Bunun yanında kullanılan yardımcı maddeler de sülfirik asit, hipoklorik asit, kostik soda, sodyum bisülfit gibi kimyasal maddeler ve yüzey aktif maddelerdir [3].

Merserizasyon: Bu işlem ile selüloz bazlı elyaf, pamuk, viskon gibi malzemelere parlaklık kazandırılması amaçlanmaktadır. Böylece pamuk lifleri daha pürüzsüz bir görünüm kazanmakta ve boyamaya olan ilgisi artmaktadır. Kumaş ya da elyaf kuvvetli bir bazik çözelti ile ıslatılır. Uygulama işlem sırasında veya sonrasında olabilmektedir. Oluşan atık su bazik karakterde ve genellikle bu suların geri kazanılarak tekrar kullanılmaları mümkündür [3].

Apre – İkmal: Uygulamadaki amaç; kumaşa su geçirmezlik, buruşmazlık, ateşe dayanıklılık, metal kaplama, saydamlık, çekmezlik gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerin kazandırmaktır [3].

Karbonizasyon: Bu işlem kirli yün liflerinde bulunan bitkisel artıkların, yıkama ve diğer işlemler sırasında giderilmeyen kısımlarının uzaklaştırılması için uygulanmaktadır.

Kömürleştirme olarak da bilinmektedir. Uygulama esnasında kullanılan malzeme, inorganik asitlerle veya ısıtılınca asidik özellik gösteren tuzlarla yüksek sıcaklıklarda işlem görmektedir [3].

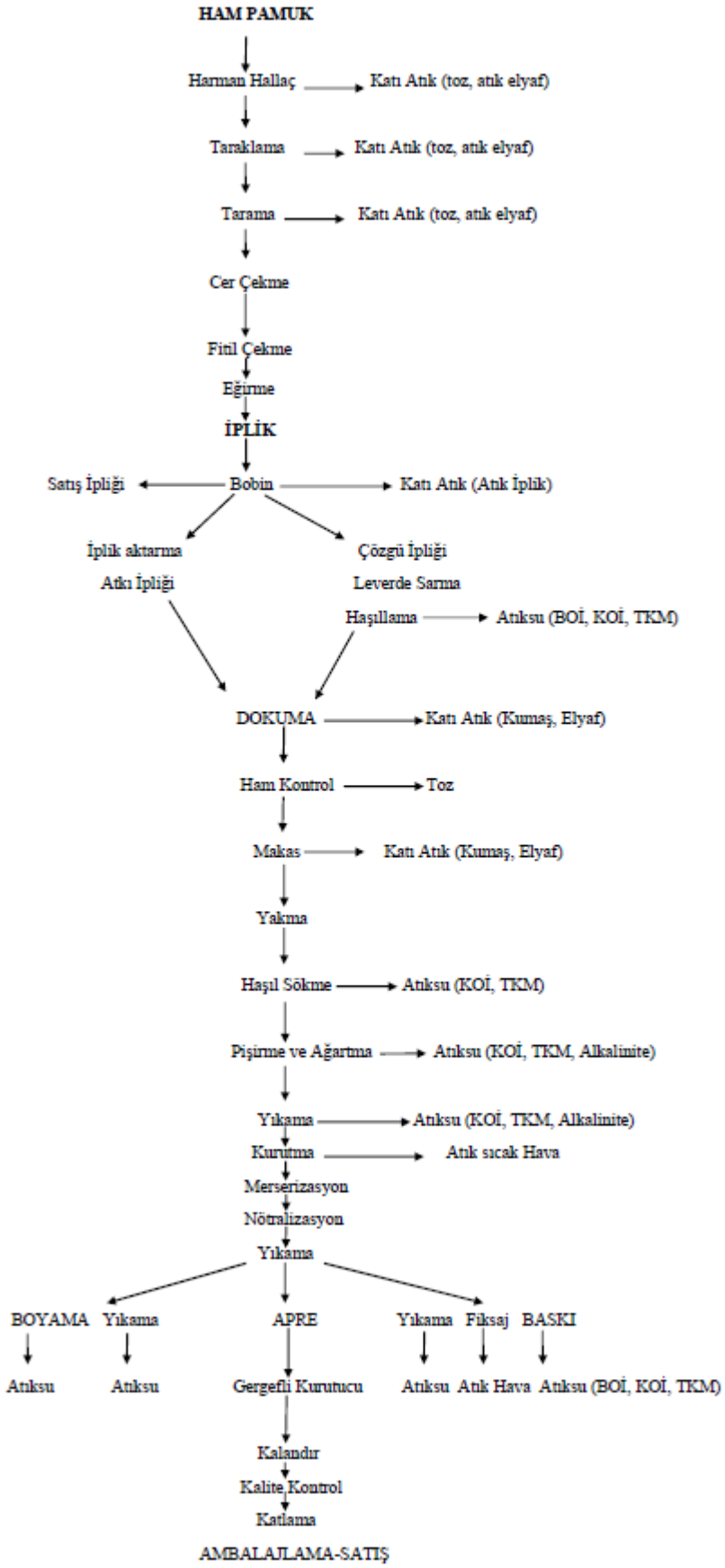
Dinkleme: Kumaşa istenilen görünümün ve formunun verilmesi için yün liflerinin keçeleşme özelliğinden yararlanılır. Yağlı kumaş ve yıkanmış dinkleme olarak sınıflandırmaktadır [3].

Boyama: Bu prosesin amacı elyafa, ipliğe ve kumaşa renk kazandırmaktır. İşlem genellikle sıcak boya çözeltilerinde uygulanmaktadır. Sürekli boyama, yarı sürekli boyama ya da kesikli sürekli boyama olarak değişik sürelerde boyama işlemi uygulanmaktadır. Reaktif boya, indigo boya, kükürtlü boya gibi boya çeşitleri kullanılmaktadır. Kullanılan boya çeşidine göre işlem sonucunda oluşan atık su karakteri değişmektedir [3].

Tekstil endüstrisinde yer alan proses ve işlemler, işlenen elyaf cinsine bağlı olarak bazı farklılıklar göstermektedir. Tekstil endüstrisi kullanılan elyafın cinsine göre incelendiğinde pamuklu, yünlü ve sentetik olmak üzere başlıca üç ana gruba ayrılmaktadır.

Pamuklu tekstil endüstrisinde, pamuk elyafı iplik yapımı, dokumaya hazırlık ve ürünlerinin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımı, açma temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemleri kapsar. Bunlar çoğunlukla mekanik kuru işlemlerdir. Dokuma hazırlık işlemleri, bobin ve çile hazırlanması, çözgüler, tahar, haşıllama ve dokuma işlemlerini kapsar, bu işlemler de kuru işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarda su kullanımı vardır. Başlıca terbiye işlemleri haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir. Haşıl sökme dokuma sırasında aşınma ve gerilmeyi önlemek için uygulanan nişastanın asit veya enzimlerle giderilmesi işlemidir. Pişirme işlemi ise, bir baz ile pamuklu ürünün kaynatılması ve temizlenmesi işlemidir. Boyamada reaktif naftol, direkt, kükürtlü indigo gibi çeşitli boya türleri kullanılır [2].

Pamuklu tekstil proses akım şeması ve oluşacak atıklar Şekil 2.1'de verilmiştir.



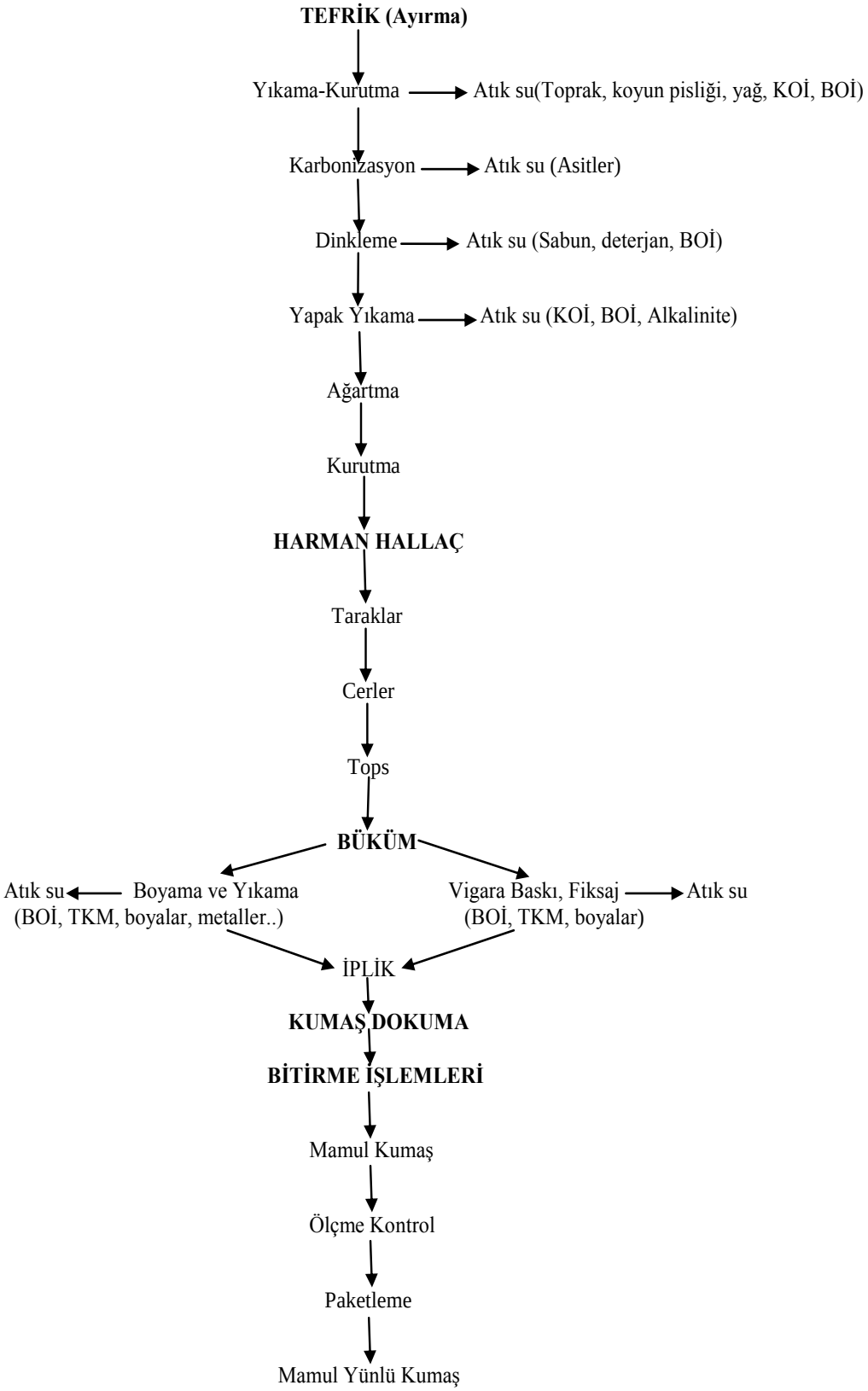
Şekil 2.1 : Pamuklu tekstil endüstrisi akım şeması ve oluşacak atık sular [4,5].

Tekstil terbiye endüstrisi biyolojik olarak parçalanabilen ya da parçalanamayan birçok bileşik kullanır. Atık sudaki yabancı maddelerin çoğu biyolojik olarak parçalanabilir olmamasına rağmen bazı durumlarda açık kanala deşarjlar, biyolojik ayrışma safhası boyunca kanalizasyon suyunun oksijen seviyesini, sağlıklı su kalitesi için gerekli değerin altına düşürebilir ve suyun bozulmasına öncülük edebilir. Kimyasal madde ve suyun yoğun miktarda kullanımı, fazla miktarda ve çok kirli atık suların oluşumuna neden olur. Tekstil proseslerinde oluşacak atık su miktarlarını temsil edebilecek gerçekçi bir aralığı önceden söylemek zor olmasına rağmen, ETIP (Europen Technologies Information Programme)'nin tekstil endüstrisi üzerinde yaptığı çalışma göstermiştir ki, 1 kg kumaş terbiyesi için 0,08-0,15 m^3 su tüketilirken, 12-20 ton/günlük bir üretime karşılık 1000-3000 m^3/gün değerinde atık su oluşmaktadır [4].

Yünlü tekstil endüstrisinde, hammadde koyun yünüdür. Ancak koyun yününe çoğunlukla viskoz ipeği veya sentetik lif katılarak karışım iplikler hazırlanır.

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda gerçekleştirilen yünlü tekstil işlemlerinde ilk ve en önemli fark, yünün yıkanmasıdır. Çok kirli yağlı atık su oluşturan bu işlem ayrı bir alt kategori oluşturur. İlk aşamada yün aşama, taraklama gibi işlemler yapılır ve iplikler sentetik katkı maddeleri de yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur. Terbiye işlemleri arasında karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır. Boyama işlemleri sırasında başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır ve ardından sıcak su veya kimyasal maddeler ile fiksaj yapılır [2].

Yünlü tekstil endüstrisinin ayrıntılı üretim şeması ve proseslerde oluşan kirleticiler Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 : Yünlü tekstil endüstrisinin ayrıntılı akım şeması ve proseslerde oluşan kirleticiler [4,6,7].

Yün atık sularında; saman, diken, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ ve hidrojen sülfür, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Atıklar yünün saflığına, kalitesine, boyar maddelerin çeşidine, deterjan türlerine ve makine tiplerine göre farklılık gösterir [8].

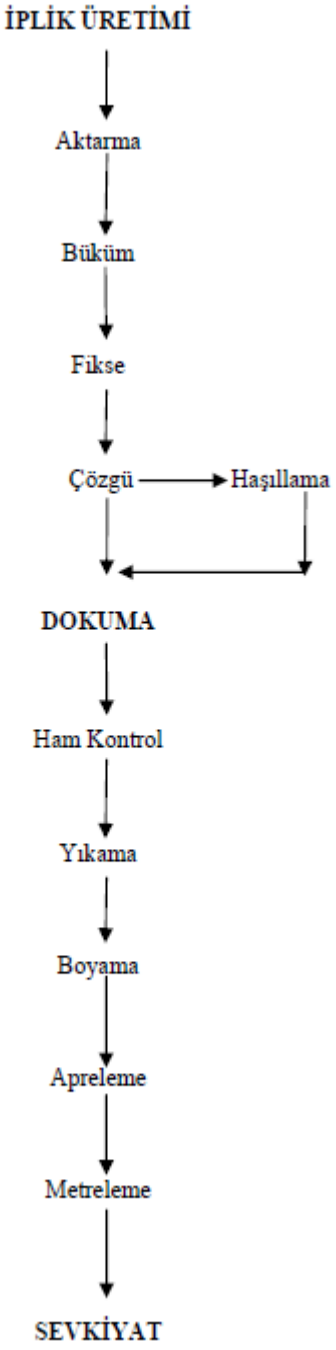
Sentetik tekstil endüstrisinin ham maddesi, çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda üretilmiş olan sentetik liflerdir [8].

Sentetik elyaflar iki şekilde işlenir. Sürekli iplik şeklindeki elyaflar % 100 sentetik ürünlerin, tel şeklinde olan elyaflar ise sentetik elyaf karışımlarının veya sentetik ve doğal elyaf karışımlarının üretiminde kullanılır. Sentetik polimerlerden elde edilen kimyasal elyafların en önemlileri, polietilen, polipropilen, poliklorur, poliamit ve poliesterdir [8].

Selülozik ve organik polimerlerin elyaflarına pamuk ve yünlülere karıştırılarak veya ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apre işlemleri uygulanır. Boyamada kullanılan boyalar asit, bazik dispers, naftol gibidir [2].

İpek iplik üretimi aşamaları; ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama şeklindedir. Halı üretimi, lataks ile taban kaplaması işlemininden oluşmaktadır. Keçeleştirilmiş ve dokusuz yüzeyli kumaş üretimi ise keçeleştirme, yıkama, boyama vb. işlemleri kapsar [2].

Bütün sentetik tekstil endüstrilerinin üretim prosesleri hemen hemen aynıdır. Farklılıklar genelde iplik üretimi aşamalarında görülmektedir. Genel olarak sentetik tekstil endüstrisi prosesleri ayrıntılı akım şeması Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 : Sentetik tekstil endüstrisi prosesleri ayrıntılı akım şeması [7].

Sentetik tekstil endüstrisi atık sularında bulunan kirleticilerin başında boya, sentetik deterjanlar, antistatik yağlayıcılar, yumuşatıcılar, kloritler, hidrojen peroksit, esterler, sülfolanmış yağlar gelmektedir [2].

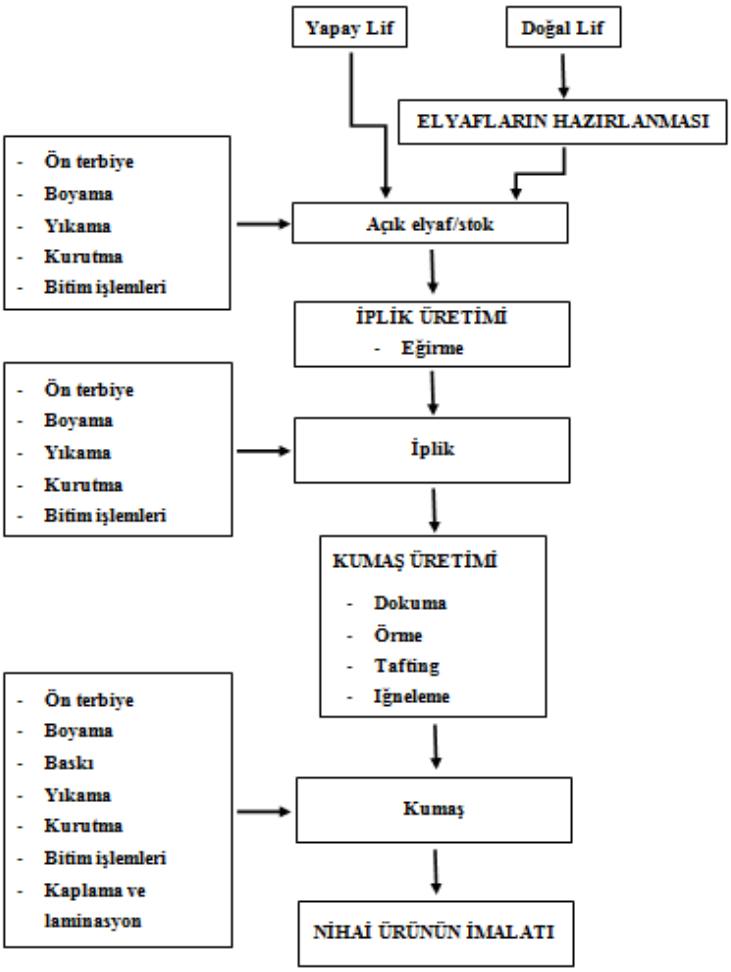
Yukarıda pamuklu, yünlü ve sentetik şeklinde verilen sektör gruplaması hammadde, üretim ve ürün temel alınarak yapılmıştır.

Ancak bu çalışmanın amacı doğrultusunda çevreye verilen kirleticiler ve bunların kontrolü hedef alındığında, tekstil sektörünün liflerin üretimi, elyafın hazırlanması, iplik üretimi, kumaş üretimi, nihai ürünün üretimi ve bunların alt başlıkları altında incelenmesinin daha doğru olacağı düşünülmüştür.

Söz konusu gruplama ile ilgili literatür araştırması aşağıda sunulmaktadır ve ağırlıklı olarak, geniş anlamda "terbiye işlemleri" olarak nitelendirilen işlemler (yıkama ve kurutmalar dahil, ön terbiye, boyama, baskı, bitim işlemleri ve kaplamalar) anlatılacaktır.

2.2 Tekstil Endüstrisi Genel Üretim Prosesleri

Tekstil zinciri, ham elyafın üretilmesi ya da hasadı ile başlar. Bu zincirin temel adımları Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Tekstil proseslerinin temel adımları [9].

Doğal ve yapay elyaflar kullanılarak kumaş ve diğer tekstil ürünlerinin imal edilmesi tekstil endüstrisinin alt kategorilerinden biridir.

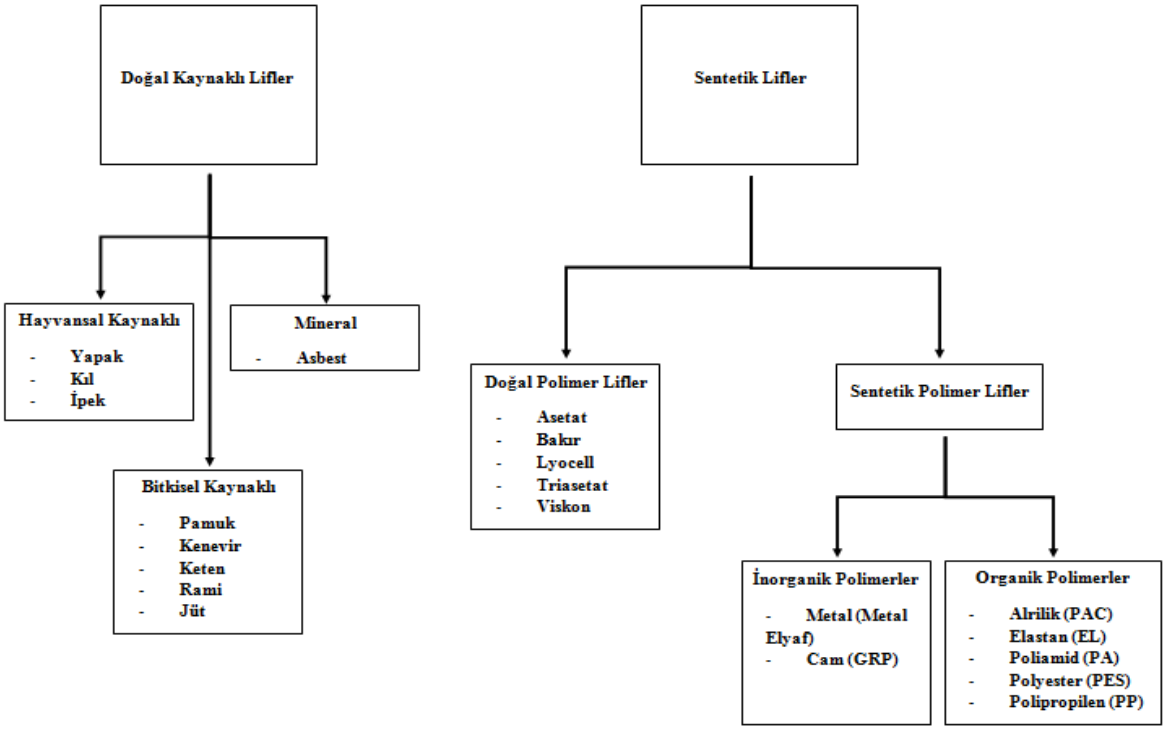
Tekstil endüstrisi; doğal ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içermektedir. Tekstil endüstrisinde üretimde uygulanan prosesler elyafa bağlı olmaksızın birbirine tanım olarak benzerlik göstermektedir. Yıkama, boyama, baskı temel proseslerdir. Ancak elyafın çeşidine göre tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasal maddeler değiştiği için farklı üretim prosesleri gözlenmektedir. Bu nedenle proses ve işlemlerin incelenmesi yapılırken kullanılan elyafa göre ele alınıp incelenmesi gerekir.

Tekstil sanayiinin ham maddeleri, liflerin yanında çok farklı kimyasal ve yardımcı maddeler de içermektedirler. Bu kimyasal ve yardımcı maddeler, birçok durumda işlemlere özgü değildirler. Üretim proseslerinin farklı basamaklarında kullanılabilmektedirler.

2.2.1 Ham maddeler

2.2.1.1 Lifler

Tekstil sanayiinde kullanılan lifler doğal ve kimyasal olmak üzere iki genel kategoriye ayrılır. Kimyasal lifler, hem petrokimyasal esaslı saf sentetik materyalleri, hem de odundan elde edilen rejenere selülozik materyalleri kapsamaktadırlar [9]. Şekil 2.5'te liflerin daha detaylı sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Liflerin sınıflandırılması [9].

2.2.1.2 Kimyasallar ve yardımcı maddeler

Tekstil endüstrisinde çok sayıda boyarmadde, pigment ve yardımcı madde kullanılır. Bunlar temel olarak şöyle sınıflandırılabilir [9]:

- Boyarmaddeler ve pigmentler
- Bütün inorganik kimyasallar ile organik indirgen ve yükseltgen maddeleri, organik asitleri ve de alifatikleri içeren temel kimyasallar
- Organik indirgen ve yükseltgen maddeler ile alifatik organik asitler dışında kalan temel organik bileşikler başta olmak üzere, tüm tekstil yardımcı maddelerini kapsayan yardımcı maddeler. Bunlar özel ürün olarak da bilinir ve tam kompozisyonu bilinmemektedir.

Tekstil yardımcı kimyasal maddeleri Bölüm 2.3'te detaylı olarak açıklanmıştır.

2.2.1.3 Materyallerin hazırlanması ve depolanması

Temel lifli ham maddeler işletmeye preslenmiş balyalar halinde gelmekte ve depolaması kapalı ambarlarda yapılmaktadır. Temel kimyasal ara maddeler, asitler, alkaliler ve hacimli yardımcı kimyasal maddeler normalde sınırlı veya korunaklı bir depolama alanında tutulmaktadır. Değerli olan ve neme veya çevresel koşullara karşı hassas olan materyaller normalde doğrudan dağıtılacakları hazırlama sahasına sevk edilmektedir [1].

Kimyasallar (boyarmaddeler, pigmentler, temel kimyasallar ve yardımcı maddeler) toz veya çözelti formunda ölçülmektedir. Bu işlem, manuel olarak veya bilgisayar destekli ölçme donanımlarıyla yapılabilmektedir [1].

Gereken miktarlarda ölçülen ürünler terbiye makinesine beslenmeden önce genelde dispersiyon haline getirilmekte, sulandırılmakta veya karıştırılmaktadır. Sanayide, tamamen manuel çalışanlarından, tamamen otomatik olanlarına kadar çeşitli sistemler mevcuttur [1].

