İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN NONİYONİK YÜZEYAKTİF MADDELERİN H_2O_2/UV-C OKSİDASYONU VE BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Elif ERDİNÇ

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ŞUBAT 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN NONİYONİK YÜZEYAKTİF MADDELERİN H_2O_2/UV-C OKSİDASYONU VE BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Elif ERDİNÇ
(501021531)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Mart 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Ocak 2006

Tez Danışmanı : **Doç.Dr. İdil ARSLAN-ALATON**
Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. Olcay TÜNAY (İ.T.Ü.)**
Doç.Dr. Zehra CAN (M.Ü.)

ŞUBAT 2006

ÖNSÖZ

Çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkılarından dolayı danışman hocam Doç. Dr. İdil ARSLAN-ALATON'a, tez çalışması sırasında çözümler üreten ve yol gösteren Doç. Dr. Emine UBAY-ÇOKGÖR'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yüzeykatif madde numunelerini sağlayan Doç. Dr. İzzet ALATON'a ve İTÜ Çevre Biyoteknolojisi Laboratuarı personeline teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak bana her zaman inanan, güvenen ve destek olan sevgili anneme, saygıdeğer babama içten ve sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca hep yanımda olan ve manevi desteğini hiç esirgemeyen arkadaşım Gürhan'a teşekkür ederim.

Şubat 2006 ELİF ERDİNÇ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ **ii**

İÇİNDEKİLER **iii**

ŞEKİL LİSTESİ **viii**

TABLO LİSTESİ **viii**

ÖZET **xi**

SUMMARY **xii**

1.GİRİŞ **1**

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi 1

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı 3

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **4**

2.1. Tekstil Endüstrisi 4

2.1.1. Tekstil endüstrisinin Türkiye ekonomisindeki yeri 4

2.1.2. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan temel çevresel sorunlar 4

2.1.3. Tekstil ön terbiye işlemleri 9

2.1.3.1. Yakma 10

2.1.3.2. Haşıl sökme 11

2.1.3.3. Merserizasyon 11

2.1.3.4. Hidrofilleştirme 11

2.1.3.5. Ağartma 12

2.1.4. Tekstil ön terbiye işlemlerinden kaynaklanan çevresel sorunlar 13

2.1.4.1. Haşıl sökme ve hidrofilleştirme 13

2.1.4.2. Merserizasyon 13

2.1.4.3. Hidrojen peroksit ile ağartma 14

2.1.4.4. Sodyum hipoklorit ile ağartma 14

2.1.4.5. Sodyumklorit ile ağartma 15

2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Yüzeyaktif Maddeler 15

2.2.1. Yüzeyaktif maddelerin sınıflandırılması 15

2.2.1.1. Noniyonik yüzeyaktif maddeler 16

2.2.1.2. Anyonik yüzeyaktif maddeler 17

2.2.1.3. Katyonik yüzeyaktif maddeler 17

2.2.1.4. Amfoterik yüzeyaktif maddeler 17

2.2. Yüzeyaktif Maddelerin Toksisiteleri ve Biyolojik Arıtılabilirlikleri 18

2.2.1. Yüzeyaktif maddelerin toksisiteleri 18

2.2.2. Yüzeyaktif maddelerin biyolojik arıtılabilirlikleri 18

2.3. Tekstil Endüstrisinde Alternatif, Ekolojik Yüzeyaktif Maddelerin Kullanımı . 20

2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) 22

2.4.1. İleri oksidasyon proslerinin sınıflandırılması 25

2.4.2. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri 25

2.4.2.1. Vakum ultraviyole (VUV) fotolizi 27

2.4.2.2. UV-C/Oksidasyon prosesleri (O_3/UV-C, H_2O_2/UV-C) 27

2.4.2.3. Foto-fenton prosesleri (H_2O_2/Fe(II), H_2O_2/Fe(III)) 28

2.4.2.4. Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları (örn. TiO_2/UV-A) 28

2.4.3. Fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin uygulama alanları 29

2.4.4. Ticari ölçekli ileri oksidasyon prosesleri 29

2.4.4.1. Calgon Perox-Pure ve Rayox UV/H_2O_2 sistemi 29

2.4.4.2. Magnum CAV-OX UV/H_2O_2 sistemi 30

2.4.4.3. WEDECO UV/O_3 sistem 30

2.4.4.4. US filtre UV/O_3/H_2O_2 sistem 30

2.4.4.5 Matrix UV/TiO_2 sistemi 30

2.4.4.6. PTI UV/O_3 sistemi 30

2.4.4.7. Zentox UV/TiO_2 sistemi 31

2.4.4.8. KSE hava/UV/katalizör sistemi 31

2.4.5. H_2O_2/UV-C prosesi 31

2.4.6. Fotoliz 32

2.4.7. H_2O_2/UV-C prosesinin oksidasyon mekanizması 34

2.5. H_2O_2 /UV-C Prosesine Etki Eden Faktörler 35

2.5.1. pH değerinin etkisi 35

2.5.2. Oksidan (H_2O_2) dozunun etkisi 36

2.5.3. Kirletici konsantrasyonun etkisi 36

2.5.4. Reaksiyon süresinin etkisi 37

2.6. H_2O_2/UV-C ile Yapılmış Arıtılabilirlik Çalışmaları 37

2.6.1. Boyar maddelerin ileri oksidasyonu 37

2.6.2. Diğer model kirleticilerin ileri oksidasyonu 38

2.6.3. Gerçek endüstriyel atıksuların ileri oksidasyonu 39

2.6.4. H_2O_2/UV-C prosesinin toksisiteye etkileri 40

2.6.5. H_2O_2/UV-C prosesinin biyolojik arıtılabilirliğe etkileri 40

3. MATERYAL VE METODLAR 42

3.1. Yüzeyaktif Madde 42

3.2. Fotoreaktör 43

3.3. Analitik Yöntemler 44

3.4. Deneysel Prosedür 45

3.4.1. Fotokimyasal arıtma çalışmaları 45

3.4.1.1. H_2O_2/UV-C proses optimizasyon deneyleri 45

3.4.1.2. "Gerçek koşullarda" H_2O_2/UV-C ön arıtma deneyleri 46

3.4.2. Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri 46

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA 48

4.1. Işık Akısı ve Etkin Işık Yolunun H_2O_2 Aktinometrisi ile Bulunması 48

4.1.1. Yüksek H_2O_2 (100 mM) konsantrasyonu için yapılan hesaplar 48

4.1.2. Düşük H_2O_2 konsantrasyonu için yapılan hesaplar 49

4.2. Ham YAM için Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları 50

4.3. Fotokimyasal Ön Arıtma Deneyleri 52

4.3.1. Proses optimizasyonu 52

4.3.1.1. pH'nın etkisi 52

4.3.1.2 Oksidan (H_2O_2) konsantrasyonunun etkisi 56

4.3.1.3. İlk KOİ'nın etkisi 62

4.3.2. H_2O_2/UV-C prosesinin "gerçek koşullarda" performansı 63

4.3.2.1. KOİ giderimi ve H_2O_2 tüketim kinetikleri 63

4.3.2.2. pH 64

4.3.2.3. TOK giderimi 65

4.3.2.4. $BOİ_5$ değerleri ve $BOİ_5$/KOİ oranlarındaki değişimler 66

4.4. H_2O_2/UV-C Prosesi ile Ön Arıtılmış Noniyonik YAM'nin Biyolojik Arıtılabilirliğindeki Değişimler 67

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 70

5.1. Yüzeyaktif Maddenin Biyolojik Arıtılabilirliği 70

5.2. Yüzeyaktif Maddenin Fotokimyasal oksidasyonu 70

5.3. Yüzeyaktif Maddenin Fotokimyasal Ön Oksidasyonu 71

5.4. Fotokimyasal Ön Arıtmanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkileri 71

5.4. Değerlendirme ve Öneriler 71

KAYNAKLAR **73**

EKLER **80**

ÖZGEÇMİŞ **90**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. : Avrupa tekstil sanayiinin temel kaynakları 6
Tablo 2.2. : Türkiye'ye ilişkin tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu 7
Tablo 2.3. : Deterjan/ıslatıcı olarak kullanılan tipik bileşiklerin biyolojik ayrışabilirliği..... 20
Tablo 2.4. : Bazı önemli oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri .. 23
Tablo 2.5. : Bazı organik ve inorganik bileşiklerin $^{\bullet}OH$ radikali ile 2. dereceden (bimoleküler) hız sabitleri ($k_{\bullet OH,B}$) 24
Tablo 2.6. : Elektromanyetik spektrumun farklı dalga boylarında enerji seviyeleri ve meydana gelebilecek reaksiyonlar 27
Tablo 3.1. : Seçilen nonyonik YAM'nin 93/112EEC'ye uygun olarak hazırlanmış malzeme güvenlik bilgi formu verilerinden derlenen fizikokimyasal ve ekotoksikolojik özellikleri..... 42
Tablo 3.2. : Biyolojik reaktörlerde kullanılan besi maddeleri ve tampon çözeltilerin formülasyonları 47
Tablo 4.1. : Ham (arıtılmamış) YAM'nin kararlı hal biyolojik arıtma sonuçları 51
Tablo.4.2. : Değişken ilk pH değerlerinde elde edilen KOİ giderim yüzdeleri giderim hızları ve verimleri, H_2O_2 tüketimleri ve tüketim hız sabitleri. Deneysel koşullar: $KOİ_o$ = 460 mg/L, H_2O_{2o} = 30 mM, t = 120 dak..... 55
Tablo.4.3. : Değişken H_2O_2 konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderimleri ve H_2O_2 tüketimleri, KOİ giderim ve H_2O_2 tüketim hız sabitleri. Deneysel koşullar: pH=9.2, $KOİ_o$ = 460 mg/L, t=120 dak 59
Tablo.4.4. : İlk KOİ konsantrasyonlarında KOİ giderim yüzdeleri, H2O2 tüketim ve KOİ giderim hız katsayıları ve H2O2/KOİ oranları (mg/mg). Deneysel koşullar: H2O2,o = 980 mg/L; pHo = 9.1, t=120 dak..... 62
Tablo.4.5. : Ham ve fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin evsel aşı ile ve kararlı hal sonrası aşı ile elde edilen BOİ5 değerleri ve BOİ5/KOİ oranları (Ön Arıtma Koşulları: pHo = 9.1, KOİo = 930 mg/L, H_2O2,o = 980 mg/L, t=120 dak 68
Tablo.4.6. : Fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş YAM'nin kararlı hal biyolojik arıtım sonuçları 70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1. : Seçilen nonyonik YAM için mg/L YAM – mg/L KOİ kalibrasyon eğrisi..... 43
Şekil 3.2. : Fotokimyasal reaktör düzeneği..... 44
Şekil 3.3. : Çalışmada kullanılan fotoreaktör düzeneğinin şematik şekli 44
Şekil 4.1. : 100 mM H_2O_2 için UV-C fotolizi 48
Şekil 4.2. : 0.1 mM H_2O_2'in UV-C fotolizi …..... 50
Şekil 4.3. : Ham numune için biyolojik reaktör giriş ve çıkış KOİ değerlerinin gün bazında değişimi..... 51
Şekil 4.4. : Ham YAM'nin biyolojik arıtımı sırasında zamanla KOİ'nın değişimi 52
Şekil 4.5. : pH'ya bağlı olarak KOİ değerlerindeki değişimler. Deneysel kşullar: $KOİ_o$ = 460 mg/L, H_2O_{2o} = 30 mM, t = 120 dak..... 53
Şekil 4.6. : pH değişimine bağlı olarak KOİ giderim kinetikleri. Deneysel koşullar: $KOİ_0$ = 460 mg/L, $H_2O_{2,0}$ = 985 mg/L, t = 120 dak. 53
Şekil 4.7. : pH'ya bağlı olarak H_2O_2 konsantrasyondaki değişimler. Deneysel koşullar: $KOİ_o$ = 460 mg/L, H_2O_{2o} = 30 mM, t = 120 dak..... 54
Şekil 4.8. : pH değişimine bağlı olarak H_2O_2 tüketim kinetiklerinin gösterimi. Deneysel koşullar: $KOİ_0$ = 460 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 985 mg/L, t = 120 dak..... 54
Şekil 4.9. : İlk H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ değerlerinin değişimi. Deneysel koşullar: pH=9.2, $KOİ_0$ = 460 mg/L, t=120 dak. 57
Şekil 4.10. : İlk H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak H_2O_2 konsantrasyonlarının değişimi. Deneysel koşullar: pH=9.2, $KOİ_o$ = 460 mg/L, t=120 dak. 57
Şekil 4.11. : H_2O_2 tüketimi ile KOİ giderimi arasındaki ilişki. 60
Şekil 4.12. : İlk KOİ değerinin KOİ giderim hızlarına etkisi.. Deneysel koşullar: $H_2O_{2,o}$ = 980 mg/L; pH_o = 9.1, t=120 dak. 61
Şekil 4.13. : İlk KOİ değerinin H_2O_2giderim hızlarına etkisi.. Deneysel koşullar: $H_2O_{2,o}$ = 980 mg/L; pH_o = 9.1, t=120 dak. 61
Şekil 4.14. : Fotokimyasal ön arıtma sırasında KOİ'nın değişimi. Deneysel koşullar: $KOİ_o$= 930 mg/L, $H_2O_{2,o}$ = 980 mg/L; pH_o = 9.1, t=120 dak..... 63
Şekil 4.15. : Fotokimyasal ön arıtma sırasında H_2O_2'in değişimi. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$= 930 mg/L, $H_2O_{2,o}$ = 980 mg/L; pH_o = 9.1, t=120 dak. 64
Şekil 4.16. : Fotokimyasal ön arıtma sırasında pH'nın değişimi..... 65

Şekil 4.17. : Foto kimyasal ön oksidasyon sırasında TOK ve TOK/KOİ değerinin değişimi. Deneysel Koşullar: $KOİ_o$= 930 mg/L, $H_2O_{2,o}$ = 980 mg/L; pH_o = 9.1, t=120 dak. ……..... 66
Şekil 4.18. : Gerçek tekstil hazırlama koşullarında fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş numune için biyolojik reaktör çıkış KOİ değerleri. Biyolojik Arıtma Koşulları: KOİ= 265 mg/L, UAKM = 2360 mg/L , pH = 7..... 68
Şekil 4.19. : Fotokimyasal olarak ön arıtılmış YAM'nin biyolojik arıtımı sırasında zamana karşı KOİ'nin değişimi..... 69
Şekil A.1. : Gerçek tekstil hazırlama koşullarında UV absorbansının değişimi. Deneysel koşullar: pH_0= 9.1, $KOİ_0$ = 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L, Arıtma Süresi=120 dak. 81
Şekil B.1. :YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=9, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/Lve Arıtma süresi=120 dak. 82
Şekil B.2. : Sadece UV ışıkta YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0= 9, $KOİ_0$= 465 mg/L, t =120 dak. 82
Şekil B.3. : YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0= 5.1, $KOİ_0$= 465 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L ve Arıtma süresi=120 dak..... 83
Şekil B.4. : YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=7.22, $KOİ_0$= 465 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L, t=120 dak..... 83
Şekil B.5. : YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=9,1, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/L, t=120 dak. 84
Şekil B.6. : YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=10,1, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/L, t=120 dak. 84
Şekil B.7. : YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=10,9, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/L, t=120 dak. 85
Şekil B.8. : YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=12, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/L, t=120 dak..... 85

NONİYONİK BİR TEKSTİL YÜZEYAKTİF MADDESİNİN H_2O_2/UV-C OKSİDASYONU VE BİYOLOJİK ARITIMI

ÖZET

Tekstil hazırlama aşamalarından (merserizasyon, yıkama, ağartma) gelen atıksular boya banyoları çıkışlarında yüksek kirlilik yüküne neden olur. Bu çalışmada tekstil hazırlama kademesinde yaygın olarak kullanılan ticari bir yüzeyaktif maddenin biyolojik (aktif çamur) ve fotokimyasal (H_2O_2/UV-C) arıtılabilirliği araştırılmıştır.

Her iki sistemin verimi KOİ giderim oranı ve hızına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Fotokimyasal arıtım deneyleri sırasında H_2O_2 tüketim verimi hesaplandı ve KOİ giderim verimi ile ilişkisi kurulmuştur. H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi başlangıç yüzeyaktif madde konsantrasyonu için (500 mg/L) ilk pH=9.0 ve ilk H_2O_2 konsantrasyonu= 1020 mg/L gibi deneysel koşullar altında 120 dak.'lık arıtma periyodu sonunda yüzeyaktif çözeltinin KOİ'ni %74 oranında giderebilmektedir.