2.2.2 İplik üretme ve hazırlama

2.2.2.1 Kimyasal (suni) lifler

Kimyasal (suni) lifler tipik olarak kesiksiz filamentler halinde çekilmektedir. . Kesiksiz filament üretiminde (lif çekiminde) 3 temel yöntem kullanılmaktadır [1]:

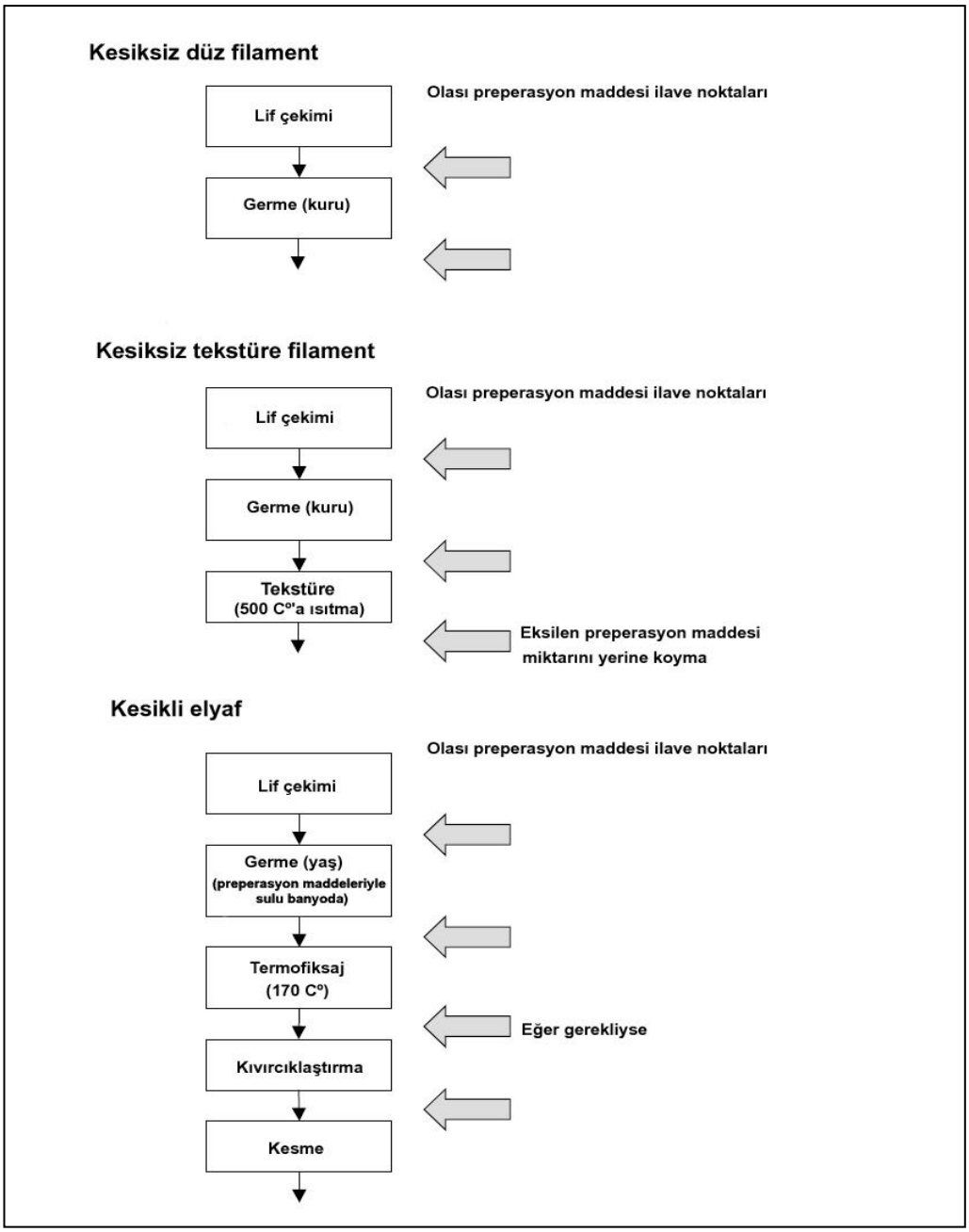
- Eriyikten lif çekimi
- Kuru lif çekimi
- Yaş lif çekimi

Lif çekimini izleyen işlemler, nihai ürünün cinsine ve işlem gören elyafa bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu aşamada iki basitleştirilmiş işlem aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilmektedirler [1]:

- Düz veya dokunmuş formda kesiksiz filamentler için üretim yöntemi
- Kesikli elyaf için üretim yöntemi

Şekil 2.6'da görüldüğü üzere, preparasyon maddeleri kimyasal lif üretiminin çeşitli basamaklarında uygulanabilmektedir. Birincil lif çekiminde (lif üretimi sırasındaki) preparasyon maddelerinin uygulanmasını genellikle ipliğin üretildiği ikincil lif çekimi sırasındaki ek uygulamaları izlemektedir [1].

Boyarmaddelerin ve apre maddelerinin düzgün penetrasyonunu sağlamak ve bunlarla reaksiyona girmesini veya çökmesini engellemek için preparasyon maddelerinin uzaklaştırılmasıı gerekmektedir. Yüksek organik içeriğe sahip olmaları ve biyolojik olarak elimine edilebilirliklerinin düşük olması nedeniyle bu maddeler, ardından yapılan lif ön terbiyesindeki atık su kirliliğinden ve hava emisyonundan sorumludur. Bu durum özellikle örgü kumaş üretimine yönelik olarak üretilen kesiksiz filamentlerin ve elastomer liflerin üretiminde söz konusu olmaktadır. Çünkü bunlarda uygulanan preparasyon maddesi miktarları daha yüksektir [1].



Şekil 2.6 : Kesiksiz filament (düz/tekstüre) ve kesikli elyaf üretimi için basitleştirilmiş işlem adımları [9].

2.2.2.2 Doğal liflerin hazırlanması

- Yün

Yapak yıkamaya gönderilmeden önce genellikle açılmakta ve tozlarından arındırılmaktadır. Bu, kirleri yünden uzaklaştırmak ve tulupları açarak kirletici maddelerin uzaklaştırılması açısından yıkamanın etkinliğini arttırmak amacıyla düşünülmüş mekanik bir işlemdir. Bu işlem ayrıca yünü kabaca karıştırarak yıkama makinesine beslemek için uygun bir lif tabakası haline getirmektedir. İşlem sonucunda kir, kum, lif parçaları ve bitkisel maddeler içeren katı atıklar oluşmaktadır [1].

Daha sonraki ham yapak yıkama işleminin amacı, yün liflerinden yabancı maddeleri uzaklaştırarak lifleri daha sonraki işlemler için uygun hale getirmektir. Yapak yıkama işletmelerinin tamamına yakınında sulu yıkama uygulanmaktadır. Çözücü ile yıkama çok daha az uygulanmaktadır [1].

- Pamuk ve keten

Ham pamuk, yünden çok daha temiz bir ham liftir ve başlangıç işlemleri genelde kuru yapılmaktadır. Lifler iplik işletmesine preslenmiş balyalar halinde alınmaktadır. Lifler derecelerine göre ayrılmakta, kir partiküllerini uzaklaştırmak için temizlenmekte ve farklı balyalardan gelen lifler, lif karışımının homojenliğini geliştirmek amacıyla harmanlanmaktadır. Ayırma ve temizleme işlemleri, harman-hallaç olarak bilinen makinelerde yapılmaktadır [1].

Ketende, liflerin keten saplarından ayrılması farklı basamaklarda yapılmaktadır. Mahsulün toplanmasından (koparma) sonra keten havuzlanır (çiy havuzlaması, su havuzlaması, enzimatik, mikrobiyotik, buharlı veya kimyasal havuzlama). Havuzlama, atık suyunda yüksek seviyede KOİ ve BOİ'ye sebep olan yaş bir işlemdir. Bu aşamada pektinik ve hemiselülozik maddeler parçalanmaktadırlar. Eğirmeden önce yapılan mekanik işlemlerle fitiller oluşturulmaktadırlar [1].

- İpek

İpek üretimi için ipek böceği buhar ile öldürülmekte ve filament kozadan direkt olarak sağılmaktadır. İpek zamkının ve diğer organik safsızlıkların uzaklaştırılması için, filamentlere ön terbiye işlemleri uygulanmaktadır [1].

2.2.3 İplik imalatı ve kumaş üretimi

Tekstil esaslı konfeksiyon ürünlerinin tamamına yakını, % 100 doğal lifler, % 100 kimyasal kesikli lifler veya bunların karışımlarından üretilmektedir. Yalnızca birkaç konfeksiyon ürünü, örneğin kaygan yüzeyli spor giysiler tamamen filament ipliklerden yapılmaktadırlar [1].

İkincil eğirme, kesikli liflerin tekstil sanayii için uygun iplikler haline dönüştürüldüğü işlemdir. Yün (uzun elyaf) eğirme prosesi ve pamuk (kısa elyaf) eğirme prosesi olmak üzere iki temel eğirme yöntemi bulunmaktadır [1].

2.2.3.1 Yün eğirme prosesi

Yün eğirme prosesi, temel olarak yün ve yün karışımı ipliklerin üretiminde kullanılmaktadır. Yün eğirme yönteminde kamgarn ve ştrayhgarn işlemleri olarak bir ayrım yapılabilmektedir. Kamgarn ve ştrayhgarn sistemlerinin her ikisinde de çeşitli lifler harmanlama işlemiyle bir araya getirilmektedir. Daha sonraki işlemlerde mekanik proseslerin verimli bir şekilde yapılmasını sağlamak için bu aşamada liflere harman yağları uygulanmaktadır [1].

Daha sonra elde edilen ipliğe (eğer gerekiyorsa) katlı büküm verilmekte ve son olarak da iplikler bobinleme adı verilen işlem sayesinde takip eden işlemlere (boyama, dokuma, tafting, vs.) hazırlanmaktadır [1].

2.2.3.2 Pamuk eğirme prosesi

Pamuk iplikçiliği genellikle pamuk lifleri ve kimyasal lifler için kullanılmaktadır. Pamuk lifleri ilk olarak açma ve temizleme (harman hallaç) işlemlerinden geçirilmektedir. Pamuk ve sentetik lifler için aynı olan daha sonraki işlemler ise; taraklama, tarama, çekim, fitil oluşturma, eğirme, katlı büküm (eğer gerekiyorsa), bobinlemedir [1].

2.2.3.3 Kumaş üretimi

Kumaş üretimi için ham maddeler, kesikli elyaflardan eğrilmiş iplikler ve filament ipliklerdir. Bu ham maddeler daha sonra şu biçimlere dönüştürülebilmektedir [1] :

- Dokuma tekstiller
- Örme tekstiller
- Zemin örtüleri ve nonwoven (dokusuz yüzey) kumaşlar

2.2.4 Terbiye prosesleri

Terbiye işlemleri genellikle, tekstil ürünün üretimi esnasında nihai kullanıcının isteklerine bağlı olarak uygulanan birim proseslerin bileşimi olarak tanımlanır. Dolayısıyla terbiye prosesleri, hangi sırada uygulandıklarına bakılmaksızın birim prosesler olarak tanımlanır [1].

2.2.4.1 Ön terbiye

Ön terbiye işlemleri sırasında aşağıdakiler sağlanmalıdır [1]:

- Liflerin üniformitesini, hidrofil özelliklerini ve boyarmadde ve terbiye maddelerine olan yatkınlığını artırmak amacıyla yabancı maddelerden arındırılması
- Liflerin boyarmaddeleri düzgün bir şekilde emebilme yeteneğinin iyileştirilmesi (merserizasyonda olduğu gibi)
- Sentetik liflerde iç gerilimlerin relaksasyonu (gerilimlerin bu şekilde gevşetilmemesi durumunda düzgünsüzlük ve boyut istikrarsızlıkları oluşabilmektedir)

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

Ön terbiye işlem ve teknikleri önemli ölçüde bağlı olduğu hususlar şu şekildedir [1]:

- Terbiye görecek lifin cinsi
- Liflerin bulunduğu biçimler (açık elyaf, iplik, dokuma veya örme kumaş)
- İşlem görecek materyalin miktarı

Ön terbiye işlemleri genellikle boyamada kullanılanlarla aynı tip makinelerde gerçekleştirilmektedir.

2.2.4.2 Boyama

Boyama, tekstil materyallerinde düzgün bir görünüm ile nihai kullanıma uygun performans ve dayanıklılığı sağlamak için, boyanın materyale eşit biçimde uygulandığı bir renklendirme yöntemidir. Tekstil boyamacılığı, boyama prosesini destekleyen çok sayıda farklı kimyasal maddelerin ve yardımcı maddelerin kullanımını gerektirmektedir [1].

Farklı boyama teknikleri bulunmaktadır. Bunlar;

- Kütle boyama/jel boyama (boyanın sentetik lif eldesi sırasında life ilavesi)
- Pigment boyama (suda çözünmeyen ve liflere afinitesi olmayan pigmentin lif yüzeyinde bir tabaka oluşturup binderle fikse olması)
- Çözünen veya kısmen çözünen boyanın liflerin içine difüzyonu şeklindeki boyama işlemleridir [1].

Tekstil materyallerinin, üretim prosesinin çeşitli aşamalarından birinde, aşağıdaki yöntemlerle boyama proseslerini gerçekleştirmek mümkündür [1]:

- Açık elyaf ve stok boyama
- Tops boyama (lifler boyama öncesinde hafif bükülmüş tarama bandları şeklinde)
- Tow (kablo) boyama (sentetik liflerin üretimi sırasında tow (kablo) adı verilen tek filament materyalin boyanması)
- İplik boyama
- Parça (kumaş) boyama (örneğin, dokuma, örgü ve tafting kumaşlar)
- Hazır mamuller (bitmiş giysiler, halılar, banyo setleri, vb.)

Boyama, kesikli veya kesiksiz/yarı kesiksiz şekilde yapılabilmektedir. Bu iki proses arasındaki seçim, mamulün bileşimine, seçilen boya sınıfına, makine donanımının uygunluğuna ve maliyet durumuna bağlıdır. Kesiksiz ve kesikli boyamaların her ikisi de aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır [1]:

- Boya flottesinin hazırlanması
- Boyama
- Fiksaj
- Yıkama ve kurutma

2.2.4.3 Baskı

Baskı da, boyama gibi materyale renk uygulanması işlemidir. Fakat boyamada olduğu gibi tüm materyal (giysi, halı veya iplik) renklendirilmez, sadece arzu edilen desenin elde edilmesi için belirlenmiş alanlara renk uygulanmaktadır. Bu durum, boyamaya göre farklı teknikler ve farklı makineler gerektirmektedir. Ancak boyarlar ile lif arasında gerçekleşen fiziksel ve kimyasal işlemler boyamadakilere benzemektedir [1].

Tipik bir baskı işlemi aşağıdaki adımlardan meydana gelmektedir [1]:

- Boya patının hazırlanması
- Baskı
- Fiksaj
- Art işlemler

Kumaşların baskısı için, farklı tipteki makineler kullanılabilmektedir. En yaygın olarak kullanılanlar [1]:

- Filmdruck baskı (Flat-screen baskı)
- Rotasyon baskı
- Rulo baskı
- Jet baskı

2.2.4.4 Yıkama

Yıkama prosesi suyla yıkama ve kuru temizleme olarak iki farklı şekilde yapılabilmektedir.

Suyla yıkamadaki önemli faktörler şu şekildedir [1]:

- Suyun özellikleri
- Sabunların ve deterjanların seçimi
- Hidromekanik hareket
- Sıcaklık ve pH
- Durulama

Yıkama, ıslatıcı maddeler ve deterjan eşliğinde sıcak suda (40-100 °C) yapılmaktadır. Deterjan, madeni yağları emülsifiye ederken, çözünmemiş pigmentleri de disperse eder. Yüzey aktif maddelerin seçimi lif tipine bağlı olarak değişebilmekte ve genellikle anyonik ve non-iyonik yüzey aktif madde karışımları kullanılmaktadır [1].

Kumaş yıkama, halat veya enine açık şekilde ve hem kesikli hem kesiksiz olarak yapılmaktadır. En çok kullanılan teknik, kesiksiz açık en yıkamalardır [1].

Kuru temizleme özellikle hassas kumaşlar için bazen endüstriyel ölçekli çözücüyle yıkama gerektiğinde kullanılmaktadır. Uygulamada safsızlıklar bir çözücüyle, genellikle perkloretilen ile uzaklaştırılmaktadır. Aynı adımda yumuşatma işlemi de uygulanabilmekte, bu durumda çözücüye su ve yüzey aktif madde esaslı kimyasallar ilave edilmektedir [1].

Çözücüyle yıkama aşağıdaki şekillerde uygulanabilmektedir [1]:

- Açık ende kesiksiz olarak (dokuma ve örme kumaşlar için)
- İpliklerde veya kumaşlarda halat halinde kesikli olarak (genelde örgü kumaşlar için)

2.2.4.5 Kurutma

Kurutma yaş işlemlerden sonra liflerdeki, ipliklerdeki ve kumaşlardaki su içeriğini elimine etmek veya azaltmak için gerekmektedir. Kurutma, özellikle suyun buharlaştırılmasında, yüksek bir enerji tüketim adımıdır. Fakat, eğer tekrar kullanım/geri dönüşüm seçenekleri benimsenirse genel tüketim azaltılabilir [1].

Kurutma teknikleri mekanik veya ısıl olarak sınıflandırılabilir. Mekanik işlemler, genelde life mekaniki olarak bağlı olan suyun uzaklaştırılması için kullanılır. Buradaki amaç, takip eden adımın verimliliğinin artırılmasıdır.

Isıl işlemler, suyun ısıtılmasını ve buhara çevrilmesini içerir. Isı aktarımı aşağıdaki şekillerde sağlanabilmektedir [1]:

- Konveksiyon
- Kızılötesi ışınım
- Doğrudan temas
- Radyofrekansı

2.2.4.6 Bitim işlemleri

Bitim işlemleri, tekstil materyallerine arzu edilen nihai kullanım özelliklerini kazandırmak amacıyla yapılan tüm işlemleri kapsamaktadır. Bu işlemlerle kazandırılacak özellikler, görünüm efekti ve tutum (tuşe) özellikleri ile su geçirmezlik ve güç tutuşurluk gibi özel birtakım kullanılma özelliklerini içerebilmektedirler [1].

Bitim işlemleri mekanik/fiziksel ve kimyasal işlemlerden oluşmaktadır. Ayrıca kimyasal işlemler de, kendi içerisinde aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [1]:

- Kolay bakım (buruşmazlık) işlemleri
- Su iticilik işlemleri (hidrofob özellik kazandıran işlemler)
- Yumuşatma işlemleri
- Güç tutuşurluk işlemleri
- Antistatik işlemler
- Güve yemezlik işlemleri

- Bakteriler ve mantarlara karşı koruma işlemleri
- Keçeleşmezlik işlemleri

Bazı bitim işlemleri daha çok belirli bir life özgüdür. Örneğin pamuklular için buruşmazlık işlemleri, sentetikler için antistatik işlemleri ve yünlüler için ise güve yemezlik ve keçeleşmezlik işlemleri. Diğer bitim işlemlerinin uygulama alanı, örneğin yumuşatma işlemleri, vs. gibi daha geniştir [1].

2.2.4.7 Kaplama ve laminasyon

Genellikle kaplanmış ve lamine edilmiş tekstiller, tipik olarak dokuma, örme veya nonwoven (dokusuz yüzey) kumaştan oluşan bir tekstil materyali ile doğal veya sentetik polimer maddelerden oluşan ince ve esnek bir filmin kombinasyonundan oluşur [1].

Kaplama bir kumaş çoğunlukla, üstüne polimerin yapışkan bir sıvı olarak doğrudan uygulandığı bir tekstil materyalinden oluşur. Uygulama sırasında filmin kalınlığı rakle bıçağı veya benzer bir aletle kontrol edilir [1].

Lamine edilmiş bir kumaş ise, genellikle bir veya birden fazla tekstil materyalinin yapışkanlar veya ısı ve basınç etkisiyle, önceden hazırlanmış polimer bir film veya membranla birleştirilmesiyle oluşturulur [1].

Kumaşların kaplama/laminasyon işlemlerinde kullanılan temel tekniklerde aşağıda belirtilen koşulların sağlanması gerekmektedir [1] :

- Kaplama veya laminasyon işlemi yapılacak kumaş enine açık vaziyette sargı halinde bulunmalıdır.
- Kumaş, kaplama veya laminasyon işleminin ısıl bölgesine kontrollü gerilim altında beslenmelidir.
- Kaplama maddelerinin aplikasyonunun ardından kumaş, soğutma ve silindire sarma işleminden önce kompoziti kondenzasyona tabi tutmak ve ve uçucu çözücüleri uzaklaştırmak için fırından geçirilir.

Tekstil sanayiinde süngerlerin alevle laminasyonu yaygın olarak uygulanan bir tekniktir. Önceden hazırlanmış ince termoplastik bir sünger tabakası, laminasyon silindirlerinden önce geniş bir alev bekinin önünden geçer. Bu işlemde kurutma veya kondenzasyon fırınına gerek yoktur.

Uygulama esnasında açığa çıkan hava emisyonları, yüksek oranda tahriş edicidir ve hassas insanlarda alerjik reaksiyonları tetikleyebilmektedir [1].

2.2.5 Nihai ürünlerin imalatı

Bu bölüme kadar, tekstil sanayiindeki temel işlemler tanımlanmıştır. Verilen bilgiler lif cinsine göre yapılandırılmış ve böylece liflerin fizikokimyasal davranışları tarafından belirlenen hususlar açıklanmıştır. Ancak çevre üzerinde olumsuz etkilerinin azaltılması açısından bakıldığında, tekstil sanayiinin faaliyetlerinin lif cinslerine göre alt sektörlere ayrılması fazla bir yarar sağlamamaktadır.

Bu bölümün geri kalan kısmında, tekstil sektöründe gerçekte yer alan temel tesis kategorilerine ilişkin uygulamaya yönelik bilgiler verilecektir (entegre tesisler bu temel kategorilerin kombinasyonu şeklinde görülmelidir).

Tipik tekstil işletmeleri aşağıdaki şekilde gruplandırılabilirler:

- Yapak yıkama işletmeleri
- İplik veya elyaf terbiye işletmeleri
- Örme kumaş terbiye işletmeleri
- Dokuma kumaş terbiye işletmeleri
- Halı sanayii

2.2.5.1 Yapak yıkama işletmeleri

Yapak yıkama sektöründe, yünün işlenmesinde kullanılan ştrayhgarn ve kamgarn sistemleri olmak üzere iki ana sistem bulunmaktadır. Yapak yıkamacıları, bunların birinde uzmanlaşmaya yönelmektedirler [1].

Ştrayhgarn sistemi yapak yıkamacıları, normalde sadece yıkama yapmaktadırlar. Bazen müşteriye sevketmeden önce harmanlama da yapabilmektedirler [1].

Kamgarn sistemi yapak yıkamacıları genellikle, yapağıyı yıkamakta, taraklamakta ve tarama işleminden geçirmekte, böylelikle birbirine paralel liflerden meydana gelmiş tops denilen bir bant üretmektedirler. Bu farktan dolayı kamgarn yapak yıkamacıları, genellikle tops üreticileri olarak nitelendirilmektedirler [1].

Avrupa'da üretilen yapağının önemli bir miktarı da, yünün kesilmiş hayvanların derilerinden kolaylıkla ayrılabilmesi ve yün köklerinin gevşetilmesi amacıyla, deriler kimyasal ve biyokimyasal olarak muameleye tabi tutulduğu "deri tabaklama" denilen bir işlemle kazanılmaktadır. Yıkama işlemi genellikle, yapak yıkama işletmelerinde yapılan tek yaş işlemdir [1].

2.2.5.2 İplik veya elyaf terbiye işletmeleri

İplik ve elyaf terbiyesinin genel bir özelliği, tüm işlem adımlarının aynı ekipmanda gerçekleştirilmesidir. Temel işlem adımları şu şekilde sıralanmaktadır [1]:

- Ön terbiye işlemleri (hidrofilleştirme/ağartma)
- Boyama
- Bitim işlemleri (çoğunlukla son durulama banyosuna yumuşatıcı maddeleri ilave ederek yumuşatma, ayrıca halılarda kullanılacak yün lifleri için güç tutuşurluk veya güve-yemezlik işlemleri)

Ön terbiye işlemleri, özellikle doğal lif olması durumunda, ayrı bir adım olarak veya boyama banyosuna özel yardımcı maddelerin eklenmesiyle boyama ile birlikte gerçekleştirilebilmektedir. Lifteki kirlilik miktarının önemli olmadığı ve uzaklaştırılması kolay olduğu veya yardımcı maddelerin (örneğin, preparasyon maddeleri, harman yağları) boyamayı engellemeyecek şekilde özel olarak seçildiği durumlarda, ikinci seçeneğin uygulanması daha yaygındır [1].

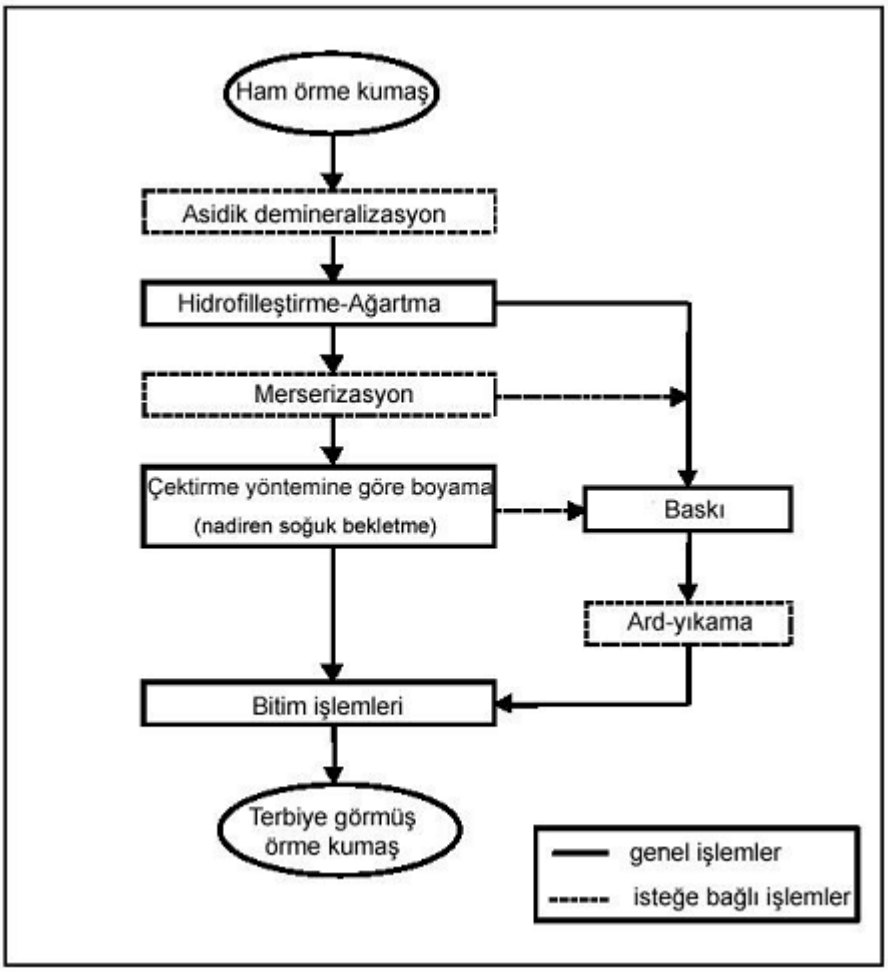
Sentetik liflere ağartma uygulanmamaktadır. Doğal liflerde, ağartma koyu tonlar için çoğunlukla ihmal edilirken, açık tonlar için de çoğunlukla hidrofilleştirme ile birlikte uygulanmaktadır [1].

Yıkamanın ardından, materyal aynı makinede boyanmakta ve sonra da son yıkama ve durulamaya geçilmektedir. İstenilen nihai rengin ayrı boyamaların karıştırılması yoluyla elde edilmesi, elyaf ve tops boyamacılığında yaygın bir uygulamadır. İplikte ise, istenen renk sadece bir boyama ile elde edilmek zorundadır. Uygulanan boya ve yardımcı maddeler işlenen liflere göre değişmektedir [1].

Pamuk iplikleri için merserize işlemi istenebilmektedir. Merserizasyon işlemi ayrı bir makinede gerçekleştirilmekte olup, materyal çile halinde işlem görmektedir. Keçeleşmezlik işlemi de isteğe bağlı olarak yapılan diğer bir işlemdir ve sadece yüne ve çoğunlukla tops halindeyken uygulanmaktadır [1].

2.2.5.3 Örme kumaş terbiye işletmeleri

Çoğunlukla pamuktan oluşan örme kumaş terbiyesindeki genel işlem sırası, Şekil 2.7.de gösterilmektedir. Kesikli çizgiler, zorunlu olmayan veya yaygın olarak uygulanmayan işlemleri göstermektedir.



Şekil 2.7 : Daha ziyade pamuk içeren örme kumaşların terbiyesi için uygulanan klasik işlem sırası [1].

Daha ziyade sentetik liflerden oluşan örme kumaşların terbiyesini yapan işletmelerde uygulanan genel işlem adımları Şekil 2.8'deki gibidir ve kesikli çizgiler isteğe bağlı olan adımları göstermektedir.

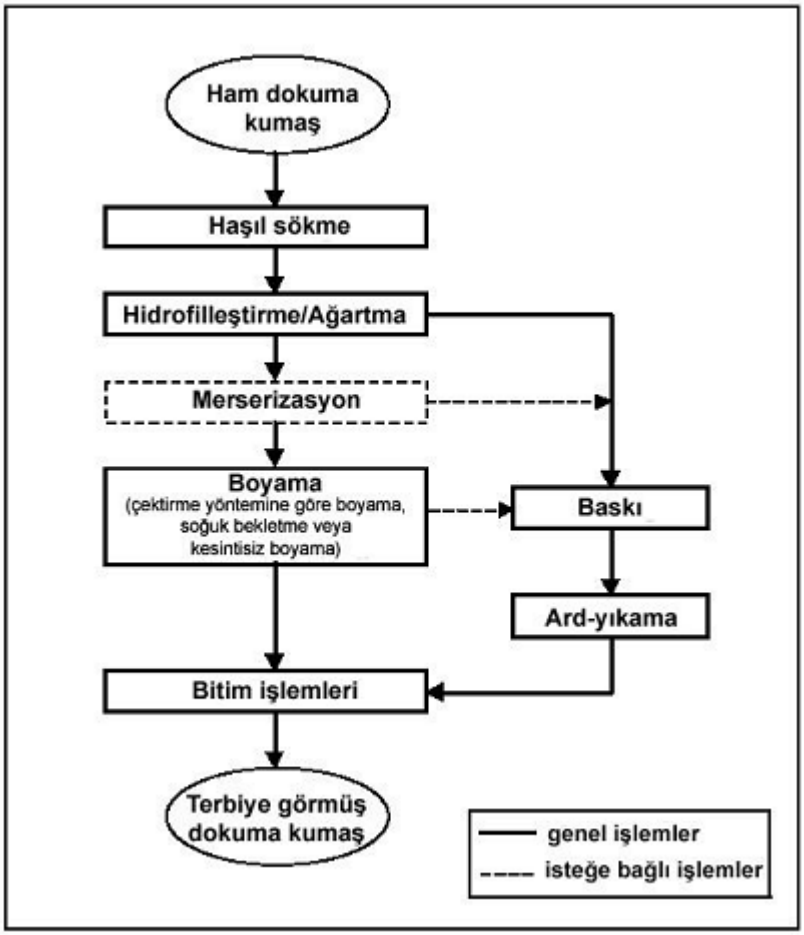


Şekil 2.8 : Daha ziyade sentetik liflerden oluşan örme kumaşların terbiyesi için klasik işlem sırası [1].

Çoğunlukla yün içeren örme kumaşların terbiyesini yapan işletmelerde ise, Şekil 2.10'daki işlem sırası uygulanabilmektedir [1].

2.2.5.4 Dokuma kumaş terbiye işletmeleri

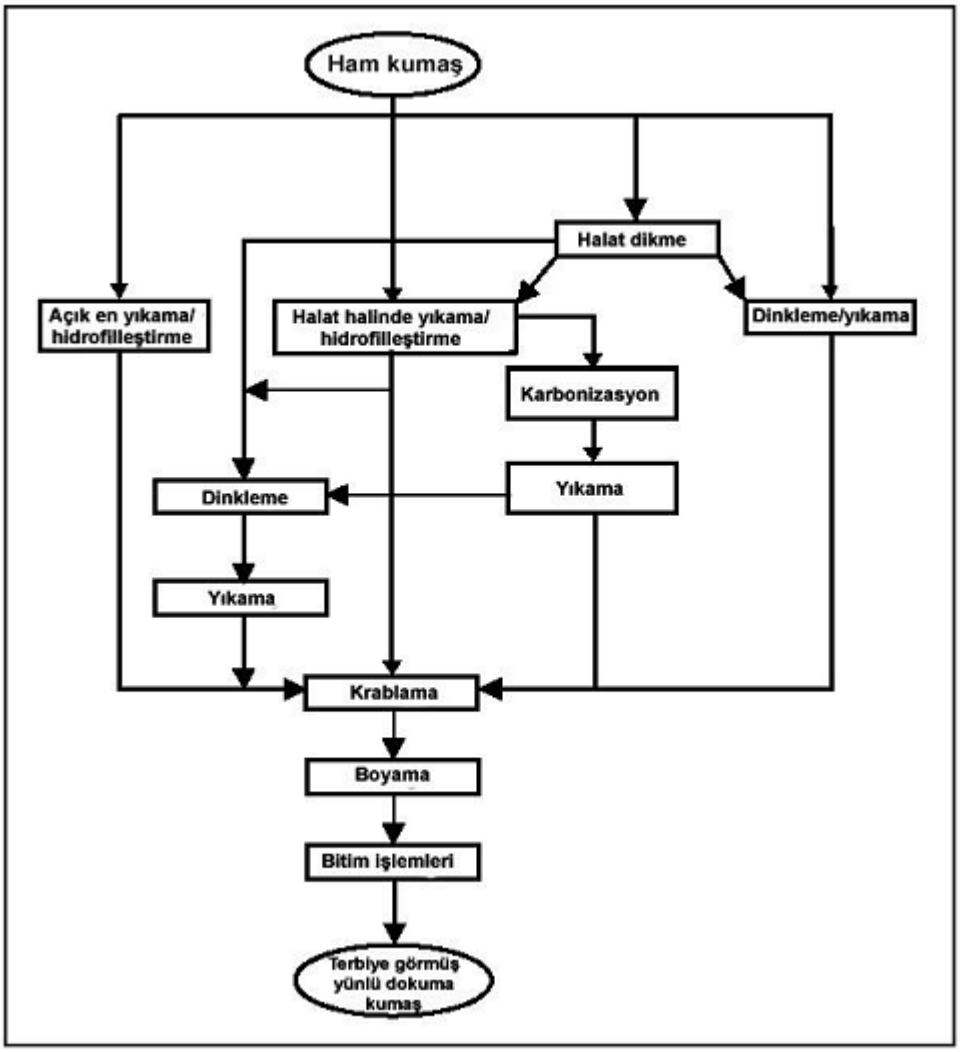
Daha çok pamuk ve/veya viskoz içeren dokuma kumaşların terbiyesini yapan işletmelerde uygulanan genel işlemler, Şekil 2.9'de gösterildiği gibi sıralanmıştır. İsteğe bağlı olarak yapılan işlemler kesikli çizgilerle gösterilmektedir.



Şekil 2.9 : Daha ziyade pamuk içeren dokuma kumaşların terbiyesi için uygulanan klasik işlem sırası [1].

Çoğunlukla sentetik liflerden oluşan dokuma kumaşların terbiyesi için klasik işlem sırası, Şekil 2.8'de örme kumaşlar için yapılan sıralamaya benzemektedir. Bununla birlikte, burada yıkama/haşıl sökme adımı daha önemlidir. Çünkü haşıl maddelerinin tamamının uzaklaştırılması gerekmektedir. Genellikle, kesintisiz yıkama makinelerinde su ile uzaklaştırılmaları kolay olan sentetik haşıl maddeleri kullanılmaktadırlar [1].

Daha çok yün liflerinden (ştrayhgarn ve kamgarn iplikler) oluşan dokuma kumaşların terbiyesi için klasik işlem sırası, Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10 : Daha ziyade yün liflerinden oluşan dokuma kumaşların terbiyesi için klasik işlem sırası [1].

2.2.5.5 Halı sanayii

Eğrilmiş boyalı iplik üretimi, halı sanayiinde özel bir sektör olarak kabul edilmektedir. İşletmeler, çoğunlukla yün ve yün karışımlarının işleme alındığı boyahaneler olarak tanımlanabilmektedirler. Beyaz, açık elyafı boyanmış halı ipliğine dönüştürmek amacıyla, farklı işlemler gerçekleştirilebilmektedir [1].

Yaş işlemler esas olarak, ya açık elyaf ya da iplik formunda gerçekleştirilen boyama ve diğer yardımcı işlemleri içermektedirler. Kuru işlemler ise, sırasıyla harman hallaç, tarama, eğirme, vs. işlemlerinden oluşmaktadırlar.

Renklendirmenin hangi aşamada yapıldığına bağlı olarak, ham lifler bu işlemlerin bazılarından ya da tamamından geçmektedirler [1].

Tam entegre halı üreticileri ise, doğal ve sentetik liflerin bitmiş mamul halıya dönüştürülmesi için gerekli tüm mekaniksel ve yaş işlemleri (kasar, boyama, baskı ve bitim işlemleri) gerçekleştirmektedirler. Bu tip işletmeler aynı zamanda, ham polimer besleme stoklarından kendi sentetik liflerini de üretebilmektedir. Doğal liflere gelince, bazı durumlarda doğal lifleri seçip satın alabilmekte ve yapak yıkamadan boyamaya, iplik eğirmeye ve halı dokumaya/taftinge kadar tüm işlem zincirini gerçekleştirebilmektedirler. Ancak bu işlemlerin hepsi genellikle aynı birimde uygulanmamaktadır [1].

2.3 Tekstil Yardımcı Maddeleri

Tekstil liflerinden üretilmiş kumaşlara, mamul hale gelinceye kadar uygulanan işlemler sırasında istenilen özelliği kazandırabilmek, tekstil işlemlerini kolaylaştırmak veya istenilen bir etkiyi sağlayabilmek için, tek başına veya birden fazla kimyasallarla birlikte kullanılan kimyasallar yardımcı kimyasal olarak tanımlanmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan yardımcı maddeler, son işlemlerin her kademesine ilave edilebilmektedir [10].

Yardımcı kimyasal maddeler, kimyasal formülü belirli bir madde olmaktan çok üretici firma tarafından kullanma amacına bağlı olarak kimyasal yapısı özel katkı maddeleri ve reaksiyonlarla modifiye edilmiş bir kimyasal madde veya bu maddelerin firmalarca geliştirilmiş karışımlarıdır. Bu nedenle piyasada farklı firmalar tarafından farklı amaçlar için üretilmiş pek çok yardımcı kimyasal madde mevcuttur [11].

Aynı amaç için kullanılan yardımcı kimyasal maddeler bile üretimde kullanılan ham maddenin ve özel katkı maddelerinin cinsi, reaksiyon tipi ve derecesi, karışımı oluşturan bileşiklerin oranları gibi faktörler yüzünden yapısal farklılıklar gösterirler. Haşıl veya boya banyoları hazırlanırken oluşan köpüğü gidermede kullanılan köpük kesicileri üreten firmaların bir kısmı silikon emülsiyonu yapısında maddeler üretirken, bir kısmı alkilaril sülfonatların sorbitol esterleri ile bazı yüksek moleküllü polimerlerin karıştırılmasından elde edilen sistemleri üretirler. Bu nedenle aynı fonksiyonlu iki maddenin kimyasal yapıları üretici firmaya bağlı olarak farklı olabilmektedir. Ayrıca aynı firma aynı amaç için birbirinden kimyasal olarak tamamen farklı maddeler hazırlayabilmektedir [11].

Bu nedenle tekstil endüstrisinde kullanılan yardımcı kimyasal maddelerle ilgili bir çalışma, gerek kimyasal yapıları gerekse kullanılan amaçları bakımından çok fazla sayıda kimyasal maddeyi kapsar. En basit şekliyle tekstil maddelerinin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması aşağıdaki gibidir [11]:

1. İplik hazırlama ve dokuma yardımcı maddeleri

a) Antistatik maddeler, hazırlama maddeleri (vakslama ve yağlama maddeleri) ve harman yağları

b) Haşıl maddeleri ve haşıl katkı maddeleri

2. Ön terbiye (kasar) yardımcı maddeleri

a) Haşıl sökme maddeleri

b) Pişirme, ağartma ve merserize yardımcı maddeleri

i) Islatıcılar

ii) Dispergatörler

iii) Stabilizatörler

iv) Aktivatörler

v) Oksidasyon maddeleri

c) Yıkama maddeleri

d) Karbonize yardımcı maddeleri

3. Boyama ve baskı yardımcı maddeleri

a) Boya çözme ve dispersleme maddeleri, koruyucu kolloidler

b) Egalize maddeleri ve geciktiriciler

c) Taşıyıcılar

d) Sürekli boyamalar için ıslatıcılar

e) Oksidasyon maddeleri

f) İndirgeme maddeleri

g) Boyama ve fiksaj hızlandırıcıları

h) Boya stabilize maddeleri

i) Aşındırma maddeleri ve aşındırma katkı maddeleri

j) Rezerve maddeleri

k) Emülgatörler

l) Baskı kıvam maddeleri ve baskı patı maddeleri

m) Baskı bağlayıcıları

n) Mordan maddeleri

o) Renk açma ve boya sökme maddeleri

p) Baskı ve boyamaların haslıklarını geliştirmek için son işlem maddeleri

q) Köpük kesiciler

r) Yıkama maddeleri

s) Renk açma maddeleri

t) Baskı masası yapıştırıcıları

4. Apre (son işlem) maddeleri

a) Buruşmazlık maddeleri (sentetik reçineler) ve buruşmazlık katkı maddeleri

b) Reaktan tip buruşmazlık maddeleri için katalizörler

c) Görünüm değiştirme maddeleri (yumuşatma, sertleştirme, dolgu, ağırlaştırma, yüzey düzgünleştirme)

d) Su itici ve yağ itici apre maddeleri

e) Kir sökme, hidrofil kılma maddeleri

f) Optik beyazlatıcılar

g) Güç tutuşurluk maddeleri

h) Güve yemezlik maddeleri

i) Küflenmezlik ve antimikrobik etki (hijyenik apre) maddeleri

j) Lif ve iplik yapıştırma maddeleri

k) Kaplama ve laminasyon maddeleri

l) Kaymazlık (kesiksiz iplerle dokunmuş kumaşlar için), kaçmazlık (örgüler için) apre maddeleri

m) Keçeleşmezlik maddeleri

5. Diğer tekstil yardımcı maddeleri

a) Su sertliğini giderme maddeleri

b) Leke sökme ve kuru temizleme maddeleri

Tekstil yardımcı kimyasallarının gelişmesi yönünde;

- Ön hazırlık için; uygulama sürenin kısa olması bakımından yüksek sıcaklığa dayanıklı haşıl sökme enzimleri, solventsiz ve çevre dostu ön terbiye katkı maddeleri, peroksit beyazlatmada fosfatsız stabilizatörler,
- Boyama için; çevre dostu keriyerler, biyolojik bozunabilen dispergatörler, kırık önleyiciler, sodyum hidrosülfit (sodyum ditiyonit) yerine yeni indirgen maddeler
- Baskı için; hava ve atık suyu az kirleten baskı patı viskozitesini düşürücü maddeler ve yeni kalınlaştırıcılar, su sarfiyatını azaltan şablon temizleyicileri,
- Apre için; dikiş kolaylığı sağlayan yumuşatıcı formülasyonları, aminosilikon mikro emülsiyonları, elastomerik silikonlar, formaldehitsiz buruşmaz apre maddeleri ve güç tutuşurluk maddeleri gibi yeni ürünler üretilmektedir [10].

2.3.1 Yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif maddeler, bir tekstil yardımcı maddesinin temel aktif maddesini oluşturabilecekleri gibi, yardımcı maddeler, boyar maddeler, baskı patları ve kaplama pastalarının formülasyonlarında katkı maddeleri (örneğin, boyar maddeler içindeki dispergatörler, preparasyon maddelerindeki emülgatörler, vs.) olarak da kullanılabilmektedirler [1].

Tekstil sanayiinde kullanılan yüzey aktif maddeler aşağıda verildiği üzere dört ana başlık altında sınıflandırılmaktadırlar [1]:

- Yıkama maddeleri
- Boya flottesi katkı maddeleri
- Yumuşatıcılar
- Antistatik maddeler

Yüzey aktif maddeler, moleküllerinde en az bir hidrofob ve bir hidrofil grup içeren organik polar bileşiklerdir. Yüzey aktif maddeler kimyasal yapılarına göre non-iyonik, anyonik, katyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılmaktadırlar [1].

2.3.1.1 Non-iyonik yüzey aktif maddeler

Non-iyonik yüzey aktif maddeler, tekstil sanayiinde yıkama/dispergir maddeleri olarak, egalize maddeleri olarak, vs. gibi çeşitli amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Çoğunlukla kullanılan non-iyonik yüzey aktif maddeler için bazı örnekler aşağıdaki verilmiştir [1]:

- Yağ alkol etoksilatlar
- Yağ aminleri etoksilatlar
- Yağ asitleri etoksilatlar
- Trigliserit etoksilatlar
- Alkilfenol etoksilatlar
- Etilenoksit/propilenoksit katılım ürünleri

Etoksillenmiş yağ alkolleri, asitler ve trigliseritler, genellikle biyolojik olarak kolayca parçalanabilmektedirler. Diğer taraftan, etilenoksit/propilenoksit katılım ürünleri, yağ aminleri ve alkilfenol etoksilatlar (APEO) biyolojik olarak zor bozunan yüzey aktif maddelerdir ve sudaki çözünürlüklerinden dolayı bunların elimine edilmeleri de zor olmaktadır [1].

Nonilfenol etoksilatlar (NPE), APEO grubundaki en çok kullanılan ve bilinen yüzey aktif maddelerdir ve çevresel açıdan ciddi sorunlar ortaya çıkarmaktadırlar. APEO, etoksi gruplarının adım adım uzaklaşması şeklinde parçalanmaktadırlar. Bunun sonucunda lipofil karakterleri ve zor parçalanabilirlikleri nedeniyle biyolojik birikim gösteren alkilfenoller oluşmaktadır. Alkilfenoller (özellikle oktil- ve nonilfenoller) suda yüksek derecede toksik etki göstermektedirler. Suda yaşayan canlıların endokrin sistemlerini bozarak üremelerini de etkiledikleri bildirilmektedir [1].

2.3.1.2 Anyonik yüzey aktif maddeler

Tekstil işlemlerinde yaygın olarak kullanılan anyonik yüzey aktif maddeler aşağıdaki gibidir [1] :

- Sülfatlar (örneğin alkol etoksisülfatlat, alkanolamid sülfatlar, sülfatlanmış bitkisel yağlar)
- Sülfonatlar (örneğin alkilbenzensülfonatlar, sülfonatlanmış bitkisel yağlar, naftalin sülfonatlar, linyinsülfonatlar)
- Alkil eterfosfatlar
- Karboksilatlar (yağ asidi kondenzasyon ürünleri, yağ asitlerinin alkali tuzları)

Düz zincirli ve biyolojik olarak büyük ölçüde parçalanabilen bileşikler (örneğin, alkilbenzensülfonatlar, yağ alkilsülfatlar, vs.) en yaygın kullanılanlarıdır. Dayanıklı anyonik yüzey aktif maddelere en iyi örnekler küp, kükürt ve dispers boyaları için dispergatör olarak çokça kullanılan linyinsülfonatlar ve naftalinsülfonik asidin formaldehit ile oluşturduğu kondenzasyon ürünleridir [1].

Anyonik yüzey aktif maddeler birçok avantaja sahiptirler. Bunlar, iyi yağ emülgatörleri ve boya dispergatörleridirler ve mükemmel ıslatıcılar olmalarının yanı sıra, pahalı da değillerdir. Buna karşılık, yüksek seviyede köpük oluşturmaktadırlar ve sülfat esaslı yüzey altif maddeler kalsiyum ve magnezyuma karşı hassas olabilmektedirler [12].

2.3.1.3 Katyonik yüzey aktif maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler tekstil işlemlerinde oldukça az kullanılmaktadırlar. Bunlara bir örnek olarak, suda çözünebilen dayanıklı maddeler olan ve katyonik boyalarda retarder olarak kullanılan kuarterner amonyum bileşikleri (tuzları) verilebilmektedir. Katyonik yüzey aktif maddeler, tüm yüzey aktif madde sınıfları içerisinde, büyük farkla en yüksek toksisiteye sahip olanlardır [13].

2.3.1.4 Amfoterik yüzey aktif maddeler

Amfoterik yüzey aktif maddeler, tekstil sanayiinde yaygın olarak kullanılmamaktadırlar. Bunların esas avantajı, asidik ve bazik ortamlarda ve hem katyonik hem de anyonik yüzey aktif maddeler ile birlikte kullanılabilme özellikleridir [1].

Kuarterner amonyum bileşiği türevleri çok nadir oarak kullanılırken, diğer düşük toksisite tiplerinin kullanımı artmaktadır. Bunlara örnek olarak aşağıdakiler verilebilmektedir [1]:

- Betain türevleri
- İmidazolinler
- Modifiye yağ aminoetilatlar (poliester liflerinin indirgen yıkanmasında oligomerlerin uzaklaştırılması için, çok yüksek emülsifiye ve çözme kapasitesine sahiptirler.)

Amfoterik yüzey aktif maddeler pahalı ve sadece büyük oranda geçinirliğin gerekli olduğu özel durumlarda kullanılmaktadırlar [1].

2.3.2 Lif ve iplik üretiminde kullanılan yardımcı maddeler ve terbiye maddeleri

Bu sınıftaki maddeler, liflere üretimleri ve iplik oluşum prosesleri esnasında uygulanan organik bileşikleri içermektedirler. Bunlar aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadırlar [1]:

- Lif çekim çözeltisi katkı maddeleri, lif çekimi katkı maddeleri ve lif çekim banyosu katkı maddeleri
- Lif çekimi (primary spinning) için preparasyon maddeleri
- İplik eğirme (secondary spinning) için preparasyon maddeleri (kondisyonlama maddeleri ve lubrikantlar)
- Bobin yağları, çözgü yağları ve büküm yağları

Bu maddeler, tekstil ön terbiyesi sırasında uzaklaştırıldıklarından ve pek çok durumda terbiye işletmelerinde önemli derecede havaya ve suya emisyonlara neden olduklarından, özel bir dikkat gerektirmektedirler. İplik ve lif preparasyon maddelerinin genel kimyasal kompozisyonu 4 ana bileşen sınıfını esas almaktadır. Ayrıca aşağıda belirtilen özel preparasyon maddelerinin işlevine bağlı olarak, oranları değişmektedir [1]:

- Lubrikantlar
- Emülgatörler
- Islatıcılar

- Antistatik maddeler
- Katkı maddeleri (örneğin, biyositler, antioksidantlar, ipliğe kompakt yapı kazandırmak için kullanılan maddeler)

2.3.3 Haşıl maddeleri

Haşıl, çözgü ipliklerinin dokuma sırasında maruz kalacakları mekanik hareketlere karşı gerekli fiziksel ve kimyasal özelliklerini muhafaza veya daha da arttırmak amacıyla, çözgü ipliklerindeki elyaf uçlarını birbirine yapıştırmak, ipliğin yüzeyini bir haşıl filmi ile kaplamak ve mukavemetini arttırmak için hazırlanan çeşitli ve uygun kimyasal tertipte yapıştırıcı özelliği bulunan viskoz bir sıvıdır. Çözgü ipliklerinin haşıl içerisinden geçirilmesi işlemine ise haşıllama denir.