Biyolojik arıtım için kararlı hal koşullarına KOİ ve UAKM'ye dayanarak yaklaşık 6 hafta sonra ulaşılmıştır. Noniyonik yüzeyaktif madde için elde edilen KOİ giderim verimi % 87 oranındadır ($KOİ_o$= 500 mg/L; hidrolik bekleme süresi = 23 saat, çamur yaşı = 15 gün, UAKM = 2365 mg/L). Yüzeyaktif madde bir fotokimyasal ön arıtıma maruz kaldığında % 47 KOİ ve % 38 TOK giderimine ulaşılmıştır (pH_o = 9.0, $H_2O_{2,o}$ = 980 mg/L; $KOİ_o$ = 930 mg/L; t = 120 min), halbuki $BOİ_5$/KOİ oranı aynı arıtma periyodu için 0.22'den 0.31'e artmıştır. Noniyonik yüzeyaktif maddenin biyolojik arıtılabilirliği H_2O_2/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile ileri oksidasyondan sonra %40'a inmiştir (hidrolik bekleme süresi = 23 saat, çamur yaşı = 15 gün; UAKM = 2360 mg/L).

H_2O_2/UV-C OXİDATİON and BİOTREATMENT of a NONIONIC TEXTILE SURFACTANT

SUMMARY

Effluents originating from the textile fabric preparation stages (desizing + washing + bleachin) constitute the highest pollution load among dyehouse effluents. In the present study the biological (activated sludge) and photochemical (H_2O_2/UV-C) treatability of a commercial nonionic textile surfactant that is rather frequently used during the textile preparation stage, was investigated.

The performance of both treatment systems has been evaluated in terms of COD removal rate and efficiency. During the photochemical treatment experiments, H_2O_2 consumption efficiencies were calculated and its relationship with COD removal was established. The H_2O_2/UV-C advanced oxidation process is capable of removing 74 %COD of the surfactant solution after 120 min treatment under the following experimental conditions; initial pH = 9.0 and initial H_2O_2 concentration = 1020 mg/L for an initial COD content of 500 mg/L.

The H_2O_2/UV-C advanced oxidation process is capable of removing 90 % COD of the surfactant solution after 120 min treatment under the following experimental conditions; initial pH = 9.0 and initial H_2O_2 concentration = 1020 mg/L for an initial COD content of 500 mg/L. For the biological activated sludge treatment steady state conditions in terms of COD and VSS were achieved after approximately 6 weeks.

The COD removal efficiency obtained for the nonionic surfactant was 87 % (COD_o = 500 mg/L; hydraulic retention time = 23 h, sludge age = 15 days, VSS = 2350 mg/L).

47 % COD and 38% TOC removals were achieved when the nonionic surfactant was subjected to photochemical pretreatment (pH_o = 9.0, $H_2O_{2,o}$ = 980 mg/L; COD_o = 930 mg/L; t = 120 min), whereas the BOD_5/COD ratio increased from 0.22 to 0.0.31 for the same treatment period. The biological treatability of the nonionic surfactant

decreased to 40% after H_2O_2/UV-C advanced oxidation (hydraulic retention time = 23 h, sludge age = 15 days; VSS = 2360 mg/L).

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Tekstil terbiye (hazırlama + boyama ve apreleme) işlemlerinden kaynaklanan proses suları, çoğunlukla kompleks ve değişken yapıda, ayrıca yüksek çözünmüş madde içerikleri nedeniyle iletkenliği yüksek, biyolojik ayrışabilirliği düşük, oldukça toksik ve refrakter, yüksek hacimli atıksulardır (Perkowsky ve diğ., 2003). Genellikle tüm proseslerden kaynaklanan atıksular birleştirilip bir dengeleme tankında toplanırlar. Daha sonra bir biyolojik arıtma sistemine yönlendirilirler. Bazı durumda (toksisitesi ve organik yükü fazla olan sular için) kimyasal bir ön arıtma gereklidir. Konvansiyonel arıtma yöntemleri (koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, aktif çamur sistemleri) tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtılmasında genellikle yetersiz kalmaktadır. Çeşitli ıslak işlemlerde kullanılan yüzeyaktif maddelerin, boya yardımcı kimyasalların ve aprelerin toplam atıksuda neden oldukları zor ayrışan, hatta ayrışmayan KOİ içeriği, toplam organik yükün en fazla %40'ını oluşturmalarına rağmen arıtma tesislerinde hiçbir değişime uğramadan, parçalanmadan sistemleri terkederler ve alıcı ortamlarda ekotoksikolojik sorunlara yol açar. Günümüzde daha etkin bir arıtım sağlamak için farklı tekstil terbiye işlemlerinden kaynaklanan daha az hacimli, fakat kirlilik açısından daha fazla problem teşkil eden atıksuların, ayrık akımlar halinde ele alınmaları önerilmektedir.

Yüzeyaktif maddeler ticari ve endüstriyel uygulamaların (tekstil, kumaş, besin, kozmetik, ilaç, kağıt) bir çoğunda yaygın olarak kullanılan çok yönlü bileşiklerdir (Rosen, 1988; Scamehorn, 1986; Holland ve Rubingh, 1992; Ogina ve Abe, 1993; Rosen ve diğ., 1993; Cavalli, 1993; Britton, 1998; Lin ve diğ., 1999). Yüzeyaktif maddelerin en önemli sınıflarından biri olan noniyonik yüzeyaktif maddeler, istenen yüzeyaktif özelliklere bağlı olarak bir hidrofilik kısım ve aromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar veya propilen oksit gibi yüksek oksit polimerlerden ibaret bir hidrofobik kısımdan oluşurlar. Noniyonik yüzeyaktif maddeler su sertliğine ve pH'a

karşı düşük hassasiyetlerinden dolayı oldukça yoğun olarak kullanılmaktadırlar (Broze,1999; Schick,1987).

Yüzeyaktif maddelerin farklı sınıfları alıcı ortamda farklı ayrışma davranışı ve toksik özellik gösterirler. Literatüre göre, anyonik ve noniyonik yüzeyaktif maddeler test organizmasının duyarlılığına bağlı olarak sırası ile 0.0025-300 mg/L ve 0.3–200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda suda bulunan farklı organizmalara toksik etki gösterirler. Özellikle bazı noniyonik türler yapı ve moleküler ağırlığa bağlı olarak oldukca toksiktirler (LC_{50} < 1 mg/L) (Liwarska-Bizukojc ve diğ., 2005). Daha önce yapılan araştırmalar, alkil fenol etoksilat ve alkol etoksilat gibi noniyonik yüzeyaktif maddelerin biyolojik ayrışması sırasında, birbirinden önemli miktarda farklı giderim verimleri elde edilmesine rağmen aerobik ve anaerobik koşullar altında esas olarak kolay ayrışabilir olduğunu göstermiştir. Bazı çalışmalarda yüzeyaktif maddenin tam olarak giderimi uzun alıştırma periyotları (BOD_5/COD ≈ 0.50-0.77), gerektirmesine rağmen; diğer çalışmalar aerobik giderimi %20-60 aralığında bulmuşlardır (Mezzanotte ve diğ., 2003). Karşılaştırılan çalışmalar test edilen tüm yüzeyaktif maddeler için biyolojik arıtılabilirliğin, artan su affinitesi ile ve alkil zincirin uzunluğuna, etoksilat grubun sayısına ve toplam moleküler ağırlığa bağlı olarak artmış olduğunu göstermiştir.

Noniyonik yüzeyaktif maddeler ve noniyonik/anyonik yüzeyaktif madde karışımları tekstil ön terbiye işlemlerinde (haşıl sökme, yıkama, ağartma, vb.) yoğun olarak kullanılmakta ve bu nedenden dolayı toplam tekstil atıksuyunda oldukça fazla zor ayrışan organik kirliliğe neden olmaktadırlar. Yukarıda belirtilen değerlendirmelerin ışığında tekstil endüstrisi ön terbiye işlemlerinden kaynaklanan atıksular için alternatif kimyasal arıtma teknolojileri olarak çok kuvvetli ve az seçici olan hidroksil ($^{\bullet}OH$) radikallerinin oluşumuna dayanan ileri oksidasyon prosesleri görülmektedir (Glaze ve diğ., 1987; Huang ve diğ., 1993; Legrini ve diğ., 1993; Bolton ve Cater, 1994). İleri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajları kuvvetli oksidasyon güçleri nedeniyle kısa reaksiyon süreleri ve küçük reaktör hacmi ihtiyaçları, gaz faz emisyonu oluşturmamaları, ayrıca Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ve Foto-Fenton reaktanları hariç kimyasal çamur üretmemeleri sayılabilir. Proses parametrelerinin en uygun şartlara getirilmesi (proses optimizasyonu) ile uygulanabilir ve ekonomik yöntemler haline getirilebilirler. Fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin, UV-C(ultraviyole)/O_3, O_3/H_2O_2/UV-C, H_2O_2/UV-C ve TiO_2/UV-A gibi çeşitli

kombinasyonları mevcuttur. Bunların arasından H_2O_2/UV-C prosesi, geniş pH aralığında çalışma imkanı sunması (Legrini ve diğ., 1993), en eski ve bilinen ileri oksidasyon prosesleri arasında yer alması, deneysel çalışma için seçilen noniyonik, alifatik yapıdaki yüzey aktif maddenin λ= 254 nm dalga boyundaki düşük absorpsiyonunun fotokimyasal proseslerde kullanılan ışık kaynağının UV-C emisyonu ve H_2O_2'in absorpsiyon bandı ile girişim yapamayacak derecede düşük olması, ayrıca yüksek çözünürlüğünden ve askıda katı madde veya türbiditeye neden olmamasından dolayı uygun görülmektedir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmada tekstil hazırlama prosesinde yaygın olarak kullanılan, ticari bir yüzeyaktif maddenin kimyasal ve biyolojik arıtılabilirliği araştırılmıştır. Yüzeyaktif maddelerin uzun alışma periyotlarından ve tipik olarak ayrışmanın tamamlanamamasından dolayı; fotokimyasal oksidasyonun (H_2O_2/UV-C sistemi) biyolojik arıtma öncesi ön oksidasyon olarak ve tek başına uygulanabilirliği araştırılmıştır. En uygun fotokimyasal arıtma koşullarının incelendiği (pH, H_2O_2 konsantrasyonu, KOİ'nın etkisi) optimizasyon deneyleri ile entegre fotokimyasal + biyolojik (aktif çamur) arıtımın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi araştırılmıştır. Ayrıca ham (arıtılmamış) yüzeyaktif madde formülasyonunun biyolojik arıtılabilirliği, ham yüzeyaktif maddeye alışmış çamur kullanılarak incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Tekstil Endüstrisi

2.1.1. Tekstil endüstrisinin Türkiye ekonomisindeki yeri

Tekstil endüstrisi Türkiye'nin ekonomik kalkınmasında başta gelen sektörlerinden biridir. Tekstil ve hammaddeleri ihracatının genel ihracat performansı içindeki payı %6.7, sanayi ürünleri ihracatındaki payı %10 olarak bildirilmiştir.

Türkiye İhracatçılar Meclisi tarafından 2005 yılının Ocak-Eylül ilk dokuz aylık dönemine ilişkin olarak açıklanan ihracat kayıt rakamlarına göre, Türkiye'nin genel ihracatı 2004 yılının ilk dokuz aylık dönemine kıyasla %17.4 oranında bir artışla 53.5 milyar dolara yükselmiştir. Yılın ilk üç ayında genel ihracat artış oranının %26.21, ikinci üç ayında ise %20.34 olduğu dikkate alındığında, ihracat artışının devam ettiği ifade edilmektedir. 2005 yılının ilk dokuz ayına ait istatistiklere göre, Türkiye'nin tekstil ihracatının %42'lik bölümü AB ülkelerine yapılmaktadır. Romanya, Bulgaristan, Makedonya gibi ülkelerin gruplandırıldığı diğer Avrupa ülke grubu ile eski SSCB ülkeleri, sırasıyla %10.3 ve %9.7'lik paylarıyla tekstil ihracatı açısından diğer önde gelen ülke gruplarıdır (ITKIB, 2005).

Tekstil sanayii, imalat sanayiinin en uzun ve en karmaşık üretim zincirlerinden birini oluşturmaktadır. Tekstil sanayii genelde küçük ve orta ölçekli işletmelerin hakim olduğu parçalanmış ve heterojen bir yapıya sahiptir ve üç nihai kullanım tarafından yönlendirilmektedir: Giysilikler, ev tekstili ve endüstriyel tekstil (IPPC, 1996).

2.1.2. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan temel çevresel sorunlar

Tekstil endüstrisinde en önemli çevresel unsur olarak, kirlerin uzaklaştırılmasında, boyarmaddelerin ve apre maddelerinin aplikasyonunda ve buhar eldesinde kullanılan su görülmektedir. Su tüketimi ~2000 m^3/gün ve dolayısı ile yüksek oranda atıksu deşarjı ile sonuçlanacaktır (Germirli ve diğ., 1990).

Tekstil endüstrisi atıksuları; yoğun renk (Pt-Co) (50-2500), yüksek ve kararsız pH (7-9), değişen oranda ve yüksek KOİ (150-12000mg O_2/L), AKM (15-8000 mg/L) , önemli oranda ağır metaller (krom, nikel veya bakır), klorlu organik bileşikler, fenolller, YAM'ler ve tuzlar ile karakterize edilir Seng ve Chi, 1993; Tzitzi ve diğ., 1994; Altinbas ve diğ., 1995; Tünay ve diğ., 1996; Stanislaw ve Monika 1999; Gianluca ve Nicola, 2001; Arslan ve Balcıoğlu, 2002; Arslan ve diğ., 2002; Cleaner Production Program-CPP, 2002; Georgiou ve diğ., 2002; Metcalf ve Eddy, 2003; Azbar ve diğ., 2004).

Burada ürüne olan kayıplar ihmal edilebilmektedir. Bu nedenle kurutma sırasında buharlaşan az miktardaki suyun dışında büyük kısmı atık suya boşaltılır. Bu nedenle temel sorun boşaltılan suyun miktarı ve taşıdığı yüktür. Tablo 2.1.'de Avrupa tekstil sanayiinin temel yük kaynakları ve Tablo 2.2.'de ise Türkiye'ye ilişkin tekstil endüstrisi atıksu karakteri verilmektedir.

Tablodaki verilerden, tekstil sanayii aktivitelerinin toplam emisyon yükünün büyük bir kısmının, daha terbiye işlemlerine girmeden önce hammaddenin üzerinde bulunan maddelerden kaynaklandığı açık bir şekilde görülmektedir. Bunlar tipik olarak; haşıl maddeleri, preparasyon maddeleri, doğal lif kirlilikleri ve yardımcı maddelerdir (IPPC, 1996).

Haşıl maddeleri dokuma işlemini desteklemek için kullanılmaktadır. Bunlar terbiye işlemlerinden önce dokuma kumaştan uzaklaştırılmaktadır. Bu da suda yüksek seviyelerde organik yüklerin taşınmasına neden olmaktadır.

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

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

Maddeler	**Çevresek yük (t/yıl)**
Tuzlar	200000-250000
Doğal lif kirlilikleri (biyositler de içermektedir) ve bununla ilgili yabancı materyaller (örneğin linyin, serisin, mum, vs.)	50000-100000
Haşıl maddeleri (daha ziyade, nişasta türevleri, ayrıca poliakrilatlar, polivinilalkol, karboksimetilselülöz ve galaktomannanlar)	80000-100000
Preparasyon maddeleri (daha ziyade madeni yağlar, ayrıca ester yağları)	25000-30000
YAM'ler (dispergatörler, emülgatörler, deterjanlar ve ıslatıcılar)	20000-25000
Karboksilli asitler (daha ziyade asetik asit)	15000-20000
Kıvamlaştırıcılar	10000-15000
Üre	5000-10000
Kompleks oluşturucular	>5000
Organik çözücüler	Saptanamadı
Az veya çok ekotoksikolojik özellikleri olan özel yardımcı Maddeler	<5000

Bütün doğal lifler belirli bir oranda kirlilik ve yabancı maddeler içermektedirler. Yabancı maddeler doğal liflerin gerekli parçalardır (örneğin yün için yağlar, pamuk için pektin ve hemiselülöz, keten için linyin ve ipek için serisin). Kirlilikler, metaller, mineraller ve pestisitlerdir. Bütün bu madenlerin terbiye işlemlerinden önce liften uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu nedenle bunlar çevresel etkiler için önemli bir potansiyele sahiptirler.