Haşıllama işlemi, iplik kalitesini değiştirmez. Fakat haşıllanan iplikten istenilen kalitede bir dokuma ve dokuma tezgahlarından yüksek bir randıman alınmasına yardımcı olur [14]. Dokuma işletmelerinde uygulanır. En yaygın kullanılan haşıl maddeleri aşağıda sıralanmıştır [1]:

- Nişasta ve nişasta türevleri
- Selüloz türevleri (karboksimetilselüloz)
- Galaktomannan türevleri
- Polivinilalkoller (PVA)
- Poli(met)akrilatlar
- Poliesterler

2.3.4 Deterjanlar/ıslatıcılar

Ağırlıklı olarak ön terbiye işlemlerinde (hidrofilleştirme, merserizasyon, ağartma) tekstil materyalinin tam olarak ıslatılmasını, lipofilik safsızlıkların emülsifikasyonunu, çözünmeyen maddelerin ve parçalanma ürünlerinin dispersiyonunu sağlamak amacıyla kullanılmaktadırlar [1].

Bu maddelerden daha sıkça kullanılan bileşikler, non-iyonik ve anyonik yüzey aktif maddelerdir. Mevcut bazı ürünler için örnekler Çizelde 2.1'de sınıflandırılmıştır.

Çizelge 2.1 : Deterjan/ıslatıcı olarak kullanılan tipik bileşikler [1].

Sınıf	Piyasada Mevcut Ürünlere Örnekler	Biyolojik Olarak Parçalanabilirlik (1)	Biyolojik Olarak Elimine Edilebilirlik (2)
Non-iyonik	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
Anyonik	Alkilsülfonatlar	>%98	
	Alkilarilsülfatlar	>%98	
	Alkilsülfatlar	>%98	
	Dialkilsülfosüksinatlar	>%98	
	Alkilkarboksilatlar (ör. Stearat)	>%98	
	Sülfatlanmış alkanolamidler	Saptanmadı	

2.3.5 Kompleks oluşturucu maddeler içeren yardımcı maddeler

Toprak alkali metallerin (kalsiyum ve magnezyum) ve/veya diğer metallerin (özellikle demir) iyonlarının varlığı, hem ön terbiye işlemlerinde hem de boyama dahil çeşitli yaş işlemlerde önemli olumsuz etkilere neden olabilmektedirler. Tekstil terbiye işletmelerinde saflaştırılmış ve yumuşatılmış su kullanılmaktadır. Fakat genellikle bu yeterli olmamakta ve flottelere kompleks oluşturucu maddeler içeren özel yardımcı madde formülasyonlarının katılmasına ihtiyaç duyulmaktadır [1].

Bu etkiye sahip yardımcı maddeler, çoğunlukla uygulandıkları özel işleme göre ekstraktantlar, kompleks oluşturucu maddeler/dispersantlar, vs. şeklinde sınıflandırılmaktadırlar. Genellikle kullanılan kompleks oluşturucu maddeler aşağıda sıralanmıştır [1]:

- EDTA (Etilen diamin tetraasetik asit)
- NTA (Nitrilo triasetik asit)
- DTPA (Dietilen triamin pentaasetik asit)
- Fosfonik asit
- Glukonik asit türevleri

Kompleks oluşturucu maddeler içeren yardımcı maddelerin diğer bir önemli kategorisini de hidrojenperoksit stabilizatörleri oluşturmaktadır. Hidrojenperoksidin kontrolsüz bozuşması, OH• radikalleri oluşumunu arttırmaktadır. Bu radikaller selüloz liflerine zarar vermekte, hidroksil gruplarının oksidasyonu ile başlayan ve sonuçta polimerizasyon derecesini düşüren reaksiyonlarla, selüloz moleküllerinin parçalanmasına neden olmaktadırlar. Bu reaksiyonlar, demir, mangan, bakır ve kobalt gibi ağır metaller tarafından katalizlenmektedirler [1].

Bu reaksiyonları engellemek için, genellikle EDTA, DTPA, NTA, glukonatlar, fosfonatlar ve poliakrilatlardır gibi kompleks oluşturucu maddeler içeren tipik ağartma stabilizatörleri kullanılmaktadır [1].

2.3.6 Boya yardımcı maddeleri

Yardımcı maddeler, boyama işlemlerinde kullanılmaları zorunlu olan bileşiklerdir ve boyama işlemindeki görevlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilmektedirler [1]:

- Islatıcılar, penetrasyon maddeleri
- Dispergatörler
- Egaliz maddeleri
- pH ayarlayıcı maddeler
- Köpük önleyici maddeler
- Boya hızlandırıcıları (carrierlar)

Ticari ürünler, genelde çeşitli bileşikler içeren preparatlardır. Bunlar ağırlıklı olarak yüzey aktif maddelerdir. Ancak suda çözülebilen polimerler, oligomerler ve polimer dispersiyonları gibi yüzey aktif olmayan maddeler de sıkça kullanılmaktadırlar [1].

2.3.7 Baskı yardımcı maddeleri

Bu maddeler, boyalarlarla baskı ve pigment baskı için yardımcı maddeler olmak üzere iki başlık altında toplanmaktadırlar.

Boyarlarla baskı için yardımcı maddelerden kıvamlaştırıcı maddeler, kumaşın iplikleri arasındaki kılcal akışı önlemekte ve böylece boya difüzyonunu engellemektedirler [1].

Modern kıvamlaştırıcıların standart bileşenleri, modifiye edilmemiş ve kimyasal olarak modifiye edilmiş doğal polisakkaritler (örneğin, tohum türevleri, nişasta parçalanma ürünleri, aljinatlar) ile tamamıyla sentetik (ağırlıklı olarak poliakrilik asit esaslı) polimerlerdir [1].

Pigment baskı için kullanılan yardımcı madddeler ise şunlardır [1]:

- Kıvamlaştırıcılar
- Binderler
- Fiksaj maddeleri
- Plastifiye edici maddeler
- Emülgatörler

2.3.8 Bitim işlemleri yardımcı maddeleri

Tekstil ürünlerinin tutum (sertlik, dirilik, dolgunluk, yumuşaklık, elastiklik, vs.) görünüş (düzgünlük, parlaklık, sıklık matlık, vs.) ve kullanım (buruşmazlık, yanmazlık, su geçirmezlik, çekmezlik, keçeleşmezlik, kir tutmazlık ve yıkama ile kiri kolay giderme, küflenmezlik, antimikrobiklik, vs.) özelliklerini geliştirmek için yapılan son işlemlerdir [15].

Bu işlemlerde kullanılan yardımcı maddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır [1]:

- Kolay-bakım bitim işlemi maddeleri (çapraz bağ oluşturucular, katalizör, katkı maddeleri)
- Biyositler
- Antistatik maddeler
- Güç tutuşurluk maddeleri (inorganik, halojenlenmiş, fosfor-organik)
- Hidrofobik/Oleofobik maddeler (vaks esaslı, reçine esaslı, silikon esaslı, perfloralkil bileşiği esaslı)
- Yumuşatıcılar

2.3.9 Kaplama ürünleri ve yardımcı maddeler

Kaplama maddeleri, kimyasal kompozisyonlarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilmektedirler [1]:

- Kaplama tozları
- Kaplama patları
- Polimer dispersiyonları (sulu formülasyonlar)
- Melamin reçineleri
- Polimer dispersiyonları (organik çözgen-bazlı formülasyonlar)

2.4 İleri Oksidasyon Prosesleri

Toksik ve kalıcı özellikte organik maddeler içeren endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan klasik arıtma yöntemlerinin olumsuz etkilerini engelleyebilmek için ön arıtma veya son arıtma kademesi olarak ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) kullanımı son zamanlarda oldukça önem kazanmaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler. Bu proseste, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı, kalıcı özellikteki organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesi sağlanmaktadır. Prosesin birçok organik kirleticinin (klorlu organikler, deterjanlar, pestisitler, boyalar, fenoller vb.) gideriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, ileri oksidasyon yöntemleri bazı metallerin gideriminde (örn. siyanür) de denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır [16].

İOP uygulamalarında, hedef kirleticinin kısmi oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirletici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise oksidasyon son ürünlerine (CO_2 ve H_2O) kadar okside (mineralize) edilebilmektedir [17]. İleri oksidasyon sırasında çoğu zaman CO_2'e kadar oksidasyon gözlenmez, fakat oksidasyondan sonra atık suyun biyolojik arıtılabilirliği artar [18]. Bunun yanında yüzey aktifliğin azaltılması, KOİ ve organik karbon azalması ile sonuçlanan birçok yüzey aktif ve benzerlerinin moleküler yapısını değiştirip düzenlemektedir [17].

Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan "ileri" nitelendirmesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon proseslerine nazaran milyonlarca defa daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ticari olarak uygulanan İOP büyük çoğunluğunda UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalinin üretimini yapmaktadırlar [8].

İOP oldukça pahalı olduğundan yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip organik maddelerin arıtımında yalnız başına kullanılmaz. Genellikle KOİ konsantrasyonu 5000 mg/L den düşük atık sularda ve biyolojik arıtmayla birlikte uygulanır [18].

İleri oksidasyon prosesleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [18]:

1) Fotoliz (Ultraviyole-UV ya da Vakum Ultraviyole-VUV)
2) Hidrojen peroksit (H_2O_2)
    a. H_2O_2 + UV
    b. Fenton: $H_2O_2 + Fe^{+2}/ Fe^{+3}$
    c. Fenton benzeri reaktifler: $H_2O_2 + Fe^{+2} / Fe^{+3}$-katı
    d. Foto fenton: $H_2O_2 + Fe^{+2}/ Fe^{+3}$ + UV
3) Ozon (O_3)
    a. Ozonlama: O_3
    b. Foto- ozonlama: O_3+ UV
    c. Ozonlama + kataliz: $O_3 + H_2O_2$ ve $O_3 + Fe^{+2}/ Fe^{+3}$
4) Heterojen kataliz + UV ve fotokataliz

İleri oksidasyon prosesleri farklı reaksiyon sistemlerine sahip olmalarına rağmen hepsinin amacı hidroksil radikali (OH•) üretmektir. Hidroksil radikalleri sıra dışı reaktif türlerdir ve organik moleküllerin üzerine hücum ederler. Bu esnada seçici davranmamaları, hidroksil radikallerinin atık su artımında ve atık sulardan kirlilik gideriminde kullanımına izin vermektedir [8].

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (ör. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyon ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur.

Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2, ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır [16].

2.4.1 H_2O_2/UV-C prosesi

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için iki temel parametre gereklidir. Bunlardan birincisi ışık, diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. İleri oksidasyon proseslerinden biri olan H_2O_2/UV-C prosesi OH•, HO_2• gibi serbest radikallerin oluşumuna dayanır. Radikal oluşum reaksiyonlarını başlama, ilerleme ve sonlanma zincir reaksiyonları olarak aşamalandırmak mümkündür. Bu reaksiyonlar, denklem 2.1-2.6 arasında verilmiştir [17].

- Başlama reaksiyonu:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\bullet \quad \textbf{(2.1)}$$

- İlerleme reaksiyonları:

$$H_2O_2 + OH\bullet \rightarrow HO_2 + H_2O \quad \textbf{(2.2)}$$

$$H_2O_2 + HO_2\bullet \rightarrow OH\bullet + H_2O + O_2 \quad \textbf{(2.3)}$$

Bu reaksiyonların dışında radikallerin, radikallerle oluşturdukları reaksiyonların da gerçekleşir. H_2O_2'in fazla kullanıldığı durumlarda OH• radikalleri, kendilerinden daha az reaktif olan hidroperoksil (HO_2•) radikallerini oluşturacaklardır. Ayrıca H_2O_2, radikal tutucu olarak davranacaktır [19].

- Sonlanma reaksiyonları:

$$OH\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O_2 \quad \textbf{(2.4)}$$

$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(2.5)}$$

$$OH\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O + O_2 \quad \textbf{(2.6)}$$

H_2O_2/UV-C prosesinin oksidasyon mekanizması, OH• radikalini oluşturan H_2O_2'in fotolizine dayanmaktadır. Bu nedenle, organik bileşiklerin ileri oksidasyonu aşağıda verildiği üzere iki şekilde olmaktadır [19]:

- Doğrudan fotoliz
- Dolaylı fotoliz (Oluşan OH• radikaliyle bileşiklerin oksidasyonu)

Oksidasyon aşağıdaki denklemle gösterilebilir [17]:

$$\text{Kirletici} + OH\bullet \longrightarrow \text{Ürünler } (CO_2 + H_2O + \text{inorganik ürünler}) \qquad \textbf{(2.7)}$$

Fotokimyasal proseslerde oksidasyon için yararlanılan ışık türü ultraviyole ışık (UV)'tır. UV elektromagnetik spektrumun doğal bir bileşenidir. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan UV ışığı türleri, UV-A (yakın UV) ve UV-C'dir [20]. UV-C prosesinin 190-200 nm kadar yeterli ışık şiddetinin sağlandığı şartlarda, tüm H_2O_2'i 1:2 oranında fotolitik olarak OH• radikaline dönüştürme potansiyeli vardır [21].

Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür. 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi ise iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir [22].

Çizelge 2.2'de tüm fotonların dalga boyu sınırları özel olarak adlandırılan bantlara bölündüğü görülmektedir [22]. UV-A, UV-B ve UV-C şeklindeki bu üç alt aralığa bölünme, insan cildinin UV ışığına olan hassasiyetiyle ilgilidir. UV-A aralığı, ciltte bronzlaşma olarak adlandırılan değişikliğe neden olur. UV-B aralığı, güneş yanıklarına ve hatta cilt kanserine neden olabilmektedir. UV-C aralığı ise protein, RNA ve DNA tarafından absorplandığında hücre mutasyonuna veya ölümüne neden olabilecek kadar tehlikelidir. UV-C aralığı germisidal aralık olarak da adlandırılmaktadır. Çünkü bu aralık bakteri ve virüs inaktivasyonu için oldukça etkilidir. Vakum ultraviyole (VUV) aralığı ise tüm ortamlarca absorplanır (hava ve su dahil) ve bu nedenle sadece bir vakum altında transmite olabilmektedir. VUV prosesinde fotonların absorpsiyonu bir veya daha fazla bağın kırılmasına neden olabilmektedir [8].

Görünür sınırın üstündeki kısımda bazı fotosentetik aktivite gösteren bakteriler hariç, fotokimyasal prosesin gerçekleşmesi az miktardadır. Görünür ışık sınırında ise, yeşil bitki ve algler için fotosentez prosesleri aktif olarak gerçekleşmektedir [8].

Ayrıca bu spektral aralıkta bazı boyalarla bazı moleküllerin sensitize reaksiyonlar vermesi veya kendi kendilerine fotokimyasal transformasyona girmeleri mümkün olabilmektedir.

Çizelge 2.2 : Fotokimyasal spektral sınırlar [8].

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kj/Einstein)
Yakın Kızılötesi	700-1000	14286-10000	120-171
Görünür Işık	400-700	25000-14286	171-299
Ultraviyole			
UV-A	315-400	31746-25000	299-380
UV-B	280-315	35714-31746	380-427
UV-C	200-380	50000-35714	427-598
Vakum-UV (VUV)	100-200	100000-50000	598-1196

Fotokimyasal proseslerin başlıca uygulama alanları aşağıdaki gibidir [19]:

- İlaç ve tekstil endüstrisi atık suyu arıtımı
- Biyolojik olarak ayrışamaz bileşiklerin oksidasyonu
- İçme suyu arıtımı (dezenfeksiyon)
- Toksik kirleticilerin mineralizasyonu
- Toksik patlayıcıların bozunması
- Aktif çamur minimizasyonu
- Atık suyun yeniden kullanımı
- Proses suyu arıtımı
- Yeraltı ve yüzeysel suların arıtımı
- Sızıntı suyu arıtımı
- Kimya ve biyokimya laboratuvarları
- Ultra saflıkta su üretimi

2.5 İnert KOİ Bileşenleri

KOİ, atık sularda bulunan organik madde içeriğinin belirlenmesinde yaygın biçimde kullanılan bir parametre olmakla birlikte, biyolojik olarak kolay ayrışan organik madde ile kalıcı (inert) organik madde arasındaki farkı ayırt edememektedir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan proseslere bağlı olarak oluşan atık sularda çok sayıda kimyasal madde ve yardımcı madde bulunmaktadır. Genellikle biyolojik arıtma sistemleri için sorun oluşturan bu maddelerin inert yapıları dikkat çekmektedir. Bilindiği üzere atık suların inert kısımları, girişteki kalıcı organik maddelerdir ve hiçbir biyolojik reaksiyondan etkilenmeden arıtma sistemlerinden çıkmaktadırlar. Özellikle yüksek KOİ değerine sahip kuvvetli atık sulardaki çözünmüş inert KOİ, arıtılabilirlik çalışmalarında deşarj standartlarının uygulanması açısından önem taşımaktadır. Çizelge 2.3'te, bazı KOİ fraksiyonlarının değerlendirilmesi yapılmıştır.

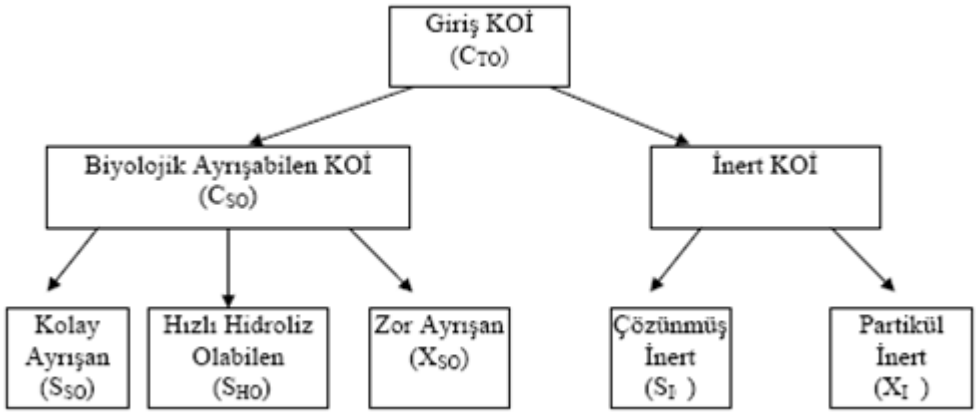
Çizelge 2.3'teki veriler uyarınca; tekstil endüstrisinde farklı hammadde ve proseslerin kullanılması sonucunda oluşan atık suların içeriklerinin değişkenliği düşünüldüğünde çözünmüş formda bulunan inert içeriğin, toplam KOİ'nin % 2-35'ini oluşturduğu görülmektedir. Bu oran, biyolojik ayrışabilirliğe karşı dirençli olan atık suların deşarj limitlerini sağlanması açısından önemlidir [23].

Çizelge 2.3 : Tekstil endüstrisi ham atık sularının KOİ bileşenleri [23].

KOİ Bileşenleri						
Atık suyun cinsi	C_{T1} (mg/L)	S_{T1} (mg/L)	S_{I1} (mg/L)	S_{I1}/C_{T1} (%)	X_{I1} (mg/L)	X_{I1}/C_{T1} (%)
Pamuklu kot kumaş dokuması[b]	1,910	1,570	240	13	*	
Pamuklu kot kumaş dokuması[b]	1,940	1,650	100	5	*	
Pamuklu kot kumaş dokuması[b]	2,400	1,700	100	4	*	
Pamuk örgü kumaş	2,300	1,900	170	7	35	2
Pamuk örgü kumaş	955	675	320	34	-	
Pamuk örgü kumaş	1,980	1,210	289	15	62	3
Pamuk örgü kumaş	1,180	890	247	21	63	5
Pamuk örgü kumaş	2,100	1,558	317	15	25	1
Pamuk örgü kumaş	1,470	1,165	260	18	17	1
Pamuk/Polyester örgü kumaş	2,400	1,690	250	10	112	5
Polyester örgü kumaş	1,985	1,485	415	21	110	6
Yün/Polyester örgü kumaş	1,445	1,320	147	10	-	
Organize sanayi bölgesi[a]	932	580	20	2	*	
Evsel atık su	450	155	18	4	45	10

- : Ölçülemedi
* : İhmal edilebilir
[a]Tekstil tesislerinde baskın
[b]6 saatlik çökelmeden sonra

Bir biyolojik arıtma sisteminde KOİ fraksiyonları giriş ve çıkış akımlarında farklılıklar göstermektedir. Toplam KOİ (C_{T0}), biyolojik olarak ayrışabilen (C_{S0}) ve inert olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Toplam inert KOİ; çözünmüş inert KOİ (S_I) ve partikül inert KOİ (X_I)'yi kapsamaktadır. Diğer taraftan toplam biyolojik ayrışabilir KOİ (C_{S0}); kolay ayrışabilir çözünmüş KOİ (S_{S0}), hızlı hidroliz olabilen çözünmüş KOİ (S_{H0}) ve zor ayrışan partikül KOİ (X_{S0}) kısımlarından oluşmaktadır. KOİ fraksiyonları Şekil 2.11'de verilmiştir [24].



Şekil 2.11 : Biyolojik arıtma sistemlerinde KOİ fraksiyonları [24].

Yapılan çalışmalarda, çamur yaşının artırılması ile pratikte sıfırlanması gereken çıkış KOİ'sinin arttığını bulunmuştur. Bu sonuç, inert KOİ fraksiyonları ile açıklanmaktadır. Şekil 2.11'den de görüldüğü üzere başlangıçtaki inert kısım, çözünmüş inert (S_I) ve partikül inert (X_I) kısımdan oluşmaktadır. Bu iki inert fraksiyon (S_I ve X_I) arıtma sistemlerinden girdikleri gibi çıkmaktadır. Ayrıca arıtma sırasında metabolik yollarla çözünmüş inert ürün (S_P) ve partikül inert ürün (X_P) de oluşmaktadır [25].

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 [17].

Tamamı ile çözünmüş formdaki atık sular için inert KOİ değeri, aşağıda açıklanan yönteme göre saptanabilir [26].

Ham atık su ile beslenen reaktördeki toplam KOİ (C_{T0}) ile süzülmüş KOİ (S_{T0})'nin aynı değerde olduğu varsayılarak 2.8 denklemi elde edilmiştir.

$$C_{T0} = S_{T0} = S_{S0} + S_I \quad \textbf{(2.8)}$$

Burada S_{S0}, biyolojik arıtma girişindeki kolay ayrışabilir KOİ, S_I girişteki çözünmüş inert KOİ'yi ifade etmektedir. Reaktörlere başlangıç konsantrasyonu 10-50 mg/L olan ve % 50'si kullanılan atık suya, % 50'si ise glikoza aklime edilmiş mikroorganizmalar ilave edilmektedir.

Reaktörlerde zamana karşı izlenen KOİ değerlerinin sabitlenmesi ile biyolojik aktivitenin sona erdiği uzun bir süre çözünmüş KOİ değerleri ölçülerek izlenmektedir.

Glikozun çözünmüş bir bileşik olması ve başlangıçta inert fraksiyon içermemesinden dolayı, glikoz reaktöründeki çözünmüş KOİ, sadece S_{PG}'den oluşmaktadır. S_{PG} glikoz reaktörünün çıkış KOİ'sidir. Glikoz reaktörü için tanımlanan Y_{SP} oranının atık su reaktörü için de geçerli olduğundan yola çıkılarak (Y_{SP})atık su ≈ (Y_{SP})glikoz kabulü yapılabilmektedir.

$$Y_{SP} = S_{PG} / S_{G0} \quad \textbf{(2.9)}$$

Burada Y_{SP} glikoz reaktöründe başlangıçtaki ayrışabilir KOİ fraksiyonunun çözünmüş inert metabolik ürünlere dönüşüm oranını, S_{G0} ise glikoz reaktörünün başlangıç KOİ'sini ifade etmektedir. 2.9 denklemi kullanılarak başlangıçtaki ayrışabilen KOİ'nin (S_{S0}) çözünmüş inert metabolik ürüne (S_P) dönüşümü aşağıda gösterilmiştir.

$$S_T = Y_{SP}\, S_{S0} + S_I \quad \textbf{(2.10)}$$

$$S_T = S_P + S_I \quad \textbf{(2.11)}$$

Burada S_P biyolojik arıtmada başlangıçtaki ayrışabilir KOİ'nin çözünmüş inert metabolik ürünlere dönüşümünü ifade etmektedir. S_I başlangıçtaki çözünmüş inert KOİ'yi ifade etmektedir [26].

2.6 Akuatik Toksisite ve Önemi

Mevcut üretim faaliyetleri, nüfus artışı, kırsal bölgeden kentsel bölgelere göç, çarpık şehirleşme, doğal alanların tahribi gibi insan kaynaklı faaliyetler sonucu su ortamları her geçen gün gittikçe artan konsantrasyonda organik ve inorganik kirleticilere maruz kalmaktadır. Kirlenme suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini etkilemektedir. Su ortamındaki kirlilikleri belirlemede günümüze kadar en yaygın kullanılan metotlar genelde suyun kimyasal analizleridir. Ancak kimyasal yöntemler su ortamındaki organizma üzerinde kirleticilerin etkisini gösterememektedir [27].

Su ortamındaki besin zinciri de göz önüne alındığında kirleticiler (organik kökenli olan PAH (poliaromatik hidrokarbonlar), PCB (poli klorlu bifeniller), pestisitler; inorganik kökenli olan ağır metaller.) bir organizmadan başka bir organizmaya ve insana kadar ulaşabilmektedir [27].