Tablo 2.2: Türkiye'ye ilişkin tekstil endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu, (Orhon ve diğ., 1990)

Parametre → **Alt kategori ↓**	**Ortalama Konsantrasyon (mg/L)**						
	KOİ	BOI_5	AKM	Yağ ve Gres	T.Krom	Fenol	Sülfür
Yün yıkama	9000	3000	4000	3000	—	—	—
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	1200	300	200	—	—	—	1.0
Örgü kumaş son işlemleri	1000	350	300	53	0.5	0.24	0.2
Stok ve iplik son işlemleri	1200	500	40	100	5.0	—	2.0
Dokunmuş kumaş son işlemler	1200	650	300	14	0.04	0.04	3
Halı son işlemleri	2000	700	100	30	0.005	0.001	0.002
Dokusuz yüzeyli kumaş işlemleri	3850	1230	80	—	—	—	—
Kot yıkama işlemi	1000	300	300	—	—	—	—

Tekstil işlemlerinde kullanılan pek çok kimyasal çevre üzerinde negatif etki potansiyellerine göre değerlendirilmektedir. Bunlar:

- Alkilfenoletoksilatlar (deterjanlar, ıslatıcılar, egaliz maddeleri, vs.): Metabolizmaları (oktil ve nonilfenoller) sudaki yaşam için oldukça toksik olup, sudaki canlıların endokrin sistemlerine zarar vermek suretiyle bunların üremelerini olumsuz etkilemektedirler (oktil fenoller 2000/60/EC Su Çerçeve Direktifi'ne göre öncelikli olarak ele alınması hedeflenen "Öncelikli Maddeler" listesinde yer almaktadırlar ve özellikle; nonilfenol "Öncelikli Zehirli Madde" olarak tanımlanmaktadır.

- Polibromlanmıs difenil eterleri ve klorlanmış parafinler (güç tutuşurluk sağlayıcılar), halojenlenmiş fenoller ve benzenler (güç tutuşurluk maddelerinin üretiminde ayıraç olarak): Bu sınıftaki bazı maddeler (örneğin pentabromdifenil eter, C10-13 kloroparafinler), toksisite, direnç ve biyolojik birikme tehlikesi nedeniyle "Öncelikli Zehirli Maddeler" (Priority Pollutants) olarak tanımlanmaktadırlar ve Yönetmelik (EEC) 793/93 kapsamında mevcut maddelerinin risklerinin değerlendirilmesi ve kontrolü çerçevesinde değerlendirilmektedirler.
- Permetrin ve siflurin esaslı güve yemezlik maddeleri (halı sektörü) ve diğer biyositler. Bunlar sudaki yaşam için yüksek derecede toksiktirler,
- EDTA, DTPA ve NTA gibi iyon tutucular: bunlar metallerle oldukça stabil kompleksler oluşturma yeteneğine sahiptir (ayrıca EDTA ve DTPA'nın biyolojik olarak elimine edilebilme özellikleri zayıftır).
- Klor ve sodyumhipoklorit (ağartma maddesi) ve sodyumdiklorisosiyanürat (yünde keçeleşmezlik maddesi) gibi klor açığa çıkaran bileşikler organik bileşiklerle reaksiyona girerek abosrbe edilen organik halojenler (AOX) oluşturma yeteneğine sahiptirler.
- Potasyum dikromat gibi metal içeren bileşikler,
- Kanserojen özellik gösteren maddeler, örneğin bazı azo boyar maddelerinin parçalanması sırasında oluşan aromatik aminler veya polimerizasyon sırasında tamamlanmamış reaksiyonlar nedeniyle polimer dispersiyonlarında bulunabilecek vinilsiklohegzan ve 1,3-bütadien gibi bileşikler.
- Triklorbenzen, o-fenil fenol, vs. gibi taşıyıcılar.

EURATEX (2000)'de belirtildiği gibi;

- Ön terbiye ve boyama işlemlerinde kullanılan kimyasal ve yardımcı maddelerin %90'ından fazlası lif üzerinde kalmazken, bitim işlemlerinde işlemlerinde bunun tersi söz konusudur.
- Terbiye işlemlerinde ise organik hammadde yükünün yaklaşık %90'ı atıksuda son bulurken, kalan kısmı havaya karışmaktadır.

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

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

Bundan başka, işletmede ısıl enerji üretimi için fosil esaslı yakıtlar kullanılıyorsa bununla ilgili partikullerin ve CO_2, SO_x, NO_x emisyonlarının da hesaba katılması gerekmektedir.

Enerji, birinci derecede banyo sıcaklıklarının yükseltilmesinde (örneğin, ön terbiye ve boyamada), kurutmada ve kondenzasyon işlemlerinde tüketilmektedir. Bu amaçla işletmelerde buhar üretilir. Elektrik enerjisi ise, makinelerin çalışması için gerekmektedir (IPPC, 1996).

2.1.3. Tekstil ön terbiye işlemleri

Ön terbiye işlemleri (örneğin pamuklu ön terbiye işlemleri), liflerin üniformitesini, hidrofil karakterini ve boyarmadde ve terbiye maddelerine karşı aafinitelerini artırmak amacıyla yabancı maddelerin liflerden uzaklaştırılmasını, boyar maddeleri düzgün bir şekilde absorblayabilme yeteneğinin iyileştirilmesini (merserizasyonda olduğu gibi), sentetik liflerde iç gerilimlerin relaksasyonu (gerilimlerin bu relaksasyonların sağlanmadığı durumlarda düzgünsüzlük ve boyut stabilitesizlikleri oluşabilmektedir) sağlamalıdır. Ön terbiyenin üretim akışındaki yeri, boyama işleminin üretim akışındaki üretim yeri ile yakın bir ilişki içerisindedir ve boyamadan (baskıdan) hemen önce gelmektedir.

Ön terbiye işlemleri ve yöntemleri; terbiye görecek lifin cinsine (Pamuk, yün, keten ve ipeksi gibi doğal liflerden yapılmış materyallere uygulanacak teknik işlemler, sentetik ve suni liflerden yapılmış materyallere uygulanacak olanlardan daha zordur. Doğal lifler aslında sonraki işlemler ile müdahale edilebilecek yüksek miktarda madde içermektedirler. Sentetik lifler genellikle sırası ile sadece preparasyon maddeleri, suda çözülebilen sentetik haşıllar ve toprak içermektedirler), liflerin bulunuş şekline (açık elyaf, iplik, dokuma yada örme kumaş) ve işlem görecek materyalin miktarına (örneğin kontinü yöntemler daha verimli olmakla beraber ekonomik açıdan sadece büyük miktardaki üretimler için uygundurlar) bağlıdır (IPPC, 1996).

Ön terbiyeleme işlemleri genellikle boyamada kullanılan ile aynı tip makinelerde gerçekleştirilmektedirler (özellikle çektirme yöntemine göre uygulanan kesikli yöntemlerde, materyalin ön terbiye işlemi, çoğunlukla daha sonra boyamanın da yapılacağı makinede gerçekleştirilmektedir).

Pamuk ön terbiyesi özellikle aşağıdaki yaş işlemleri içermektedir:

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

2.1.3.1. Yakma

Yakma hem iplik, hem de dokuma kumaşlara uygulanmasına rağmen pamuk, pamuk/PES ve pamuk/PA karışımlarına uygulanması daha yaygındır. Burada yakma işlemi kumaş yüzeyinden çıkan lif uçları için uygulanmaktadır. Yakmadan önce kumaş üzerindeki kalan toz ve lif uçuntularını elimine etmek amacıyla, emme uygulanarak fırçalanmaktadır.

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

2.1.3.2. Haşıl sökme

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

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

Günümüzde uygulanan haşıl sökme yöntemleri; nişasta esaslı haşıl maddelerinin (suda çözülemeyen haşıl maddelerinin) sökülmesi için yöntemler, suda çözülebilen haşıl maddelerinin sökülmesi için yöntemler ve suda çözülebilen ve çözülemeyen haşıl maddelerinin sökülmesi için yöntemler olarak sayılabilir (IPPC, 1996).