Akuatik organizmalar bulundukları su ortamı ile denge içerisinde olduklarından su ortamının potansiyel kirlilik seviyesini biyolojik açıdan temsil edebilirler. Bu nedenle kirleticilerin etkilerinin ve besin zincirindeki transfer mekanizmasının anlaşılabilmesi amacıyla öncelikli kirleticiler ve biyoindikatör organizmalarla laboratuvar şartlarında çeşitli toksisite deneyleri ve biyogösterge uygulamaları yapılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda fitoplanktonlar, zooplanktonlar, midyeler, su pireleri ve balıklar sıkça kullanılmaktadır. Çok çeşitli canlı türünün varlığı düşünüldüğünde, toksisite testlerinde kullanılacak test organizmalarının seçimi önem kazanmaktadır ve bu doğrultuda organizma seçiminde aşağıda yer alan kriterler göz önünde tutulmalıdır [28]:

- Ekolojik olarak önemli bir grubun temsilcisi olmalı.
- İnsana kadar uzanan besin zincirinde yer almalı.
- Kolay elde edilebilir olmalı.
- Laboratuvar testlerine uygun olmalı.
- Organizmanın fizyolojisi, genetik yapısı ve doğal ortamlardaki davranışları hakkında yeterli bilgiye sahip olunmalı.

Akuatik toksisite ölçümlerinde kısa sürede sonuç alınabilmesi, birçok endüstriyel kirleticiye karşı olan hasasiyeti gibi sebeplerden ötürü çok yaygın bir şekilde kullanılan Mikrotox, standardize edilmiş bir toksisite ölçüm sistemidir.

Bu sistemde test organizması olarak biyolüminesans özellikteki bir deniz bakterisi olan *Vibrio fischeri* kullanılmaktadır [29].

Mikrotox testi, atık su toksisitesi ölçümlerinde bakteriler üzerinde % 50 inhibisyon etkisi yaratan seyrelme oranının saptanmasında kullanılabilir. IC_{50}, Mikrotox test organizmaları üzerinde % 50 inhibisyon etkisinin görüldüğü seyrelme oranı olarak tanımlanabilir [30].

Bazı kaynaklarda ilaçların inhibisyon yaratan dozlarının saptanmasında kullanılan EC_{50} sembolü de, IC_{50} yerine kullanılabilmektedir [30]. Ayrıca deney organizmaları üzerinde % 50 inhibisyon etkisi gösteren etkin seyrelme olarak tanımlanan ED_{50} (% hacim/hacim) değeri de bazı kaynaklarda toksisite düzeylerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [31].

ED_{50} (% h/h), IC_{50} (% h/h) ve EC_{50} (% h/h) sembollerinin tümü esas olarak test canlıları üzerinde %50 inhibisyon etkisine neden olan etkin seyrelme veya seyrelme oranını ifade etmektedir. Bu çalışmada kullanılan IC_{50} (% h/h), Vibrio fischeri üzerinde % 50 inibisyonun görüldüğü seyrelme olarak tanımlanmıştır.

Karmaşık yapıdaki endüstriyel atık suların toksisite düzeylerini belirleyebilmek amacıyla, araştırmacılar farklı yaklaşımlar geliştirmişlerdir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi de yüzde atık su hacmine (% h/h) dayalı ölçümdür. IC_{50} (% h/h), % 50 inibisyonun görüldüğü seyrelme olarak tanımlandığında, Çizelge 2.4'te verilen 4 toksisite sınıfı belirlenmiştir [32]:

Çizelge 2.4 : Akuatik toksisite düzeyleri

Parametre	**IC_{50} (% hacim/hacim)**
Yüksek akut toksisite	< % 1
Orta düzeyli akut toksisite	% 1-10
Düşük düzeyli akut toksisite	% 10-100
Toksik değil	> % 100

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Seçilen Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri

Çalışma için seçilen yüzey aktif maddeler (YAM) yerel bir tekstil firmasından temin edilmiştir. Yüzey aktif maddeler ticari formulasyon formundadır ve asıl içerikleri (kimyasal saflığı, moleküler ağırlığı, içerdiği katkı maddeleri) tam olarak bilinmemekte, nihai kullanıcı için gizlidir.

Seçilen YAM1, sentetik kumaş üretiminde ve optik beyazlatma öncesi hazırlama aşamasında kullanılmaktadır. Tekstil firmasından temin edilen fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : YAM1 kodlu yüzey aktif maddenin fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri.

Parametre	Değer veya Özellik
Görünüm	Krem renkli Karakteristik bir kokuya sahip Granüler
İçerik	Etoksillenmiş alkol karışımı (Non-iyonik yüzey aktif madde)
Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	0.93
pH	10 – 11
Suda çözünürlük	Yüksek
Akut oral toksisite (LD_{50}*; mg/kg)	>1200

* Farelerde %50 ölüme sebep olan doz.

Diğer yüzey aktif madde olan YAM2 de sentetik kumaş üretiminde, boyama öncesi hazırlama işleminde kullanılmaktadır. Tekstil firmasından temin edilen fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : YAM2 kodlu yüzey aktif maddenin fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri.

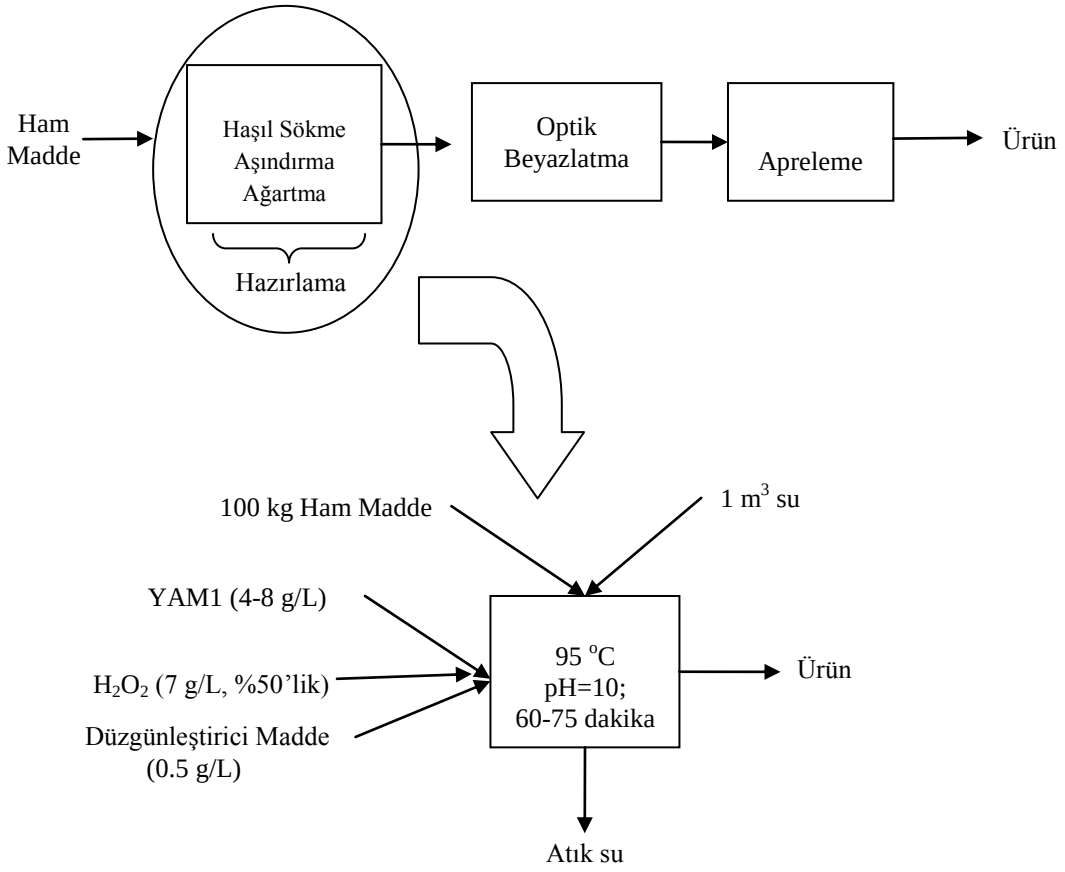
Parametre	Değer veya Özellik
Görünüm	Krem renkli Karakteristik bir kokuya sahip Granüler
İçerik	Etoksillenmiş alkol karışımı (Non-iyonik yüzey aktif madde)
Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	1.1
pH	9.5 – 10.5
Suda çözünürlük	Yüksek
Akut oral toksisite (LD_{50}*; mg/kg)	>2300

* Farelerde %50 ölüme sebep olan doz.

3.2 Numunelerin Sentetik Olarak Hazırlanması

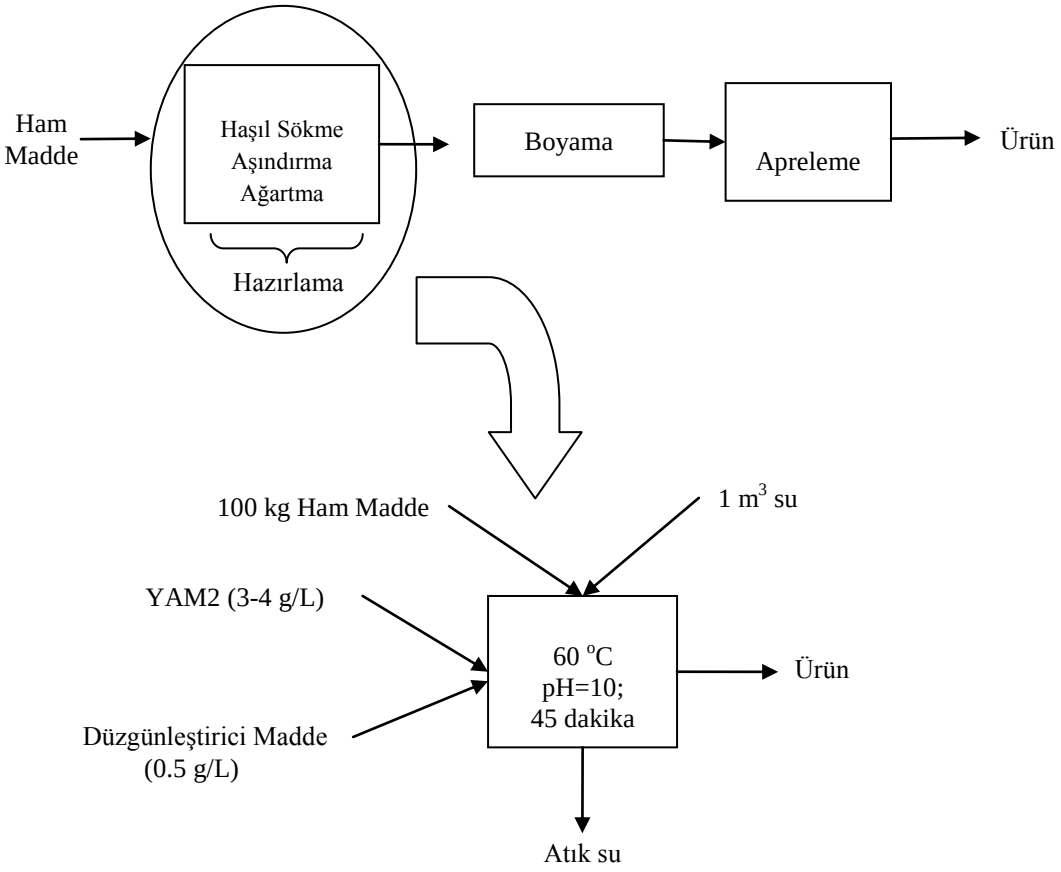
YAM1 ve YAM2 içeren numuneler laboratuvarda sentetik olarak hazırlanırken, Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterildiği üzere, bu yardımcı kimyasalların ilave edildiği tekstil banyosundaki konsantrasyonları dikkate alınmıştır. Söz konusu yüzey aktif maddeler, tekstil ön hazırlama işleminden kaynaklanan atık suyu temsil edecek konsantrasyonlarda suda çözülüp hazırlanarak deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Tekstil endüstrisinde YAM1 yüzey aktif maddesinin kullanıldığı hazırlama prosesi 100 kg ham madde için, 95 ^{o}C sıcaklıkta, pH=10 değerinde ve 60-75 dakikalık bir sürede gerçekleşmektedir. Bu tekstil banyosuna YAM1'e ek olarak % 50'lik hidrojen peroksit çözeltisi ile düzgünleştirici madde ilavesi yapılır. Prosesten çıkan ürün, optik beyazlatma aşamasına geçer.



Şekil 3.1 : YAM1 yüzey aktif maddesinin tekstil banyosu.

YAM2 yüzey aktif maddesinin ise, hazırlama aşamasındaki proses koşullarında bazı değişiklikler vardır. Bu tekstil banyosundaki işlemler 60 ^{o}C sıcaklıkta, aynı pH koşullarında (pH=10) ve 45 dakikalık bir sürede gerçekleşmektedir. Hidrojen peroksit, YAM2 yüzey aktif maddesinin kendi bünyesinde var olduğundan, tekstil banyosuna eklenmesine gerek duyulmamaktadır. Prosesten çıkan ürün, boyama aşamasına geçer.



Şekil 3.2 : YAM2 yüzey aktif maddesinin tekstil banyosu.

Deneysel çalışmada her bir yüzey aktif madde tekstil banyosundaki konsantrasyonlarına bağlı kalınarak, şebeke suyu içinde tamamen çözününceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Arıtma koşullarını optimize edebilmek ve verimin hangi koşullarda daha yüksek olduğunu anlayabilmek amaçlı aşağıda verilen özelliklerde numuneler hazırlanmıştır;

- pH ayarı yapılmadan, tekstil banyosundaki konsantrasyonlarına bağlı kalarak hazırlanan, bazik pH değerlerindeki orijinal numuneler
- H_2SO_4 ile pH asidik ve nötr koşullara getirilen numuneler

Bu pH ayarı yapılan numuneler 24 saat bekletilerek, atık suyun yapısında oluşabilecek değişimlerin deney sonuçlarına yansıması sağlanmıştır.

3.3 Kullanılan Yöntemler

3.3.1 Analitik metotlar

Deneysel çalışmada, KOİ parametresi ISO 6060'da tanımlanan titrimetrik metot kullanılarak ölçülmüştür. Deney yapılmadan önce, her iki numune içerisinde de var olan hidrojen peroksitin enterferansından ötürü, numunelere gerekli hesaplar yapılarak katalaz enzimi ilave edilmiştir. Böylece numunelerde bulunan hidrojen peroksit, aktivitesi 153272 AU/ml olan Fluka marka katalaz enzimi yardımıyla bozundurularak, numunenin gerçek KOİ değeri bulunmuştur.

pH parametresinin ölçümünde, Thermo Orion marka 720 A+ model pH metre cihazı kullanılmıştır.

H_2O_2 tayini, molibdat ile katalizlenen iyodometrik yönteme göre belirlenmiş olup, ham numunelere ve UV-C reaktöründen belirlenen zamanlarda alınan çıkış numunelerinin hepsi için aynı metot uygulanmıştır [33].

Numunelerin TOK içerikleri "Oksidasyon veya Yakma Takiben Dispersif olmayan Enfraruj ile CO_2 tayini" prensibine göre çalışan Shimadzu marka VCPN model otomatik örnekleyicili TOK analizörü ile tayin edilmiştir.

3.3.2 Toksisite deney düzeneği

Deneysel çalışmada uygulanan toksisite testinin prensibi BS EN ISO 11348-3:2007 Vibrio fischeri testine dayanmaktadır ve Aboatox 1243-500 Biotox test kiti kullanılmıştır.

Denizel ortam fotobakterisi olan Vibrio fischeri, optimum şartlarda ışık yayan bir bakteri türüdür ve toksik maddelerle aynı ortamda bulunduğunda ışık yayması azalmaktadır. Çok sayıda endüstriyel kirleticiye olan yüksek duyarlılığı, kısa sürede sonuç alınabilmesi, küçük hacimlerde numunelerle çalışılabilmesi ve bakteriyel hücrelerin diğer organizmalara göre sudaki toksisiteye daha hızlı cevap vermesinden ötürü, deneysel çalışma için Vibrio fischeri tercih edilmiştir.

Ayrıca tüm bunların yanında, tekstil atık suları için genellikle deniz deşarjı yapıldığından, bir deniz fotobakterisi olan Vibrio fischeri akuatik ortam toksisitesi testlerinde iyi bir indikatördür.

Toksisite testi, bu bakteriler üzerindeki akut toksisiteyi ölçmek üzere tasarlanmış olup, test sonucu atık örneği ile (sulu fazı ile) muamele edilen bakterilerdeki ışık yoğunluğunun belirlenen sürede azalmasına göre rapor edilmektedir.

Öncelikle, sentetik olarak hazırlanan tekstil banyo deşarjlarına seri seyreltmeler yapılarak farklı konsantrasyonlardan oluşan bir set oluşturulmuştur. Atık su, saf su kullanılarak % 100 (100 ml atık su), % 75 (75 ml atık su/25 ml saf su), % 50 (50 ml atık su/50 ml saf su), % 37,5 (37,5 ml atık su/62,5 ml saf su), % 25 (25 ml atık su/75 ml saf su), % 18,75 (18,75 ml atık su/81,25 ml saf su), % 12,5 (12,5 ml atık su/87,5 ml saf su), % 9,375 (9,375 ml atık su/90,625 ml saf su), % 6,25 (6,25 ml atık su/93,75 ml saf su) ve % 4,6875 (4,6875 ml atık su/95,3125 ml saf su) oranlarında seyreltilmiştir.

Ardından her biri için pH=6-8 arasında olacak şekilde pH ayarı ve NaCl ile tuz ayarı yapılarak bakteriler için uygun koşullar sağlanmıştır. pH ayarı yapılırken HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Ölçüme başlamadan önce numuneler mekanik karıştırıcıda belli bir süre karışıma bırakılarak, ortama yeterli oksijen kazandırılmıştır.

Farklı derişimlerdeki numunelerin her biri, bakteriler için uygun olan 15 ^{o}C sıcaklığa getirilerek, tüm numunelerin bakterilerle etkileşimi sağlanıp, luminatör yardımıyla bakterilerin yaydığı ışık şiddeti ölçülmüştür. Ölçüm yapılırken Şekil 3.3'te gösterilen Kikkoman Lumitester marka C-110 model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.3 : Luminatör.

Ölçüm sonunda her bir seyrelme oranına karşılık gelen % inhibisyon ile numunelerin IC_{20}, IC_{50}, ve IC_{80} değerleri % hacim/hacim bazında hesaplanmıştır. Bulunan IC_{20}, IC_{50}, ve IC_{80} değerleri (% h/h), Vibrio fischeri üzerinde sırasıyla % 20, 50, 80 inibisyonun görüldüğü seyrelme hakkında bilgi vermektedir.

3.3.2.1 IC (% hacim/hacim) değeri hesabı

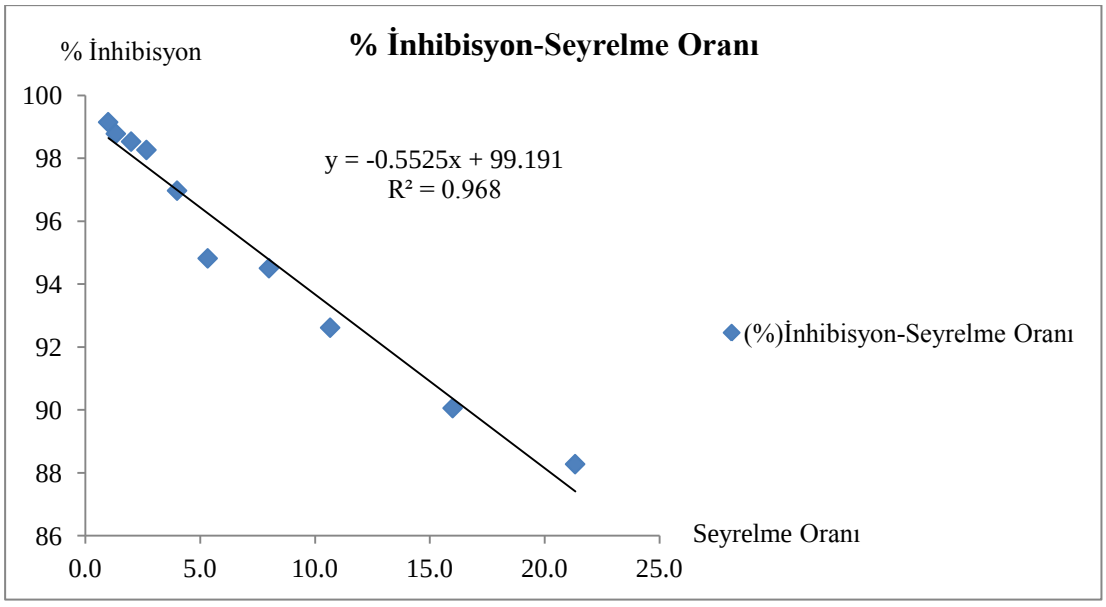
Hazırlanan tüm numunelere Bölüm 3.3.2'de açıklandığı oranlarda seyreltmeler uygulanarak, luminatörde Vibrio fisherilerin yaydığı her bir seyrelmeye karşılık gelen ışık şiddeti ölçülerek kaydedilmiştir. Bu sonuçlar yardımıyla % inhibisyon değerleri bulunmuştur. Atık su seyrelme oranları ise, aşağıda verilen formülde x yerine % seyrelme değerleri konulup hesaplanarak, bulunan değerler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

- Seyrelme Oranı = 100 / x

Çizelge 3.3 : Atık su seyrelme oranları

% Seyrelme	Seyrelme Oranı (100 / X)
100	1
75	1,3
50	2
37.5	2,7
25	4
18.75	5,3
12.5	8
9.375	10,7
6.25	16
4.6875	21,3

Seyrelme oranları ve % inhibisyon arasındaki ilişki Şekil 3.4'te bir numune için örnek olarak gösterilen grafiğe aktarılmış ve IC_{20}, IC_{50}, ve IC_{80} değerleri % hacim/hacim bazında hesaplanmıştır.



Şekil 3.4 : Atık su regresyon doğrusu.

3.3.3 UV-C deney düzeği

Bu çalışmada seçilen yüzey aktif maddeler ile sentetik olarak hazırlanmış ve biyolojik ayrışabilirlik açısından ciddi bir sorun teşkil etmeyen numunelere UV-C prosesi uygulanarak, özellikle toksisite ve bunun yanında H_2O_2 ve TOK parametreleri açısından fotokimyasal arıtılabilirliği incelenmiştir. Yüzey aktif maddelerin her biri için bazik (orijinal pH), nötral ve asidik pH değerlerinde numuneler hazırlanarak, prosesin en yüksek veriminin hangi pH değerinde olduğu incelenmiştir.

UV-C prosesi Şekil 3.4'te resmi, Şekil 3.5'te ise şematik gösterimi verilen reaktörde gerçekleştirilmiştir. 3250 ml kapasiteli silindirik, paslanmaz çelik fotoreaktörün (uzunluk = 84.5 cm; genişlik = 8.0 cm) merkezine, bir kuartz cam kılıfın içerisine 40W gücündeki alçak basınç civa buharlı bir UV-C ışık kaynağı (% 85 oranında, 254nm dalga boyunda ışık emisyonu olan sterilizasyon lambası) olarak yerleştirilmiştir. Kesikli olarak çalıştırılan fotoreaktörlerde tam karışım debisi 400 ml/dk'ya ayarlı (hidrolik bekleme süresi yaklaşık 24 dakika) bir Meterpump Systems marka Airpa model peristaltik pompa yardımıyla sağlanmıştır.

Işık akısı ve etkin uzaklığı sırası ile hidrojen peroksit aktinometrisine göre belirlenmiştir [34]. Bu çalışma kapsamında kullanılan fotoreaktör için daha önce yürütülen aktinometre çalışmalarında ışık akısı ve etkin ışık yolu sırası ile 1.603×10^{-5} einstein $L^{-1}s^{-1}$ ve 5.14 cm olarak bulunmuştur.



Şekil 3.5 : Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde kullanılan UV-C fotoreaktörüne ait görünüm.

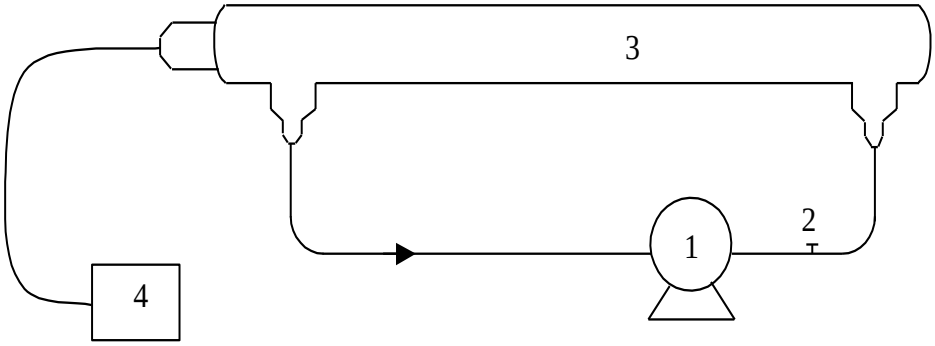
Şekil 3.5'te şematik olarak görülen reaktörde numaralandırılmış bölümlerin açıklamaları aşağıda verilmiştir:

1. Peristaltik pompa

2. Numune alma musluğu

3. Paslanmaz çelik fotoreaktör (UV-C ışık kaynağı + kuartz kılıf)

4. UV-C ışık üreticisi-Başlatıcı



Şekil 3.6 : Fotokimyasal ileri oksidasyon deney çalışmalarında kullanılan UV-C reaktörünün şematik olarak gösterimi.

Hazırlanan numuneler reaktöre beslenerek proses başlatılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında, 120 dakika süresince reaktörden alınan numunelerde toksisite, H_2O_2 ve TOK değerlerindeki değişimler takip edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

4.1 İncelenen Kimyasalları İçeren Ayrık Tekstil Banyosu Deşarjlarının Karakterizasyonu ve İnert KOİ Fraksiyonları

Seçilen yüzey aktif maddelerin karakterizasyonu yapılırken, KOİ parametresi yapılan analitik metotlar ile belirlenmiş, inert KOİ, toplam kjeldahl azotu ve toplam fosfor parametreleri için ise önceden yapılmış çalışmaların basılmamış verileri kullanılmıştır.