2.1.3.3. Merserizasyon

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

Çile halindeki ipliklere, dokuma ve örme kumaşlara; gerdirmeli merserizasyon, kostikleme (gerdirmesiz) ve amonyak merserizasyonu işlemlerinden birisi kullanılarak uygulanabilmektedir (IPPC, 1996).

2.1.3.4. Hidrofilleştirme

Hidrofilleştirme işlemi (kaynatma ve pişirme olarak bilinmektedir) ile ham liflerin yapısında bulunan veya daha sonraki bir adımda bunlara katılmış olan yabancı maddelerin ekstraksiyonunu amaçlamaktadır. Bazik işlem ile abstrakte edilecek olan bu maddelere ait örnekler şu şekildedir (IPPC, 1996):

- Pektinler
- Yağ ve mumlar
- Proteinler
- Alkali metal tuzları, kalsiyum ve magnezyum fosfatlar, alüminyum ve demir oksitler gibi inorganik maddeler

- Haşıl maddeleri (dokuma kumaşlarda hidrofilleştirme haşıl sökme öncesinde yapıldığında)
- Haşıl ve haşıla ait parçalanma ürünü artıkları (dokuma kumaşlarda hidrofilleştirme haşıl sökme sonrası yapıldığında)

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

Hidrofilleştirme etkisi, alkali (sodyumhidroksit ya da sodyum karbonat) ve bununla birlikte kullanılan şu yardımcı maddelerle sağlanmaktadır (IPPC, 1996):

- Non-iyonik (alkoletoksilatlar, fenoletoksilatlar) ve anyonik (alkilsülfonatlar, fosfatlar, karboksilatlar) yüzeyaktif maddeler
- NTA, EDTA, DTPA, glikonik asit ve fosfonik asitler, vs. gibi, metal iyonlarını (ve özellikle hidrojen peroksit ile ağartma sırasında selülözün parçalanma reaksiyonunu katalizleyen demiroksitleri) uzaklaştırmak için kullanılan kompleks oluşturucular
- Yüzeyaktif madde içermeyen özel dispergatörler olarak, poliakrilatlar ve fosfonatlar
- İndirgen madde olarak, sülfit ve hidrosülfit (hidrojen peroksit ile ağartma sırasında, oksiselülöz oluşumu riskini ortadan kaldırmak için).

2.1.3.5. Ağartma

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

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

Ağartma tüm materyal formlarında (iplik, dokuma ve örme kumaş) gerçekleştirilebilmektedir (IPPC, 1996).

2.1.4. Tekstil ön terbiye işlemlerinden kaynaklanan çevresel sorunlar

Ön terbiye işlemlerinde ki çevresel sorunlar atıksu deşarjlarından kaynaklanmaktadır. Atıksuyun karakteri: materyalin bulunuş formu, uygulanan işlem sırası, bazı işlemlerin tek adımda başka işlemlerle kombine edilerek uygulanması, vs. gibi faktörlere bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Buna göre ön terbiyede yer alan çeşitli işlemlerde en fazla rastlanan çevresel sorunlar aşağıda sıralanmıştır (IPPC, 1996).

2.1.4.1. Haşıl sökme ve hidrofilleştirme

Pamuklu ve pamuklu karışımı kumaşların işlendiği tipik bir işletmedeki tüm işlemler arasında en büyük atıksu kaynağını haşıl sökme oluşturmaktadır. Doğal haşıl maddelerinin söküldüğü durumlarda, haşıl sökme işleminden gelen yıkama suları nihai atıksulardaki toplam KOİ'nin % 70'ini oluşturabilmektedirler. Ne enzimatik, nede oksidatif haşıl sökmenin, haşıl geri kazanımına izin vermesine karşılık, bazı sentetik haşıl maddelerinin kullanıldığı büyük işletmelerde haşılın geri kazanılması teknik olarak mümkün olabilmektedir.

Pamuklu dokuma kumaşlarla karşılaştırıldığında, iplik ve örme kumaşlardaki yabancı maddelerin uzaklaştırılması, kirlilik yükü açısından daha önemsiz olmaktadır. Ancak örgü yağları (örme kumaşlar için), harman yağları ve preparasyon maddelerinin (pamuk, sentetik lifler ile karışım halinde bulunduğunda) uzaklaştırılmasının meydana getirdiği KOİ yüklerine ve bu maddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliklerine dikkat edilmelidir. Sentetik ester yağları gibi maddeler, suda kolaylıkla emülsifiye olabilmekte ve çözülebilmekte ve biyolojik olarak kolaylıkla parçalanabilmektedir. En önemli sorun, pamuk ya da poliamidin elastan ile karışımlarında bulunan silikon yağları gibi zor emülsifiye olan ve biyolojik olarak da az parçalanan maddelerin var olması durumunda ortaya çıkmaktadır.

2.1.4.2. Merserizasyon

Merserizasyon, atıksuya geçen ve nötralize edilmesi gereken büyük miktardaki kuvvetli alkaliden sorumludur. Nötralizasyon sonucu uygun bir sodyum tuzu oluşmaktadır. Bu bağlamda soğuk merserizasyon sıcak merserizasyona nazaran yüksek emisyon yüküne sebep olmaktadır. Kesintisiz çalışma şeklinde, gerekli sürenin sağlanabilmesi ve banyonun soğutulmasının mümkün olabilmesi açısından,

işlem sırasında banyonun bir kısmının sürekli olarak dışarı alınıp soğutulması gerekmektedir. Bu da, soğuk merserizasyonda daha yüksek hacimde banyonun gerekli olması anlamına gelmekte ve eğer sud kostik geri kazanılmıyorsa daha yüksek emisyonların oluşmasına sebep olmaktadır. Merserizasyon banyoları genellikle geri kazanılmakta ve tekrar kullanılabilmektedir. Bu mümkün olmadığında da, diğer ön terbiye işlemlerinde alkali olarak kullanılmaktadırlar (IPPC, 1996).

2.1.4.3. Hidrojen peroksit ile ağartma

Hidrojen peroksit ağartması sırasında meydana gelen parçalanma reaksiyonu sonucu, yalnızca su ve oksijen oluşmaktadır. Ancak çevresel açıdan, stabilizatörlerin kullanımı ile ilgili sorunlar dikkate alınmalıdır. Bu ürünler, EDTA ve DTPA gibi biyolojik olarak elimine edilebilirliği düşük olan ve atıksu arıtma sistemlerinden parçalanmadan geçebilen kompleks oluşturucular içerebilmektedir. Bunların metaller ile oldukça dayanıklı kompleksler oluşturma yetenekleri daha da önemlidir. Çünkü atıksu içerisinde bulunan ağır metalleri mobilize edebilmekte ve daha sonra karışımları su içerisinde serbest bırakabilmektedirler (IPPC, 1996).

İnorganik klor bileşikleri (örneğin boyamadan ve baskıdan gelen NaCl ve bitim işlemlerinden gelen $MgCl_2$) içeren atıksular, hidrojenperoksit ağartmasından gelen atıksularla karıştırıldıklarında, konsantrasyon, pH, süre ve sıcaklığa da bağlı olarak, bunların kloritlere/hipokloritlere okside olabildikleri bildirilmiştir (EURATEX, 2000). Bu nedenle, ağartma klor esaslı ağartma maddeleri kullanılmadan yapılsa bile, atıksuda AOX (adsorplanabilir organik bağlı halojenler) bulunabilmektedir. Ancak deneysel ölçümler, gerçekleşse bile bunun önemli bir rol oynamadığını göstermiştir (UBA,1994).

2.1.4.4. Sodyum hipoklorit ile ağartma

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

Uygulamalı Çevresel Araştırma Enstitüsü'ne (Stockholm Üniversitesi) göre, 1991-1992 yıllarında, sodyumhipoklorit ile ağartma yapan bir tekstil fabrikasına ait atık

çamurunda dioksinlere rastlanmıştır. Daha sonraki incelemeler, hipoklorit içerisinde pentaklorfenol bulunduğunu göstermiştir (Sweden, 2001).