YAM1 yüzey aktif maddesinin karakterizasyonu Çizelge 4.1'te verilmiştir.

Çizelge 4.1 : YAM1 yüzey aktif maddesinin karakterizasyonu [35].

Parametre	Değer (mg/L)
KOİ	1085
İnert KOİ ($S_P + S_I$)	40
TKN	56
TP	1
pH	10-11

Verilen KOİ ve inert KOİ değerlerinden anlaşılacağı üzere YAM1 yüzey aktif maddesinin yaklaşık % 96'lik bir oranda biyolojik olarak ayrışabildiği görülmüştür. YAM1 yüzey aktif maddesinin ayrışabilirlik bazında çevresel açıdan bir sorun teşkil etmediği anlaşılmıştır.

YAM2 yüzey aktif maddesinin karakterizasyonu Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : YAM2 yüzey aktif maddesinin karakterizasyonu [35].

Parametre	Değer (mg/L)
KOİ	519
İnert KOİ ($S_P + S_I$)	46
TKN	23
TP	9,4
pH	9,5-10,5

Giriş KOİ değeri ve yapılan daha önceden yapılmış biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarından elde edilen inert KOİ değerine bakıldığında, % 91'lık bir giderimle

organik maddenin büyük oranda biyolojik olarak ayrışabildiği anlaşılmıştır. Bu açıdan YAM2 içeren tekstil banyosunun deşarjı çevresel bir soruna yol açmamaktadır.

Yüzey aktif maddelerin karakterizasyonu doğrultusunda inert KOİ içerikleri daha önce yapılmış çalışmalardan elde edilmiştir. YAM1 ve YAM2 yüzey aktif maddeleriyle sentetik olarak hazırlanan numunelerin inert KOİ deney sonuçları sırasıyla Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : YAM1 yüzey aktif maddesi ile sentetik olarak hazırlanmış numunenin inert KOİ değerlendirmesi [35].

Parametre	**Değer (mg/L)**
$S_{T0} = S_{S0} + S_I$	1085
$S_T = Y_{SP}\, S_{S0} + S_I = S_P + S_I$	40
S_{G0}	1082
S_{PG}	18
$Y_{SP} = S_{PG} / S_{G0}$	0,017
S_{S0}	1063
S_I	22
% $(S_P + S_I)/S_{T0}$	% 3,7

Çizelge 4.3'ten görüldüğü üzere, başlangıç YAM1 numunesinin KOİ'si 1085 mg/L'den deney sonunda 40 mg/L'ye düşmüştür. YSP oranı atık suyun ayrışabilir kısmının ne kadarının çözünmüş inert metabolik ürüne dönüşeceğini ifade etmektedir. Diğer bir deyişle 0,017 × 1063 ≈ 18 mg/L SP oluşmaktadır. İnert kısımdan gelen 22 mg/L ile metabolik ürün olarak oluşan 18 mg/L'lik kısım biyolojik arıtmadan çıkmaktadır**.**

Çizelge 4.4 : YAM2 yüzey aktif maddesi ile sentetik olarak hazırlanmış numunenin inert KOİ değerlendirmesi [35].

Parametre	**Değer (mg/L)**
$S_{T0} = S_{S0} + S_I$	519
$S_T = Y_{SP}\, S_{S0} + S_I = S_P + S_I$	46
S_{G0}	518
S_{PG}	27
$Y_{SP} = S_{PG} / S_{G0}$	0,053
S_{S0}	500
S_I	19
% $(S_P + S_I)/S_{T0}$	% 9

Çizelge 4.4'te, YAM2 numunesinin başlangıç KOİ'si 519 mg/L'den deney sonunda 46 mg/L'ye düştüğü görülmektedir. Atık suyun ayrışabilir kısmının 0,053 × 500 ≈ 27 mg/L'lik kısmı çözünmüş metabolik ürüne dönüşmekte, yani 27 mg/L S_P oluşmaktadır. İnert kısımdan gelen 19 mg/L ile metabolik ürün olarak oluşan 27 mg/L'lik kısım biyolojik arıtmadan çıkmaktadır.

4.2 İncelenen Kimyasalları İçeren Ayrık Tekstil Banyosu Deşarjlarının Farklı Moleküler Ağırlık Kesim Boyutu Dağılımlarındaki KOİ Değerleri

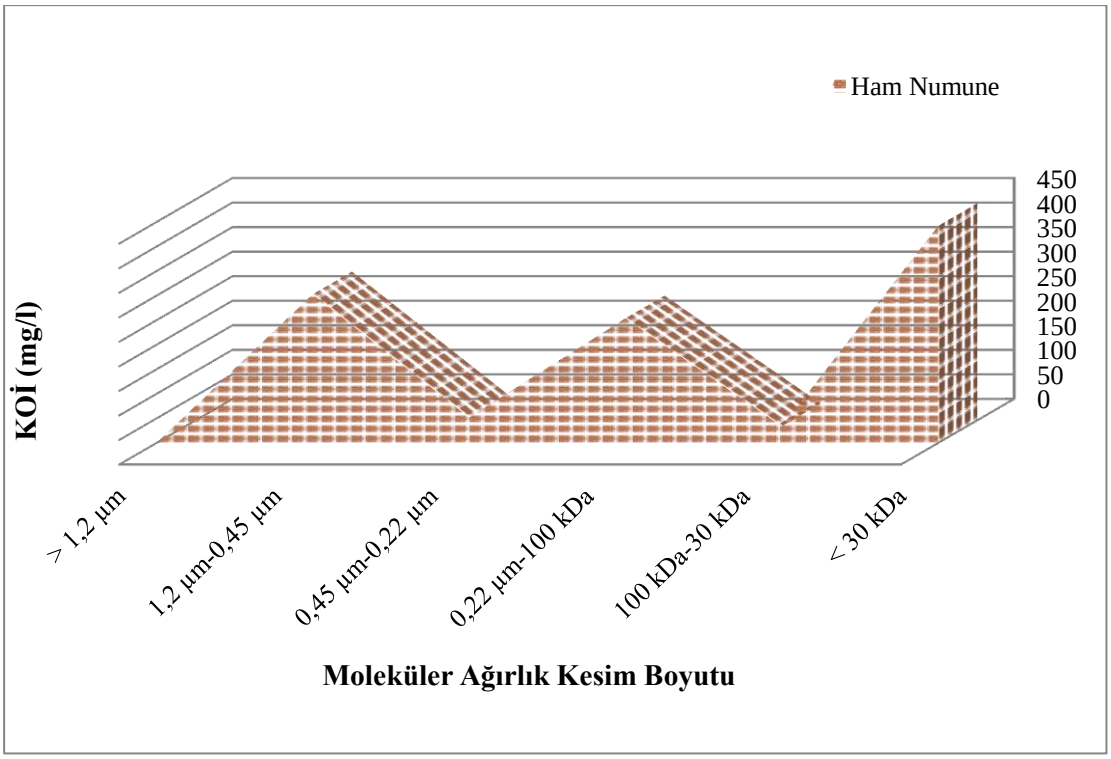
YAM1 ve YAM2 ile sentetik olarak hazırlanmış numuneler, önceden yapılmış çalışmada verilen bilgilere göre, sırasıyla 1,2 µm, 0,45 µm, 0,22 µm, 100 kDa, 30 kDa, 10 kDa, 3 kDa ve 1 kDa'luk filtrelerden geçirilmiş, elde edilen süzüntüde KOİ parametresi ölçülmüştür Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da numunelerin farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ değerleri ve %'leri verilmiştir.

Sentetik olarak hazırlanmış YAM1 numenesi için en fazla KOİ içeren boyut aralığı % 41'lik bir oranla 30 kDa'un altında toplanmıştır. En düşük KOİ içeren boyut aralığı ise 100 kDa-30 kDa arasındadır. Çizelge 4.5'te görülen sıfır değerleri ise kullanılan örneklerin o aralıkta tutulabilen molekül boyutlarının olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.5 : YAM1 numunesinin farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ dağılımları üzerindeki etkisi [35].

Moleküler Ağırlık Boyut Dağılımı	KOİ (mg/L)	KOİ (%)
> 1,2 µm	0	0
1,2 µm-0,45 µm	303	28
0,45 µm-0,22 µm	52	5
0,22 µm-100 kDa	254	23
100 kDa-30 kDa	34	3
< 30 kDa	442	41
TOPLAM	1085	100

Şekil 4.1'de ise, numunenin en fazla KOİ içeren boyut aralığının 30 kDa'un altında toplandığı grafiksel olarak gösterilmektedir.



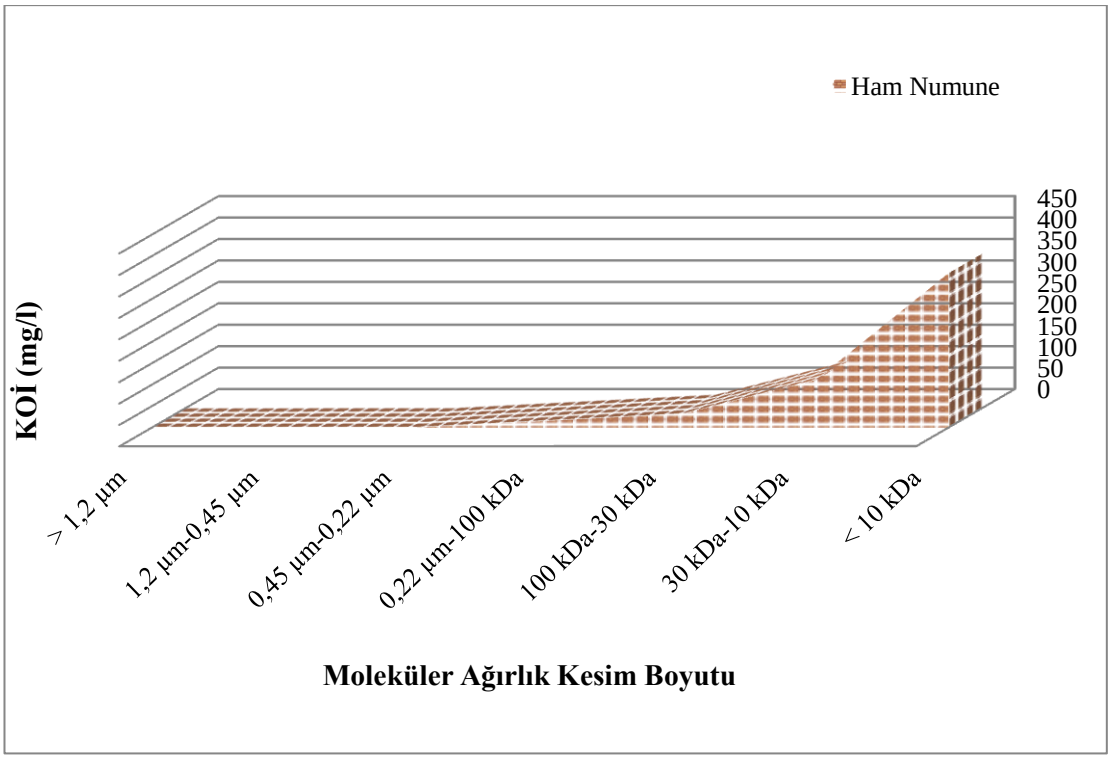
Şekil 4.1 : Sentetik olarak hazırlanmış YAM1 numunesinin farklı moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımlarındaki KOİ değerleri.

Sentetik olarak hazırlanmış YAM2 numenesi için en fazla KOİ içeren boyut aralığı ise, % 69'luk bir oranla 10 kDa'un altında toplanmıştır. En düşük KOİ içeren boyut aralığı 0,22 µm-100 kDa arasındadır.

Çizelge 4.6 : YAM2 numunesinin farklı moleküler ağırlık kesim boyutlarındaki KOİ dağılımları üzerindeki etkisi [35].

Moleküler Ağırlık Boyut Dağılımı	KOİ (mg/L)	KOİ (%)
> 1,2 µm	0	0
1,2 µm-0,45 µm	0	0
0,45 µm-0,22 µm	0	0
0,22 µm-100 kDa	16	3
100 kDa-30 kDa	32	7
30 kDa-10 kDa	111	21
< 10 kDa	360	69
TOPLAM	519	100

Şekil 4.2'de ise, numunenin en fazla KOİ içeren boyut aralığının 10 kDa'un altında toplandığı grafik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.2 : Sentetik olarak hazırlanmış YAM2 numunesinin farklı moleküler ağırlık kesim boyutu dağılımlarındaki KOİ değerleri.

4.3 İncelenen Kimyasalları İçeren Ayrık Tekstil Banyosu Deşarjlarının Vibrio Fischeri Üzerinde Toksisitesi

- YAM1 yüzey aktif maddesi

YAM1 içeren tekstil banyosu deşarjının Vibrio fischeri üzerindeki toksisitesini saptamak üzere yürütülen deney sonuçları Çizelge 4.7'de verilmektedir. Ham sentetik numunenin pH düzeyi 10-11 arasındadır. Bölüm 3.2'de açıklandığı üzere, bir pH ayarı yapılmadan hazırlanan orijinal pH değerindeki bazik numune, bir de H_2SO_4 ile asidik ve nötr pH değerlerine getirilip, 24 saat bekletilerek numune yapısında oluşabilecek değişimleri gözleyebilmek adına hazırlanan numuneler ile çalışılmıştır. Bakteriler için uygun olan pH aralığı 6,5-7,5 arasında olduğundan, deneye başlamadan hemen önce deney prosedürü gereği HCl ve NaOH çözeltileri ile tüm numunelerin pH'ı nötr koşullara getirilmiştir. Her bir numunenin IC_{20}, IC_{50} ve IC_{80} değerleri % hacim/hacim bazında hesaplanarak sırasıyla % 20, 50 ve 80 inhibisyona sebep olan seyrelmeler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Farklı pH'taki sentetik YAM1 numunelerinin IC değerleri.

	IC Değeri (% hacim/hacim)
Bazik (pH=10-11)	
IC_{20}	0,6
IC_{50}	0,9
IC_{80}	2,2
Nötr (pH=7.02)	
IC_{20}	0,5
IC_{50}	0,8
IC_{80}	2
Asidik (pH=4,35)	
IC_{20}	0,004
IC_{50}	0,007
IC_{80}	0,017

Deney sonuçlarına bakıldığında, YAM1 ham numunesine herhangi bir pH ayarı yapılmadan, 10-11 pH aralığında toksisite deneyi uygulandığında, organizmalar üzerinde % 50 inhibisyona sebep olan seyrelmenin yani IC_{50} değerinin % 0,9 (hacim/hacim) ile, Bölüm 2.6'da verilen akuatik toksisite düzeyleri baz alındığında yüksek düzeyde toksik olduğu saptanmıştır. pH ayarı yapılmış nötr ve asidik ham numunelerde ise, IC_{50} değerlerinde herhangi bir iyileşme görülmemiş, bu nunumelerin de yüksek düzeyde toksik sınıfında olduğu bulunmuştur.

Göreceli olarak en düşük toksisite değerinin IC_{50}= 0,9 (% hacim/hacim) ile pH ayarı yapılmayan bazik koşullarda, en yüksek toksisite değerinin ise IC_{50}= 0,007 (% hacim/hacim) ile asidik koşullarda bulunduğu saptanmıştır.

- YAM2 yüzey aktif maddesi

YAM2 ile hazırlanan tekstil banyosu deşarjının Vibrio fischeri üzerindeki toksisitesini saptamak üzere yürütülen deney sonuçları Çizelge 4.8'de verilmektedir. Ham sentetik numunenin pH düzeyi 9,5-10,5 arasındadır. Bölüm 3.2'de açıklandığı üzere, bir pH ayarı yapılmadan hazırlanan orijinal pH değerindeki bazik numune, bir de H_2SO_4 ile asidik ve nötr pH değerlerine getirilip, 24 saat bekletilerek numune yapısında oluşabilecek değişimleri gözleyebilmek adına hazırlanan numuneler ile çalışılmıştır. Bakteriler için uygun olan pH aralığı 6,5-7,5 arasında olduğundan, deneye başlamadan hemen önce deney prosedürü gereği HCl ve NaOH çözeltileri ile tüm numunelerin pH'ı nötr koşullara getirilmiştir. Her bir numunenin IC_{20}, IC_{50} ve IC_{80} değerleri % hacim/hacim bazında hesaplanarak sırasıyla % 20, 50 ve 80 inhibisyona sebep olan seyrelmeler Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 : Farklı pH'taki sentetik YAM2 numunelerinin IC değerleri.

	IC Değeri (% hacim/hacim)
Bazik (pH=9,5-10,5)	
IC_{20}	0,6
IC_{50}	1
IC_{80}	3,6
Nötr (pH=7.10)	
IC_{20}	1,9
IC_{50}	3,1
IC_{80}	7,7
Asidik (pH=4,27)	
IC_{20}	0,7
IC_{50}	1,2
IC_{80}	3,9

YAM2 ham numunesine herhangi bir pH ayarı gerçekleştirilmeden, 9,5-10,5 pH aralığında toksisite deneyi uygulandığında elde edilen sonuçlara göre, organizmalar üzerinde % 50 inhibisyona sebep olan seyrelme olan IC_{50} değerinin % 1 (hacim/hacim) ile, Bölüm 2.6'da verilen akuatik toksisite düzeyleri baz alındığında yüksek düzeyde toksik olduğu saptanmıştır.

Yukarıda sözü edildiği gibi pH ayarı yapılmış nötr ve asidik ham numunelere ait IC_{50} değerlerine bakıldığında ise, sonuçlar 1-10 (% hacim/hacim) arasında olduğundan Bölüm 2.6'da verilen akuatik toksisite sınıflandırmasına göre orta düzeyli toksik olarak olarak nitelendirilebilir. Bu numunelerde, pH ayarı yapılmayan bazik ham numuneye göre toksisitenin iyileştiği gözlemlenmiş, IC_{50}= 3,1 (% hacim/hacim) değeri ile nötr pH'ta göreceli olarak en düşük toksisite sonuçlarına ulaşılmıştır.

4.4 İncelenen Kimyasalları İçeren Ayrık Tekstil Banyosu Deşarjlarına Uygulanan UV-C Prosesi

İncelenen kimyasalları içeren ayrık tekstil banyosu deşarjlarının toksik niteliği belirlendiğinden, bu ayrık atık su akımları diğer atık sularla karıştırılmadan bir kısmi arıtımdan geçirilmelidir. Bu amaç doğrultusunda ilk akla gelebilecek arıtım alternatifi ozonlamadır. Ancak, bu banyo deşarjlarındaki ciddi köpürme problemi nedeniyle ozonlama uygulanamamıştır.

Her iki banyo deşarjının da H_2O_2 içermesi, en uygun arıtma seçeneğinin UV-C olabileceğini düşündürmektedir. Bu nedenle UV-C prosesi uygulanmıştır.

UV-C prosesinin etkinliği için optimum koşulların belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu amaç doğrultusunda, farklı başlangıç pH'larında ve seçilen sürelerde sentetik olarak hazırlanmış YAM1 ve YAM2 numunelerine UV-C prosesi uygulanmıştır. Bölüm 3.2'de açıklandığı üzere, bir pH ayarı yapılmadan hazırlanan orijinal pH değerindeki bazik numune, bir de H_2SO_4 ile asidik ve nötr pH değerlerine getirilip, 24 saat bekletilerek numune yapısında oluşabilecek değişimleri gözleyebilmek adına hazırlanan numuneler ile çalışılmıştır. Asidik, nötral ve bazik olmak üzere seçilen bu koşullar için 120 dakikalık bir UV-C uygulaması yapılmıştır. Reaksiyon süresince reaktörden 1, 3, 7, 15, 25, 30, 40, 50, 60, 90 ve 120. dakikalarda numuneler alınarak H_2O_2 ve TOK parametrelerindeki değişim izlenmiştir.

4.4.1 UV-C prosesi uygulanmış YAM1 numunesi

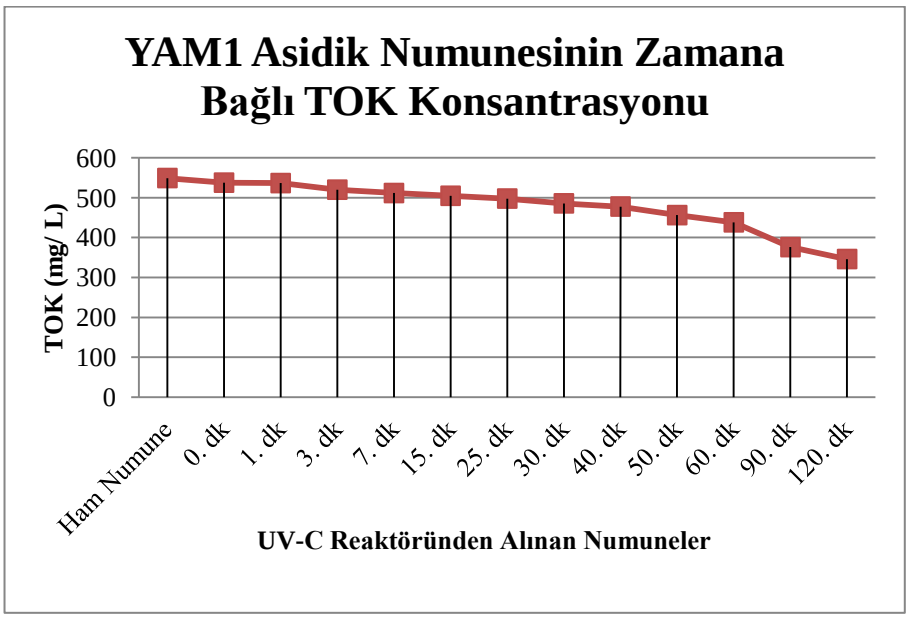
Yapılan deneylerde YAM1 ham numunesinin TOK konsantrasyonu ortalama 549 mg/L olarak ölçülmüştür. YAM1 yüzey aktif maddesi ile farklı pH'larda hazırlanan sentetik numuneye ait UV-C reaktöründen seçilen sürelerde alınan numunelere ait TOK parametresi değişimleri ve % giderim değerleri Çizelge 4.9, 4,10 ve 4,11'de verilmiştir.

Çizelge 4.9 : YAM1 asidik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri.

YAM1 Asidik Numune (pH=4,35)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**TOK (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	536	% 2
3. dk	520	% 3
7. dk	511	% 1
15. dk	505	% 5
25. dk	498	% 7
30. dk	486	% 7
40. dk	478	% 11
50. dk	456	% 15
60. dk	438	% 24
90. dk	376	% 38
120. dk	346	% 45

Deney sonuçlarından anlaşılacağı üzere, UV-C reaktöründen çıkan asidik numunelerin TOK konsantrasyonlarında, zamana bağlı azalma meydana geldiği ve 120 dakika sonunda TOK giderimi % 45'e ulaşmıştır.

Şekil 4.3'te ise YAM1 asidik numunesine ait TOK konsantrasyonunun zamanla değişimi grafiksel olarak verilmiştir.



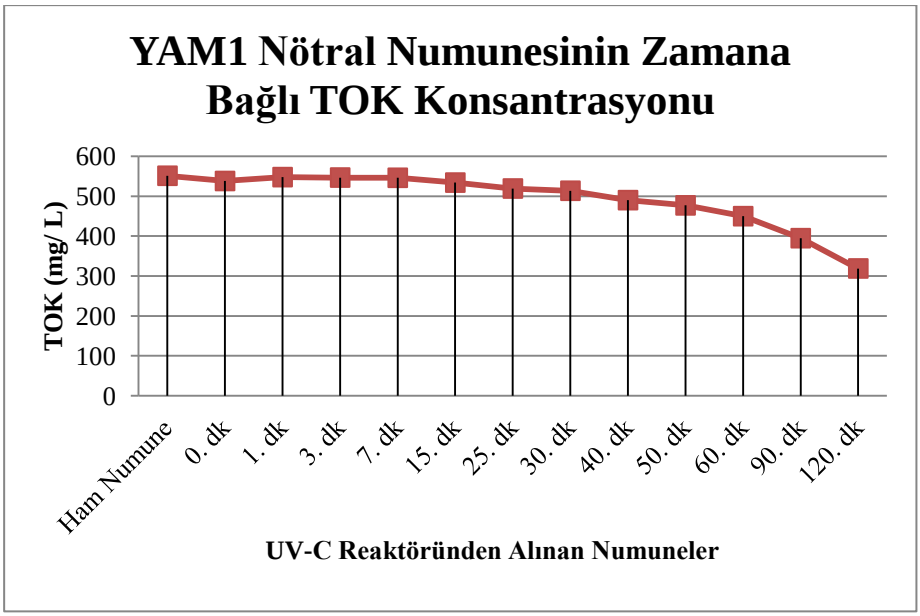
Şekil 4.3 : YAM1 asidik numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu.

Çizelge 4.10 : YAM1 nötral numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri.

YAM1 Nötral Numune (pH=7,02)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**TOK (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	548	% 1
3. dk	547	% 1
7. dk	546	% 1
15. dk	534	% 3
25. dk	519	% 6
30. dk	513	% 7
40. dk	490	% 11
50. dk	477	% 13
60. dk	450	% 18
90. dk	395	% 28
120. dk	319	% 42

Çizelge 4.10'da verilen YAM1 nötral numunesine ait TOK değerlerinden anlaşılacağı üzere, konsantrasyon zamanla azalmakta, dolayısıyla numunedeki TOK giderimi artmaktadır. Proses sonunda % 42'lik bir giderim elde edilmiştir.

YAM1 nötral numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonundaki değişim Şekil 4.4'te grafiksel olarak gösterilmiştir.