2.1.4.5. Sodyumklorit ile ağartma

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

2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Yüzeyaktif Maddeler

YAM'ler temizleme veya çözme özelliklerine sahip olarak dizayn edilen kimyasalların bir çeşididir. YAM'ler, moleküllerinde en az bir hidrofob ve bir hidrofil grup içeren organik polar bileşiklerdir. Sentetik YAM'ler ekonomik olarak önemli kimyasal maddelerdir (Di Corcia, 1998; IPPC,1996).

YAM'ler, bir tekstil yardımcı maddesinin temel aktif maddesini oluşturabilecekleri gibi, yardımcı maddeler, boyarmaddeler, baskı patları ve kaplama pastalarının formülasyonlarında katkı maddeleri (örneğin, boyarmaddeler içindeki dispergatörler, preparasyon maddelerindeki emülgatörler, vs.) olarakta kullanılabilmektedirler (IPPC, 1996). Ayrıca polimerlerde, kişisel bakım ürünlerinde, pestisit oluşumlarında, ilaç endüstrisinde, madencilikte, yağ geri kazanımı ve kağıt endüstrisinde kullanılır. YAM'lerin dünya üretimi yıllık 7,2 milyon ton kadardır (Di Corcia, 1998).

Tekstil sanayiinde kullanılan YAM'ler; yıkama maddeleri, boya flottesi katkı maddeleri, yumuşatıcılar ve antistatik maddeler olmak üzere 4 başlık altında sınıflandırılabilmektedirler (IPPC, 1996)

2.2.1. Yüzeyaktif maddelerin sınıflandırılması

YAM'ler kimyasal yapılarına göre: noniyonik, anyonik, katyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılabilmektedirler. Lineer alkil benzen sülfonatlar (LAS), alkil etoksi

sülfatlar (AES), alkil sülfatlar (AS), alkil fenol etoksilatlar (APE), alkil etoksilatlar (AE) ve kuarterner amonyum bileşikler yaygın olarak kullanılan ticari YAM'lerdir (IPPC, 1996).

2.2.1.1. Noniyonik yüzeyaktif maddeler

Noniyonik YAM'ler, tekstil sanayiinde çeşitli amaçlar için (örneğin, yıkama/dispergir maddeler olarak, egalize maddeleri olarak, vs.) yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Genellikle kullanılan noniyonik YAM'lere bazı örnekler: yağ alkol etoksilatlar, yağ aminleri etoksilatlar, yağ asitleri etoksilatlar, trigliserit etoksilatlar, alkilfenol etoksilatlar ve etilenoksit/propilenoksit katılım ürünleridir.

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 YAM'lerdir ve sudaki çözünürlüklerinden dolayı bunların elimine edilmeleri de zor olmaktadır.

Alkilfenol etoksilatlar grubundaki en çok kullanılan ve bilinen YAM'ler olan nonilfenol etoksilatlar (NPE), ciddi çevresel sorunlar ortaya çıkarmaktadırlar. APEO, etoksi gruplarının adım adım uzaklaşması şeklinde parçalanmaktadır. Bu yolla sonuçta, lipofil karakterleri ve zor parçalanabilirlikleri nedeniyle biyolojik birikim gösteren alkilfenoller oluşmaktadır. Alkil fenoller (özellikle oktil- ve nonilfenoller) suda yüksek derecede toksik etki göstermekte olup (Comber ve diğ., 1993), bunların suda yaşayan canlıların endokrin sistemlerini bozarak üremelerini etkiledikleri bildirilmektedir (Jobling ve Sumpter, 1993; Purdom ve diğ., 1994; IPPC, 1996).

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

Birçok ülkede NPE kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. Ayrıca bu YAM'ler maddeler, Su Çerçeve Direktifi kapsamında öncelikli olarak düzenlenmeleri hedeflenen "Öncelikli Tehlikeli Maddeler" listesinde yer almaktadırlar (IPPC, 1996).

2.2.1.2. Anyonik yüzeyaktif maddeler

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

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

Anyonik YAM'ler birçok avantaja sahiptirler: bunlar iyi yağ emülgatörleri ve boya dispergatörleridir ve mükemmel ıslatıcılar olmalarının yanı sıra, pahalı da değildirler. Buna karşılık, yüksek seviyede köpük oluşturmaktadırlar ve sülfat esaslı YAM'ler kalsiyum ve mağnezyuma karşı hassas olabilmektedirler (EPA, 1995).

2.2.1.3. Katyonik yüzeyaktif maddeler

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

2.2.1.4. Amfoterik yüzeyaktif maddeler

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

Kuarter amonyum bileşiği türevleri çok nadir olarak kullanılırlarken, diğer düşük toksisite tiplerinin kullanımı artmaktadır. Bunlara örnek olarak: betain türevleri, imidazolinler ve modifiye yağ aminoetilatlar (bunlar, poliester liflerininin indirgen

yıkanmasında oligomerlerin uzaklaştırılması için, çok yüksek emülsifiye ve çözme kapasitesine sahiptirler) verilebilir (IPPC, 1996).

2.2. Yüzeyaktif Maddelerin Toksisiteleri ve Biyolojik Arıtılabilirlikleri

2.2.1. Yüzeyaktif maddelerin toksisiteleri

Endokrin bozucu maddeler östrojen androjen ve tiroid sistem gibi hormonal yapıları etkileyen veya değiştiren maddelerdir. Biyolojik arıtım sırasında APE'ların arıtımı metabolitlerde önceki ana bileşikten biyolojik olarak daha aktif ve kararlı bileşikler oluşabilir. Bu metabolitlerin bazıları nonil fenol (NP), oktil fenol (OP), nonil fenol mono etoksilat (NP1EO), ve nonil fenol di etoksilatlardır (NP2EO).

Yapılan çalışmalar YAM sınıflarının toksisiteleri arasında farklılık olduğunu göstermiştir. Lewis (1990) farklı YAM'lerin aynı test organizması (alg) üzerindeki toksisitelerinin 4 kat buyuk oranda değiştiğini gözlemlemiştir.

Katyonik YAM'ler, tüm YAM sınıfları içerisinde, büyük farkla en yüksek toksisiteye sahip olanlardır (UBA, 2001). Test organizmasına türüne göre toksik etki değişmekte olup, EC_{50} değerleri: anyonik YAM'ler için 0.0025–300 mg/L, noniyonik YAM'ler 0.3–200 mg/L, olarak çok geniş aralıklarda verilmiştir (Liwarska-Bizukojc ve diğ., 2005).

YAM için tatlı su organizmaları ile yapılan toksisite deneylerinde (EC_{50}-48 saatlik); katyonik>anyonik>non-iyonik, şeklinde toksisite etkisi bulunmuştur (Singh ve diğ., 2002)

Yeşil alg Dunaliella sp üzerinde yapılan toksisite deneylerinde EC_{50}-24 saatlik; C12LAS için 3.5 mg/L, alkil trimetilamonyum klorit (TMAC) için 0.79 mg/L, dialkil dimetil amonyum klorit için 18 mg/L ve alkil benzil dimetil amonyum klorid (BDMAC) için 1.3 mg/L olarak bulunmuştur (Utsunomiya ve diğ., 1977).

2.2.2. Yüzeyaktif maddelerin biyolojik arıtılabilirlikleri

Organik maddeler mikroorganizmalar tarafından enerji üretimi ve yeni hücrelerin üretimi için ayrıştırılır. Organik maddenin yokluğunda hücre hayatta kalabilmek için gerekli enerji için, içsel solunum yapar. Bir çok biyolojik arıtma sisteminde bu 3 aktivite kendiliğinde ortaya çıkar ve aşağıdaki sırayla gösterilir:

- Oksidasyon (disimilasyon):

Organik madde + Electron Alıcı→ CO_2 + H_2O + Yan Ürünler + Enerji + Hücreler

- Sentez (asimilasyon):

Organik madde + Elektron Alıcı + Bakteri + Enerji → Yeni Hücreler

- Tam yol:

Organik madde + Elektron Alıcı + Bakteri → CO_2 + $2H_2O$ + Hücreler + Yan Ürünler

YAM'lerin atıksudan arıtımı, biyolojik arıtım sırasında hızlı ayrışma ve katılar üzerinde tutunmadan etkilenir. Yapılan çalışmalar atıksu arıtımı sırasında su fazından %90–95 oranında giderildiklerini göstermiştir (Bennie 1999, Giolando ve diğ., 1995).