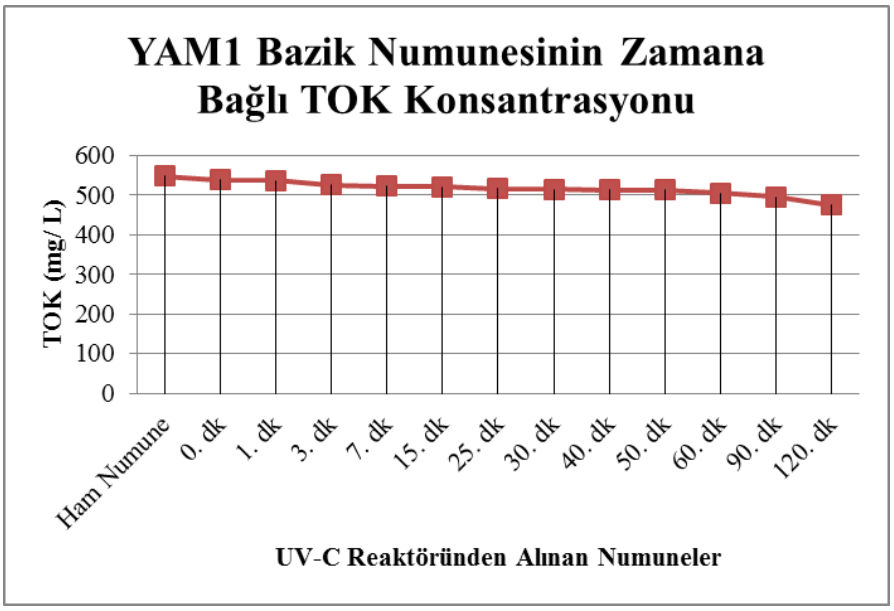
Şekil 4.4 : YAM1 nötral numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu.

Çizelge 4.11 : YAM1 bazik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri.

YAM1 Bazik Numune (pH Ayarsız)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**TOK (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	536	% 2
3. dk	525	% 4
7. dk	522	% 5
15. dk	520	% 5
25. dk	516	% 6
30. dk	514	% 6
40. dk	513	% 6
50. dk	512	% 7
60. dk	504	% 8
90. dk	495	% 10
120. dk	474	% 14

YAM1 bazik numunesi, yüzey aktif madde ile sentetik olarak hazırlanan ham numunenin sahip olduğu bazik pH değerlerinde olduğundan, bu numuneye pH ayarı yapılmamıştır. Beklendiği gibi, proses süresine bağlı olarak TOK konsantrasyonunda azalma gözlemlenmiştir. 120 dakikalık reaksiyon süresinde TOK giderimi % 14'e ulaşmıştır.

Şekil 4.5'te YAM1 bazik numunesine ait TOK parametresi deney sonuçları grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.5 : YAM1 bazik numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu.

Farklı pH seviyelerindeki YAM1 numunelerine uygulanan UV-C prosesinin 60, 90 ve 120. dakikaları için asidik numunenin TOK gideriminde en iyi sonuçlar, bazik numunenin TOK gideriminde ise en kötü sonuçlar alınmıştır. Ancak kayda değer bir değişim yoktur. Esas olarak UV-C uygulanmış numunelerin toksisite değerleri belirleyici olacaktır.

Çizelgelerden görüldüğü gibi UV-C'ye maruz kalma süresi arttıkça TOK giderim yüzdeleri de artmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Burada amaç TOK giderimi değil, uygulanan arıtmanın toksisiteyi azaltması olduğundan 60 ve 90. dakikalar toksisite deneyleri için seçilmiştir.

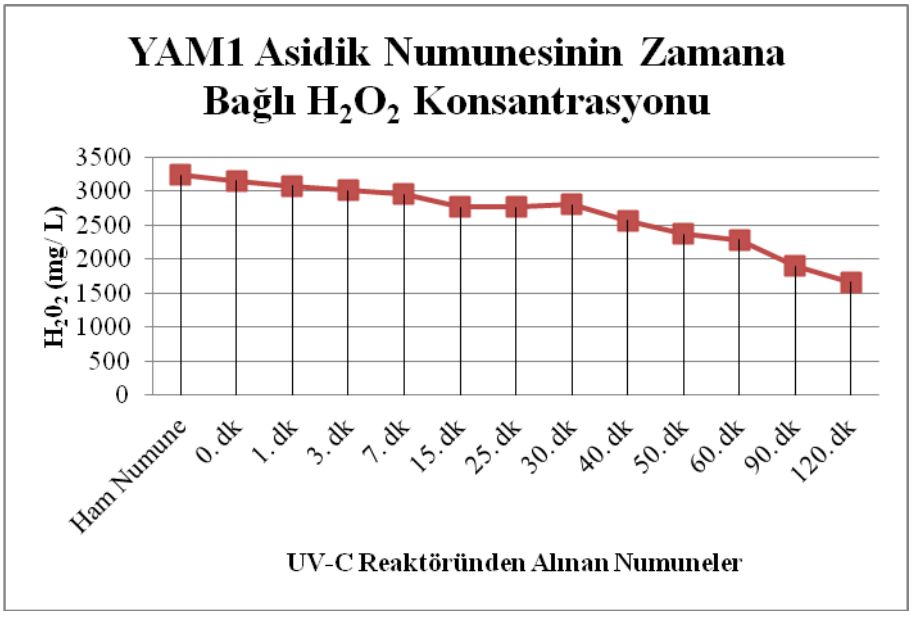
Deneysel çalışmalardan YAM1 ham numunesinin H_2O_2 konsantrasyonu ortalama 3200 mg/L olduğu belirlenmiştir. YAM1 yüzey aktif maddesi ile farklı pH'larda hazırlanan sentetik numuneye ait UV-C reaktöründen seçilen sürelerde alınan numunelere ait H_2O_2 konsantrasyonları değişimleri ve % giderim değerleri Çizelge 4.12, 4.13 ve 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.12 : YAM1 asidik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri.

YAM1 Asidik Numune (pH=4,35)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**H_2O_2 (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	3074	% 5
3. dk	3011	% 7
7. dk	2956	% 9
15. dk	2759	% 15
25. dk	2759	% 15
30. dk	2798	% 13
40. dk	2562	% 21
50. dk	2365	% 27
60. dk	2286	% 29
90. dk	1892	% 41
120. dk	1655	% 49

Deney sonuçlarından görüleceği üzere UV-C prosesi boyunca, reaksiyon süresi arttıkça YAM1 asidik numunesinin H_2O_2 konsantrasyonu azalmıştır. 120 dakika sonunda H_2O_2 giderimi % 49'a ulaşmıştır.

Şekil 4.6'da numuneye ait H_2O_2 konsantrasyonu değişimi grafiksel olarak gösterilmiştir.



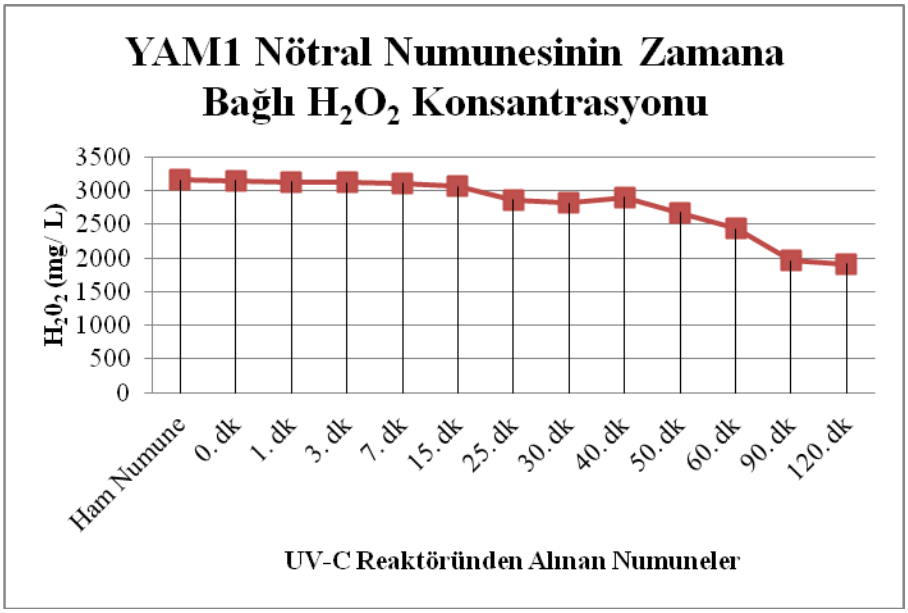
Şekil 4.6 : YAM1 asidik numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu.

Çizelge 4.13 : YAM1 nötral numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri.

YAM1 Nötral Numune (pH=7,02)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**H_2O_2 (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	3136	% 1
3. dk	3118	% 1
7. dk	3108	% 2
15. dk	3061	% 3
25. dk	2869	% 9
30. dk	2821	% 11
40. dk	2906	% 8
50. dk	2678	% 15
60. dk	2439	% 23
90. dk	1961	% 38
120. dk	1913	% 39

Çizelge 4.13'te YAM1 nötral numunesinin H_2O_2 deney sonuçları verilmiştir. Buna göre reaksiyon süresi arttıkça H_2O_2 konsantrasyonununda azalma gözlemlenmiştir ve 120. dakikanın sonunda elde edilen H_2O_2 giderimi % 39'dur.

YAM1 nötral numunesinin H_2O_2 konsantrasyonunun proses süresine bağlı zamanla değişimi grafiksel olarak Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7 : YAM1 nötral numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu.

Çizelge 4.14 : YAM1 bazik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri.

YAM1 Bazik Numune (pH Ayarsız)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**H_2O_2 (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	3211	% 0
3. dk	3204	% 0
7. dk	3183	% 1
15. dk	3164	% 1
25. dk	3164	% 1
30. dk	2978	% 7
40. dk	2652	% 17
50. dk	2513	% 22
60. dk	2327	% 28
90. dk	1693	% 47
120. dk	931	% 71

Çizelge 4.14'te bazik pH değerlerindeki ham numune olan YAM1 bazik numunesi deney sonuçları verilmiştir. Buna göre reaksiyon süresi arttıkça, bazik numunenin H_2O_2 giderimindeki verimin büyük ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. 120 dakikalık proses süresinde % 71'lik bir giderim elde edilmiştir.

Deney sonuçlarından anlaşılacağı üzere, UV-C'ye maruz kalma süresi arttıkça farklı pH'larda hazırlanan YAM1 numunelerinin H_2O_2 giderim yüzdeleri de artmaktadır. Uygulanan UV-C prosesinin 60, 90 ve 120. dakikaları için bazik numunenin H_2O_2 gideriminde en iyi sonuçlar, nötral numunenin H_2O_2 gideriminde ise en kötü sonuçlar elde edilmiştir. Esas olarak UV-C uygulanmış numunelerin toksisite değerleri belirleyici olacaktır.

4.4.2 UV-C prosesi uygulanmış YAM2 numunesi

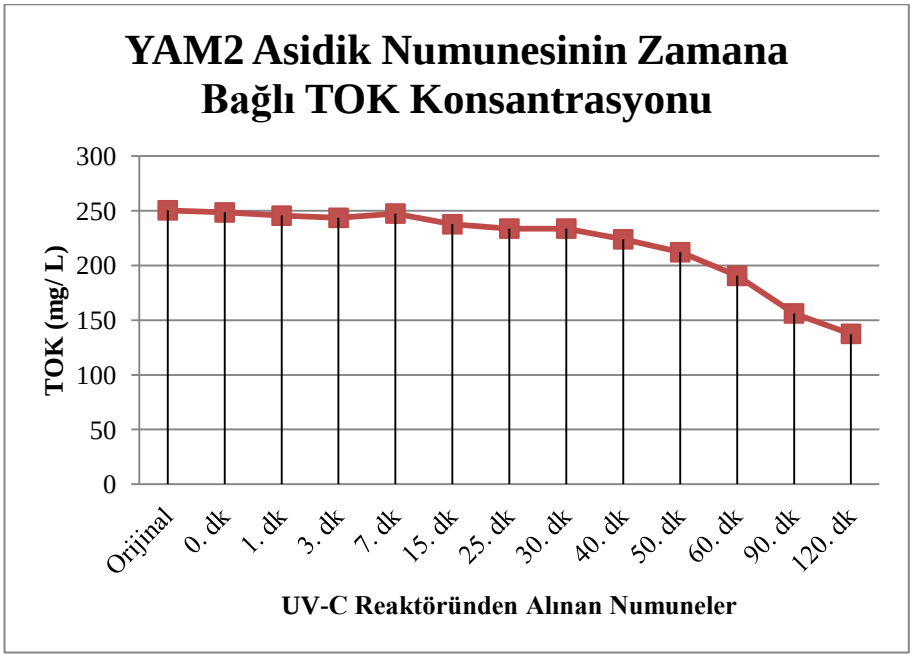
Deney sonuçlarına göre YAM2 ham numunesinin TOK konsantrasyonu ortalama 251 mg/L olarak ölçülmüştür. YAM2 yüzey aktif maddesi ile farklı pH'larda hazırlanan sentetik numuneye ait UV-C reaktöründen seçilen sürelerde alınan numunelere ait TOK parametresi değişimleri ve % giderim değerleri Çizelge 4.15, 4.16 ve 4.17'da verilmiştir.

Çizelge 4.15 : YAM2 asidik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri.

YAM2 Asidik Numune (pH=4,27)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**TOK (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	245	% 2
3. dk	243	% 3
7. dk	247	% 1
15. dk	238	% 5
25. dk	234	% 7
30. dk	234	% 7
40. dk	224	% 11
50. dk	212	% 15
60. dk	190	% 24
90. dk	156	% 38
120. dk	137	% 45

Deney sonuçlarından görüldüğü üzere, proses boyunca YAM2 asidik numunesinin TOK konsantrasyonu zamanla azalmıştır. 120 dakika sonunda TOK giderimi % 45'e ulaşmıştır.

Şekil 4.8'de YAM2 asidik numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu değişimi grafiksel olarak verilmiştir.



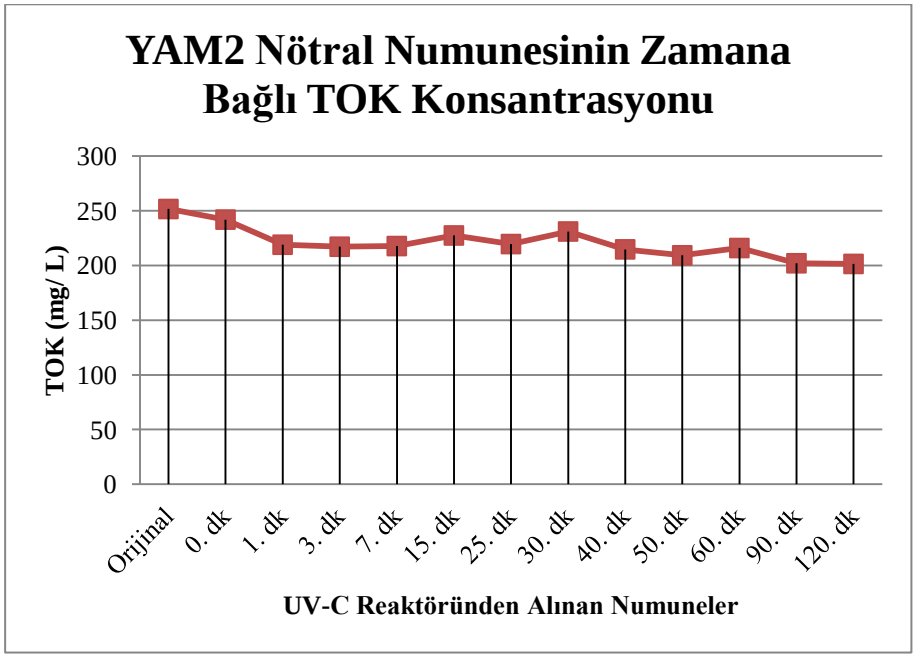
Şekil 4.8 : YAM2 asidik numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu.

Çizelge 4.16 : YAM2 nötral numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri.

YAM2 Nötral Numune (pH=7,10)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**TOK (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	219	% 13
3. dk	217	% 14
7. dk	218	% 13
15. dk	227	% 10
25. dk	219	% 13
30. dk	231	% 8
40. dk	215	% 15
50. dk	209	% 17
60. dk	216	% 14
90. dk	202	% 20
120. dk	201	% 20

Çizelge 4.16'da verilen YAM2 nötral numunesine ait deney sonuçlarından anlaşılacağı üzere TOK konsantrasyonu zamanla azalmıştır. Prosesin 90. dakikasından itibaren TOK giderimi % 20'lik bir oran ile sabit kalmıştır.

YAM2 nötral numunesinin proses boyunca zamana bağlı TOK konsantrasyonu değişimi grafiksel olarak Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



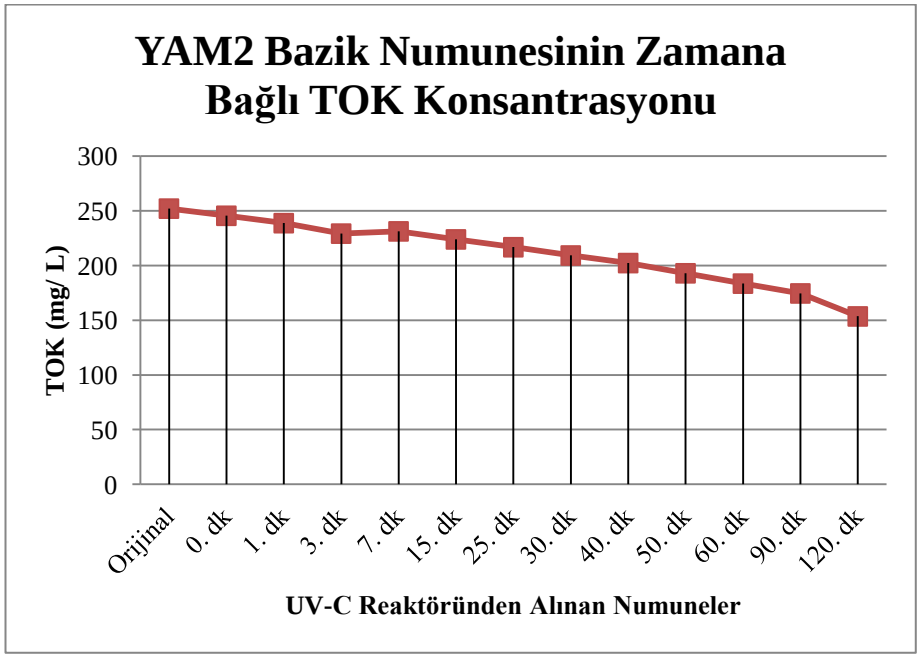
Şekil 4.9 : YAM2 nötral numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu.

Çizelge 4.17 : YAM2 bazik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait TOK değişimleri.

YAM2 Bazik Numune (pH Ayarsız)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**TOK (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	239	% 5
3. dk	229	% 9
7. dk	231	% 8
15. dk	224	% 11
25. dk	217	% 14
30. dk	209	% 17
40. dk	202	% 20
50. dk	193	% 23
60. dk	184	% 27
90. dk	175	% 31
120. dk	154	% 39

YAM2 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan ham numunenin pH değeri bazik olduğundan, bu numune için pH ayarı yapılmamıştır. Çizelge 4.17'de verilen deney sonuçlarından görüleceği üzere proses süresinin artışına bağlı olarak TOK konsantrasyonu düşmüş, 120. dakikada % 39'luk bir giderime ulaşmıştır.

Şekil 4.10'da YAM2 bazik numunesinin UV-C prosesi boyunca değişen TOK konsantrasyonları grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.10 : YAM2 bazik numunesinin zamana bağlı TOK konsantrasyonu.

Çizelgelerden de görüldüğü gibi, farklı pH'larda hazırlanan YAM2 numunelerinin UV-C'ye maruz kalma süresi arttıkça TOK giderim yüzdeleri de artmaktadır.

En yüksek TOK giderimi asidik özellikteki numunede, en düşük TOK giderimi ise nötr pH seviyesindeki numune için elde edilmiştir. Bu madde için de amaç TOK giderimi değil, uygulanan prosesin toksisiteyi azaltmasıdır. Bundan ötürü YAM2 yüzey aktif maddesi için de, yapılan toksisite deneylerinde 60 ve 90. dakikalar seçilmiştir.

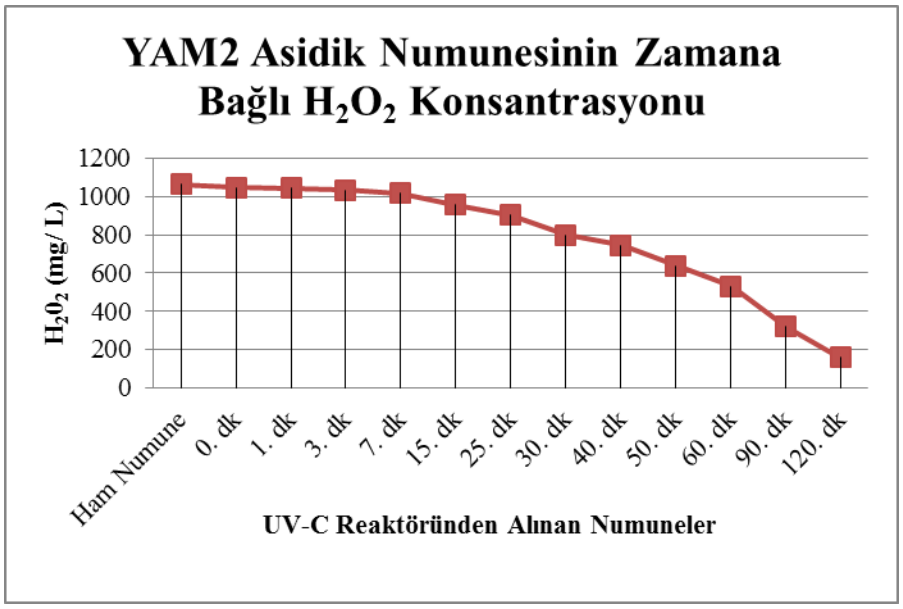
Deneysel çalışmalardan YAM2 ile hazırlanan sentetik ham numunenin H_2O_2 konsantrasyonu ortalama 1054 mg/L olduğu belirlenmiştir. YAM2 yüzey aktif maddesi ile farklı pH'larda hazırlanan sentetik numuneye ait UV-C reaktöründen seçilen sürelerde alınan numunelere ait H_2O_2 konsantrasyonları değişimleri ve % giderim değerleri Çizelge 4.18, 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.18 : YAM2 asidik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri.

YAM2 Asidik Numune (pH=4,27)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**H_2O_2 (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	1043	% 2
3. dk	1033	% 3
7. dk	1016	% 4
15. dk	957	% 10
25. dk	904	% 15
30. dk	797	% 25
40. dk	744	% 30
50. dk	638	% 40
60. dk	532	% 50
90. dk	319	% 70
120. dk	159	% 85

Deney sonuçları YAM2 yüzey aktif madddesine asidik koşullarda UV-C prosesi uygulandığında, H_2O_2 konsantrasyonunun zamanla azaldığını ve 120 dakikalık reaksiyon süresinde % 85 oranında H_2O_2 giderimine ulaşıldığını göstermektedir.

Şekil 4.11'de YAM2 asidik numunesinin H_2O_2 konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi grafiksel olarak verilmiştir.



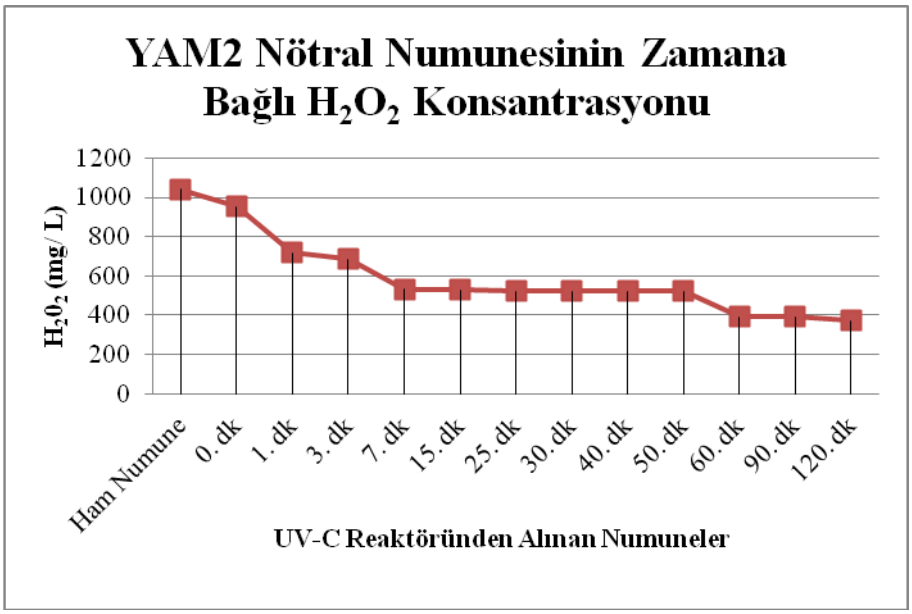
Şekil 4.11 : YAM2 asidik numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu.

Çizelge 4.19 : YAM2 nötral numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri.

YAM2 Nötral Numune (pH=7,10)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**H_2O_2 (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	719	% 31
3. dk	686	% 34
7. dk	531	% 49
15. dk	530	% 49
25. dk	522	% 50
30. dk	521	% 50
40. dk	521	% 50
50. dk	521	% 50
60. dk	391	% 63
90. dk	391	% 63
120. dk	371	% 64

Çizelge 4.19'da verilen deney sonuçlarından anlaşılacağı üzere, YAM2 nötral numunesinin proses süresinin artışına bağlı olarak H_2O_2 konsantrasyonunda azalma görülmüştür. 120 dakika sonunda % 64 oranında giderim elde edilmiştir.

YAM2 nötral numunesinin H_2O_2 konsantrasyon değişimi grafiksel olarak Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



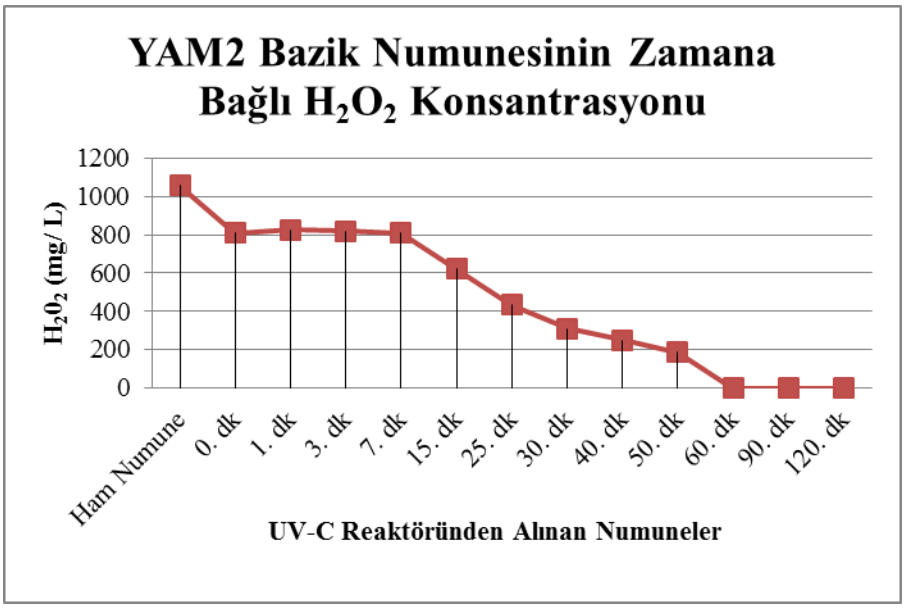
Şekil 4.12 : YAM2 nötral numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu.

Çizelge 4.20 : YAM2 bazik numunesinin UV-C reaktör çıkış numunelerine ait H_2O_2 değişimleri.

YAM2 Bazik Numune (pH Ayarsız)		
UV-C'den Çıkan Numuneler	**H_2O_2 (mg/L)**	**Giderim**
1. dk	826	% 22
3. dk	820	% 22
7. dk	808	% 24
15. dk	622	% 41
25. dk	435	% 59
30. dk	311	% 71
40. dk	249	% 76
50. dk	187	% 82
60. dk	0	% 100
90. dk	0	% 100
120. dk	0	% 100

YAM2 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan sentetik numunenin pH değeri bazik özellikte olduğundan, bu numuneye pH ayarı yapılmamış ve doğrudan UV-C prosesi uygulanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon süresinin artmasına bağlı olarak düştüğü ve 60. dakikadan itibaren H_2O_2'in tamamen giderildiği gözlemlenmiştir.

Şekil 4.13'te YAM2 bazik numunesinin H_2O_2 konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.13 : YAM2 bazik numunesinin zamana bağlı H_2O_2 konsantrasyonu.

Çizelgelerden de görüldüğü gibi, farklı pH'larda hazırlanan YAM2 numenelerinin UV-C'ye maruz kalma süresi arttıkça H_2O_2 giderim yüzdeleri de önemli ölçüde artmaktadır. Bazik numunedeki H_2O_2 giderimi 60. dakikadan itibaren % 100'e kadar ulaşmıştır. 120. dakika sonunda ise en az giderim asidik numunede olmuştur. Ancak YAM2 numunesi için de, esas belirleyici UV-C uygulanmış numunelerin toksisite değerleri belirleyici olacaktır.

4.4.3 UV-C prosesi uygulanmış ayrık tekstil banyosu deşarjlarının Vibrio fischeri üzerindeki toksisitesi

Ham numunelere yapılan toksisite deney sonuçlarından anlaşılacağı gibi, her iki yüzey aktif maddenin de toksisite değerleri oldukça yüksektir. Çalışmanın bu bölümünde yüzey aktif maddelelerin çevresel açıdan ciddi bir sorun yaratan bu toksik değerlerini düşürebilmek amaçlı, fotokimyasal olarak oksidasyonuyla sonuçların iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda her iki numuneye de UV-C prosesi uygulanmıştır. Proses optimizasyonunda, sentetik olarak hazırlanan numunelerin arıtımı için en uygun pH aralığı saptanmaya çalışılmıştır. Genel olarak başlangıç pH'nın H_2O_2 varlığındaki UV-C proses verimi üzerindeki etkisi arıtılan atık suyun türüne göre değişiklik göstermektedir. Bazı araştırmacılar en uygun pH değerini 3, bazıları 5 olarak gösterirken, daha farklı çalışmalarda farklı atık sular için optimum pH 2,5-11,5 arasında bulunmuştur [36].

Bölüm 3.2'de açıklandığı üzere, bir pH ayarı yapılmadan hazırlanan orijinal pH değerindeki bazik numuneye, bir de H_2SO_4 ile asidik ve nötr pH değerlerine getirilip, 24 saat bekletilerek numune yapısında oluşabilecek değişimleri gözleyebilmek adına hazırlanan numunelere UV-C prosesi uygulanmış ve reaksiyon süresi 60 ve 90 dakika olarak seçilmiştir. Seçilen bu dakikalarda reaktörden numuneler alıp, her bir numuneye toksisite deneyleri uygulanarak, pH ve reaksiyon süresi etkenleri açısından en uygun koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır.

- YAM1 yüzey aktif maddesi

Çizelge 4.21'de YAM1 yüzey aktif maddesinin ham numune ile reaksiyon başladıktan sonraki 60. dakika ve 90. dakikalarda alınan reaktör çıkış numunelerinin toksisite deney sonuçlarından elde edilen IC değerleri verilmiştir**.** Bakteriler için uygun olan pH aralığı 6,5-7,5 arasında olduğundan, deneye başlamadan hemen önce deney prosedürü gereği HCl ve NaOH çözeltileri ile pH nötr koşullara getirilmiştir. Her bir numunenin IC_{20}, IC_{50} ve IC_{80} değerleri % hacim/hacim bazında hesaplanarak sırasıyla % 20, 50 ve 80 inhibisyona sebep olan seyrelmeler Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21 : YAM1 yüzey aktif maddesinin UV-C reaktörü çıkış numuneleri IC değerleri (% hacim/hacim).

	Ham Numune	**60' Numunesi**	**90' Numunesi**
Bazik (pH=10-11)			
IC_{20}	0,6	0,9	0,8
IC_{50}	0,9	1,5	1,3
IC_{80}	2,2	4	3,3
Nötr (pH=7.02)			
IC_{20}	0,5	0,8	0,3
IC_{50}	0,8	1,3	0,5
IC_{80}	2	3,5	1,3
Asidik (pH=4.35)			
IC_{20}	0,004	1,3	0,7
IC_{50}	0,007	2	1,1
IC_{80}	0,017	5,3	2,9

Deney sonuçlarından anlaşılacağı üzere, pH ayarı yapılmayan bazik pH değerindeki numuneye 60 ve 90 dakika UV-C uygulanması sonucu, reaktör çıkış numunelerinin IC_{50} toksisite değerleri % 1-10 arasına yükselmiştir. Böylece ham numuneye göre yüksek düzeyli toksisiteden orta düzeyli toksisite sınıfına geçmesiyle toksisitenin bir miktar giderildiği gözlemlenmiştir. 60. dakikaya göre 90. dakikaya bakıldığında, toksisite rölatif olarak artmıştır. Bu durum reaksiyon süresi uzadıkça oluşan yeni toksik yan ürünlerin toksisiteyi arttırabileceği ile açıklanabilir.

Nötr pH değerindeki numunenin deney sonuçlarına bakıldığında, 60 dakikalık bir UV-C prosesi uygulaması sonucunda toksisite değerlerinde iyileşme sağlanmıştır. Ancak reaksiyon süresi 90 dakikaya çıktığında, ham atık sudan daha toksik yeni yan ürünlerin oluşumu ile sonuçlar kötüleşmiştir.

Asidik pH değerlerinde hazırlanan numunenin deney sonuçlarından ise, 60 ve 90 dakikalık UV-C uygulanması ile toksisitenin azaltılarak yüksek derece toksik sınıftan, orta dereceli toksik sınıfa indirilebileceği anlaşılmaktadır. Özellikle 60 dakikalık bir reaksiyon süresinde IC_{50}= 2 (% hacim/hacim) değerine ulaşılmasıyla toksisitede büyük oranda bir iyileşme sağlandığı anlaşılmıştır. Ancak burada da, reaksiyon süresinin uzamasına bağlı olarak yeni toksik yan ürünlerin oluşmasıyla, 90.dakika sonuçlarında toksisitede kötüleşmeye sebep olduğu gözlemlenmiştir.

YAM1 ile hazırlanan tekstil banyosu deşarjının farklı pH'lardaki IC_{50} değerleri ve reaksiyon sürelerine bakıldığında asidik koşullarda, 60 dakikalık bir UV-C prosesi uygulaması ile en düşük toksisite değerlerine ulaşılmıştır.

- YAM2 yüzey aktif maddesi

Çizelge 4.22'de YAM2 yüzey aktif maddesinin ham numune ile reaksiyon başladıktan sonraki 60. dakika ve 90. dakikalarda alınan reaktör çıkış numunelerinin toksisite deney sonuçlarından elde edilen IC değerleri verilmiştir**.** Bakteriler için uygun olan pH aralığı 6,5-7,5 arasında olduğundan, deneye başlamadan hemen önce deney prosedürü gereği HCl ve NaOH çözeltileri ile pH nötr koşullara getirilmiştir. Her bir numunenin IC_{20}, IC_{50} ve IC_{80} değerleri % hacim/hacim bazında hesaplanarak sırasıyla % 20, 50 ve 80 inhibisyona sebep olan seyrelmeler Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22 : YAM2 yüzey aktif maddesinin UV-C reaktörü çıkış numuneleri IC değerleri (% hacim/hacim).

	Ham Numune	**60' Numunesi**	**90' Numunesi**
Nötr (pH=7.10)			
IC_{20}	1,9	4	10,5
IC_{50}	3,1	6,5	20
IC_{80}	7,7	18,7	220
Asidik (pH=4.27)			
IC_{20}	0,7	0,4	0,5
IC_{50}	1,2	0,7	0,8
IC_{80}	3,9	2,7	2,5

Nötr pH değerindeki numunenin UV-C'den geçtikten sonra elde edilen toksisite değerlerine göre, 60 dakikalık bir UV-C prosesi uygulaması sonucunda toksisite değeri ortalama yarı yarıya azalmıştır. Ancak Bölüm 2.6'da verilen sınıflandırmaya göre, ham numune ile 60 dakika UV-C uygulanmış numune aynı toksisite grubuna girmekte ve orta düzeyli akut toksik toksisiteye sahip olmaktadır. UV-C uygulaması 90 dakikaya çıkarıldığında IC_{50}= 20 (% hacim/hacim) değeri ile düşük düzeyli toksisiteye sahip bir atık su elde edilmektedir.

Asidik pH değerlerinde hazırlanan ham numune orta düzeyde toksik atık su oluşturmaktadır. Bu numune UV-C ile arıtıldığında yüksek akut toksisiteli bir atık su meydana gelmektedir. Yani UV-C prosesi uygulandığında atık suyun toksisitesinde bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum UV-C prosesi ile daha toksik yeni yan ürünlerin oluşumu ile açıklanabilir.

UV-C uygulanmış YAM2 numunesi deney sonuçlarına göre en iyi toksisite giderimi, pH'ı nötr seviyeye ayarlanmış numunenin 90 dakika boyunca UV-C uygulanması ile elde edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Endüstriyel kirlenme kontrolünde uygulanmakta olan kaynakta kirlilik önlenmesi prensibi uyarınca, tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasalların çevre kirliliği açısından değerlendirilmesi ve endüstriyel proseslerde uygulanması sonucu ortaya çıkabilecek olumsuz etkilerin ayrık akım arıtımı ile azaltılması amacı doğrultusunda gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmektedir. Seçilen non-iyonik yüzey aktif maddeler, tekstil ön hazırlama (haşıl sökme, aşındırma, ağartma) işlemlerinde kullanılmaktadır.

- Yüzey aktif madde 1 içeren tekstil banyosu ayrık akımının KOİ'si 1085 mg/Lt'dir. Tekstil atık sularına en çok uygulanan biyolojik arıtma çıkışında bu KOİ'nin sadece % 3,7'sinin, yani 40 mg/Lt sinin inert nitelikli olduğu saptanmıştır.

  Yüzey aktif madde 2 ile hazırlanan ayrık atık suyun KOİ'si ise, 519 mg/Lt'dir. Bu KOİ'nin % 9'u olan 46 mg/Lt'nin inert nitelikte olup, arıtma çıkışından bozunmadan çıktığı belirlenmiştir.

- Yüzey aktif madde 1 içeren numunenin en fazla KOİ içeren moleküler ağırlık kesim boyut aralığının, 30 kDa'un altında, yüzey aktif madde 2 içeren numunenin ise 10 kDa'un altında toplandığı anlaşılmıştır.

- İncelenen kimyasalları içeren ayrık tekstil banyosu deşarjlarının Vibrio fischeri üzerinde toksisitesi araştırıldığında, yüzey aktif madde 1'in ham numunesine herhangi bir pH ayarı yapılmadan, 10-11 pH aralığında toksisite deneyi uygulandığında, organizmalar üzerinde % 50 inhibisyona sebep olan seyrelmenin IC_{50}= 0,9 (% hacim/hacim) değeri ile, yüksek düzeyde toksik olduğu saptanmıştır. pH ayarı yapılmış nötr ve asidik ham numunelerde ise, IC_{50} değerlerinde herhangi bir iyileşme görülmemiş, bu nunumelerin de yüksek düzeyde toksik sınıfında olduğu bulunmuştur.

Göreceli olarak en düşük toksisite değerinin IC_{50}= 0,9 (% hacim/hacim) ile pH ayarı yapılmayan bazik nitelikteki ham numunede, en toksik değerin ise IC_{50}= 0,007 (% hacim/hacim) ile asidik koşullarda bulunduğu saptanmıştır.

Yüzey aktif madde 2 ham numunesine herhangi bir pH ayarı gerçekleştirilmeden 9,5-10,5 pH aralığında toksisite deneyi uygulandığında elde edilen sonuçlara göre ise, IC_{50} değerinin % 1 (hacim/hacim) ile, yüksek düzeyde toksik olduğu saptanmıştır. pH ayarı yapılmış nötr ve asidik ham numunelere ait IC_{50} değerlerine bakıldığında ise, sonuçlar 1-10 (% hacim/hacim) arasında olduğundan orta düzeyli toksik olarak olarak nitelendirilebilir. Bu numunelerde, pH ayarı yapılmayan bazik ham numuneye göre toksisitenin iyileştiği gözlemlenmiş, IC_{50}=3,1 (% hacim/hacim) değeri ile nötr pH'ta göreceli olarak en düşük toksisite sonuçlarına ulaşılmıştır.

- İncelenen kimyasalları içeren ayrık tekstil banyosu deşarjlarının toksik niteliği belirlendiğinden, bu ayrık atık su akımları diğer atık sularla karıştırılmadan bir kısmi arıtımdan geçirilme gerekliliği saptanmıştır. Her iki banyo deşarjının da H_2O_2 içermesi, en uygun arıtma seçeneğinin UV-C olabileceğini düşündürmektedir. Bu nedenle numunelere UV-C prosesi uygulanmıştır.UV-C prosesinin etkinliği için optimum koşulların belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu amaç doğrultusunda; asidik, nötral ve ham numunenin sahip olduğu bazik başlangıç pH'larında ve seçilen sürelerde sentetik olarak hazırlanmış yüzey aktif madde 1 ve yüzey aktif madde 2 numunelerine UV-C prosesi uygulanmıştır. Seçilen farklı pH değerlerindeki bu koşullar için 120 dakikalık bir uygulama yapılmıştır. Reaksiyon süresince 1, 3, 7, 15, 25, 30, 40, 50, 60, 90 ve 120. dakikalarda numuneler alınarak TOK ve H_2O_2 parametrelerindeki değişim izlenmiştir.
- Yüzey aktif madde 1 ile hazırlanan numunenin TOK konsantrasyonu 549 mg/L olarak ölçülmüştür. UV-C'ye maruz kalma süresi arttıkça TOK giderim yüzdeleri de artmaktadır. Farklı pH seviyelerindeki numunelere uygulanan prosesinin 60, 90 ve 120. dakikaları için asidik numunenin TOK gideriminde en iyi sonuçlar, bazik numunenin TOK gideriminde ise en kötü sonuçlar alınmıştır. Ancak giderimde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.

Yüzey aktif madde 1 ile hazırlanan numunenin H_2O_2 konsantrasyonu 3200 mg/L olarak ölçülmüştür. UV-C'ye maruz kalma süresi arttıkça farklı pH'larda hazırlanan yüzey aktif madde 1 numunelerinin H_2O_2 giderim yüzdeleri de artmaktadır. Uygulanan UV-C prosesinin 60, 90 ve 120. dakikaları için en fazla H_2O_2 giderimi bazik numune için, en düşük H_2O_2 giderimi ise nötral numuneden elde edilmiştir.

- Yüzey aktif madde 2 ile hazırlanan numunenin TOK konsantrasyonu 251 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu numuneler için de benzer şekilde reaksiyon süresi arttıkça, TOK giderim yüzdeleri artmaktadır. En yüksek TOK giderimi asidik özellikteki numunede, en düşük TOK giderimi ise nötr pH seviyesindeki numune için elde edilmiştir. Yüzey aktif madde 2 ile hazırlanan numunenin H_2O_2 konsantrasyonu 1054 mg/L olarak ölçülmüştür. Beklendiği gibi, farklı pH'larda hazırlanan yüzey aktif madde 2 numunelerinin UV-C'ye maruz kalma süresi arttıkça H_2O_2 giderim yüzdeleri de önemli ölçüde artmaktadır. Bazik numunedeki H_2O_2 giderimi 60. dakikadan itibaren % 100'e kadar ulaşmıştır. 120. dakika sonunda ise en az giderim asidik numunede olduğu belirlenmiştir.

  Bu çalışmadaki asıl amaç TOK veya H_2O_2 giderimi değil, uygulanan arıtmanın toksisiteyi azaltması olduğundan 60 ve 90. dakikalar toksisite deneyleri için seçilmiştir.

- Ham numunelere yapılan toksisite deney sonuçlarından anlaşıldığı üzere, her iki yüzey aktif maddenin de toksisite değerleri oldukça yüksektir. Yüzey aktif maddelerin çevresel açıdan ciddi bir sorun yaratan bu toksik değerlerini düşürebilmek amaçlı, fotokimyasal olarak oksidasyonuyla sonuçların iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

  - Yüzey aktif madde 1 ile hazırlanan tekstil banyosu deşarjının farklı pH'lardaki IC_{50} değerleri ve reaksiyon sürelerine bakıldığında asidik koşullarda, 60 dakikalık bir UV-C prosesi uygulaması sonucu IC_{50}= 2 (% hacim/hacim) değeri ile en düşük toksisite değerlerine ulaşılmıştır ve atık su yüksek toksik özellikten orta dereceli toksik sınıfa geçerek, toksisitede iyileşme sağlanmıştır.

- Yüzey aktif madde 2 ile hazırlanan numunenin deney sonuçlarına göre IC_{50} değeri % 1 (hacim/hacim) olan ham ayrık tekstil banyo deşarjı, pH'ı H_2SO_4 ile nötr pH seviyesine ayarlandıktan sonra 90 dakikalık bir UV-C uygulaması ile IC_{50}= 20 (% hacim/hacim) değerine ulaşmaktadır. Böylelikle yüzey aktif madde 2 içeren ayrık tekstil banyosu deşarjının toksisitesi 20 kat azaltılarak düşük toksisite düzeyine ulaştırılmış olmaktadır.

Elde edilen sonuçlar çerçevesinde aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

- Bu çalışma kapsamında uygulanmamış ileri oksidasyon proseslerinin de aynı numunelere uygulanması ve toksisite üzerinde söz konusu proseslerin etkilerinin saptanması önerilmektedir.
- Bu çalışmada, tekstil sektöründe kullanılan iki kimyasalı içeren banyo atık suları araştırılmıştır. Endüstriyel kirlenme kontrolü günümüz anlayışına göre, tesis içi düzenlemeler önem kazanmıştır. Benzer çalışmaların diğer tekstil kimyasallarını içeren ayrık akımlar üzerinde gerçekleştirilmesi önerilmektedir.
- Hem uygulanan UV-C prosesinin hem de diğer denenecek ileri oksidasyon proseslerinin maliyet hesaplarının yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] IPPC. (2002). Tekstil Sanayii için En Uygun Teknikler Referans Dökümanı ve İlgili Yönetmelikler.

[2] Tünay, O. (1996). *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.

[3] Sözen, S. (1991). Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü, *Su Kalitesi Kontrolü Dergisi*, İTÜ, İstanbul.

[4] Şengül, F. (1991). Endüstriyel Atık suların Özellikleri Ve Arıtılması, D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.

[5] Kanlıoğlu, B.Ü. (2000). Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atık sularında İyon Çifti Ekstraksiyonu Metodu İle Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

[6] Başer, İ. (1992). Elyaf Bilgisi, *M.Ü. yayını*, Yayın No 524, İstanbul.

[7] Vardar, C. ve Şar, A. (1998). Tekstil Atık sularının Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Lisans Tezi, U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa.

[8] Birgül, A. (2006). Tekstil Endüstrisi Atık su Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı, (yüksek lisans tezi), Uludağ Üniversitesi, Bursa.

[9] T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2012). Tekstil Sanayii İçin MET kılavuzu.

[10] Güçer, Ş. ve Saraçoğlu, Ş. (2003) Tekstil Endüstisinde Kullanılan Yardımcı Kimyasallar ve Önemleri, TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı, Bursa.

[11] Tanyolaç, A. ve Körbahti K.B. (2003). *Endüstriyel Tekstil Atık suyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması*, TÜBİTAK, Ankara.

[12] EPA. (1995). Environmental Assesment of Textiles, *Environmental Project*, US.

[13] UBA. (2003). BAT For Textile Industy Reference Document, Berlin.

[14] Url-1 <*http://www.tekstilokulu.net/smfforum/index.php?topic=18.0*>, alındığı tarih: 25.08.2013.

[15] Url-2 <*http://www.tekstilteknik.com/Referanslar/TERBIYE.asp*>, alındığı tarih: 05.09.2013.

[16] Akbal, F. ve Balkaya, N. (2002). Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun.

[17] Koban, B. (2006). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin H_2O_2/UV-C Prosesi ile Fotokimyasal ve Biyolojik Arıtılabilirliği, (yüksek lisans tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul.

[18] Url-3 <*http://www.yarbis.yildiz.edu.tr/web/userAnnouncementsFiles*>, alındığı tarih: 13.09.2013.

[19] Akın, A. (2009). Bir Tekstil Yüzey Aktif Maddesinin H_2O_2/UV-C Prosesiyle Arıtılabilirliğinin Yanıt Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu, (yüksek lisans tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul.

[20] EPA. (1998). Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, CERI U.S. Goverment Printing Office, Ohio, US.

[21] Sönmez, G. ve Işık, M. (2012). Sulardaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemi ile Giderimi, Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray.

[22] Yalılı Kılıç, M. ve Kestioğlu, K. (2008). Endüstriyel Atık su Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Bursa.

[23] Orhon, D., Kabdaşlı, I., Germirli Babuna, F., Sözen, S., Dulkadiroğlu, H., Doğruel, S., Karahan Gül, Ö., ve İnsel, G. (2003). Wastewater reuse for the minimization of fresh water demand in coastal areas—selected cases from the textile finishing industry, *Journal Of Environmental Science And Health*, Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, Vol. A38, No. 8, 1641–1657.

[24] Orhon, D. ve Artan, N. (1994). *Modelling of Activated Sludge Systems*, Lancaster, PA, Technomic Publishing Co. Inc.

[25] Oruçtut, N. (2006). Tekstil Endüstrisi Yardımcı Maddelerinden Lignin Sülfonik Asidin Arıtılabilirliği, (yüksek lisans tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul.

[26] Germirli, F., Orhon, D., Artan, N., Ubay, E. ve Görgün, E. (1993). Effect of two-stage treatment on the biological treatability of strong industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, 28, (2), 145-154.

[27] Taylan, Z. S. ve Böke Özkoç, H. (2007). Potansiyel Ağır Metal Kirliliğinin Belirlenmesinde Akuatik Organizmaların Biokullanılabilirliliği, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun.

[28] Okay, O. S. (2005). *Ekotoksikoloji Ders Notları*, İTÜ Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi, Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[29] Url-4 <*http://www.leederconsulting.com/toxicology_services_microtox.html*> ,alındığı tarih: 27.09.2013.

[30] Saylor, G. L., Chen, L., Kupperle, M. J. (2012). Using Toxicity Testing To Evaluate Electrochemical Reactor Operations, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 31, No:3, pp. 494-500, USA.

[31] Arslan Alaton, İ., **Eremektar, G., Germirli Babuna, F., Selçuk, H., Orhon, D.** (2004). Chemical Pre-Treatment Of Textile Dye Carriers With Ozone: Effects On Acute Toxicity And Activated Sludge Inhibition, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 13, No:10, pp. 1040-1044, Antalya.

[32] Libralato, G., Annamaria, V. G., Francesco, A. (2010). How Toxic Is Toxic? A Proposal For Wastewater Toxicity Hazard Assessment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, No:73, pp. 1602-1611, Italy.

[33] Horwitz, W. (1980). *Official Methods of Analysis of the AOAC*, 13th ed**.,** Washington.

[34] Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet J..and Bonnel C., (1990). Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen perxide actinometry, *Wat. Res*.,

[35] Çabuk, O.M. (2011). Basılmamış çalışma verileri.

[36] Poole, A.J. (2004). Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation, *Water Research*, Australia.

.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Canan TÜRKER

Doğum Yeri ve Tarihi: Akhisar - 05.06.1985

Adres: Üsküdar/İSTANBUL

E-Posta: canantrkr@gmail.com

Lisans: Trakya Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Yayın: Türker, C., Yıldız Töre, G., Tekstil Endüstrisi Örneğinde Tehlikeli Kimyasalların Yönetimi, Üniversite Öğrencileri IV. Çevre Sorunları Kongresi, Mayıs 2009, İstanbul.