Giger ve diğ. (1989) ise LAS giderimin birincil arıtma sırasında %25 olarak gözlemlemiştir Bir diğer ifadeye göre LAS'lar anaerobik koşullar altında çok yavaş veya hiç ayrışmaz (Jensen, 1999).

AE'ların biyolojik ayrışabilirliği göreceli olarak alkil C zincirinden ve EO sayısından etkilenmez ancak hidrofobik zincirin moleküler yapısından etkilenir (Dorn ve diğ., 1993). Lineer AE aerobik koşullar altında kolaylıkla ayrışır. Ancak Lineer AE ile farklı alkil zinciri uzunluğundakilerin tam ayrışması için gerekli zaman arasında çok küçük farklılıklar görülmektedir.

EO zinciri uzunluğu AE'ların hidrofobitisini belirler ve bundan dolayı biyolojik olarak varlığı nedeni ile biyolojik ayrışabilirliği etkiler. Daha uzun EO zincirleri, molekülün hücre duvarından geçişini önleyen moleküler boyutun ve hidrofilitesinin artmasından dolayı AE'ların biyolojik olarak bulunmasının azaltır. (Balson and Felix 1995). 20'den fazla EO birimi içeren AE için biyolojik ayrışmada azalma görülmüştür (Scharer ve diğ., 1979; Holt ve diğ., 1992).

LAS'ların yarı ömrü nehir sularında 3 günden az bir sürede ve % 99 oranında biyolojik olarak ayrışabilir (Larson ve Paynei, 1981; Perales ve diğ., 1999).

Kuarterner amonyum bileşiklerinde (QAC) OECD test metoduna göre ilk % 50'lik ayrışma 3-8 gün arasında gerçekleşmesine rağmen (Garcia ve diğ., 2001) anaerobik koşullarda QAC, çok düşük oranda ayrışır veya hiç ayrışmaz (Garcia ve diğ., 1999, 2000).

Çamurda anaerobik koşullarda mono-alkil kuarterner amonyum bazlı bileşikler için, ilk biyolojik ayrışma 19-38 gün arasındadır. Artan zincir uzunluğuna bağlı olarak ayrışma azalır.

Tablo 2.3.'te bazı YAM'lerin biyolojik ayrışabilirlikleri özetlenmiştir.

Tablo 2.3: Deterjan/ıslatıcı olarak kullanılan tipik bileşikler (EURATEX,2000)

Sınıf	**Piyasada mevcut ürünlere örnekler**	**Biyolojik olarak Parçalanabilirlik (OECD)**
Noniyonik	Alkol ve yağ alkolleri etoksilatlar	> % 90
	Alkilfenol etoksilatlar (APE veya APEO'lar)	~%60
	Yağ aminleri etoksilatlar	% 60 - 80
Anyonik	Alkilsülfonatlar	> %98
	Alkilarilsülfonatlar	>%98
	Alkilsülfatlar	>%98
	Dialkilsülfosüksinatlar	> % 98
	Alkilkarboksilatlar	>%98
	Sülfatlanmış alkanolamidler	saptanmadı

2.3. Tekstil Endüstrisinde Alternatif, Ekolojik Yüzeyaktif Maddelerin Kullanımı

Diğer endüstrilerde olduğu gibi tekstil endüstrisinde de daha çevre ile bütünleşmiş, ekolojik ürünlerin ve üretim teknolojilerin kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Düzenli olarak yapılan emisyon kontrolleri, deşarj standartlarına getirilen yenilikler ve kısıtlamalar, yenilenen deşarj parametreleri, daha "çevre dostu" ürünlerin ve teknolojilerin geliştirilmesinin zorunluluk haline getirilmesi gibi gelişmeler, tekstil endüstrisinde kirlenme kontrolüne daha fazla önem verilmesini sağlamıştır. Tüm

bunlara rağmen tekstil endüstrisi atıksularının etkin arıtımı, gerek yüksek su tüketimi, gerekse değişken ve kompleks yapısı itibari ile önemini ve güncelliğini korumaktadır. Bu sebeple tekstil endüstrisinde alternatif kimyasal üretim yollarını ve daha önemli olarak daha güvenli kimyasalların dizaynını esas alan kaynakta kirlilik önleme, yeni kimyasalların gelişim kademesinde uygulanmaya başlamıştır. Buna esas olarak geçmişte kullanılan ve/veya halen kullanılan kimyasallar üzerinde yoğunlaşılmış ve bunların çevre için daha az zararlı olan türlerinin bulunmasına ve uygulamada kullanılmasına gidilmiştir (Rieger ve diğ., 2002).

YAM'lerin biyolojik ayrışabilirlikleri; molekülün fiziksel boyutu ve dallanma derecesine bağlı olarak; ilk ayrışma (yapı değişir ve yüzeyaktif özellik kaybolur) ve son (tamamen) ayrışma (YAM'nin CO_2, CH_4, mineral tuzlar ve biyokütleye dönüşmesi) şeklinde olabilir (Surfactant Guide and Formulary, 1997).

Birçok YAM, biyolojik olarak düşük parçalanabilirlikleri, toksisiteleri ve endokrin bozucu olarak davranma potansiyelleri nedeniyle çevresel endişelere neden olmaktadırlar. Bu kaygılar, deterjanlarda ve diğer birçok yardımcı madde (örneğin, dispergatörler, emülgatörler, harmanyağları, vs.) formülasyonlarında sıkça yeralan alkilfenoletoksilatlar (APEO) ve özellikle de nonilfenoletoksilatlar (NPE) üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Alkil fenoletoksilatların kendilerinin endokrin bozucu olduklarına ve erkek balıkların dişileşmesine neden olduklarına inanılmaktadır. Daha önemlisi ise, endokrin bozucu olarak ana bileşiklerden daha çok etkili olduklarına inanılan metabolitler oluşturmalarıdır. Bunların en etkilileri oktil- ve nonilfenollerir. Nonilfenol, OSPAR ve AB (Avrupa Birliği) Su Çerçeve Direktifi kapsamında öncelikli tehlikeli madde olarak listelenmiştir ve bu da bu maddenin her türlü deşarjının sona erdirilmesi gerektiği anlamına gelmektedir.

Alkilfenoletoksilatlar, yardımcı madde formülasyonlarında bulunan asıl aktif madde olarak veya küçük yüzdelerde katkı maddesi olarak da bulunabilmektedirler. Her iki durumda da, yerine geçebilecek maddeler mevcuttur. Başlıca alternatifler alkolfenoletoksilatlardır (AE), ancak biyolojik olarak kolayca parçalanabilen başka yüzeyaktif maddelerde geliştirilmiştir.

Diğer problemli YAM'ler için de çoğu kez, atıksu arıtma tesislerinde biyolojik olarak kolayca parçalanabilen veya elimine edilebilen ve toksik metabolitler oluşturmayan yerine geçebilir maddeler bulunmaktadır.

Eğer bir madde, tanımlanmış biyolojik olarak parçalanma çalışmaları (OECD 301 A-F) sırasında, 28 günlük bir süreçte aşağıda belirtilen parçalanma düzeylerine ulaşıyor ise, bu tür maddeler biyolojik olarak kolayca parçalanabilir olarak değerlendirilmektedirler:

- Çözünmüş organik karbon esaslı testler (OECD 301 A, 301 E testleri vs.) için:≥ %70 ÇOK (çözülmüş organik karbon) azalması veya
- Oksijen tüketimi veya karbondioksit oluşumu esaslı testler (OECD 301 B) için: ≥ %60 (teorik maksimumun)

Eğer aşağıdaki parçalanma dereceleri elde edilirse, maddeler biyolojik olarak elimine edilebilir olarak değerlendirilebilmektedirler:

- OECD test 302 B, ÇOK-azalması 28 gün içinde ≥ 70 veya
- Maddenin arıtıldığı arıtma tesisinde adapte edilmiş bir "aşı" kullanıldığında, OECD test 302 B, ÇOK azalması 7 gün içinde ≥80.

İlave olarak AE'ler APEO'dan %20-25 daha pahalıdır ve bunların daha az etkili olmaları gerçeğide işlem maliyetlerinin APEO'ınkine nazaran daha da artmasına neden olabilmektedir. Bu şartlar altında bunların kullanımının optimizasyonu önem kazanmaktadır (IPPC, 1996).

2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Son 20 yılın üzerinde, çevresel kirlenmelerle ilişkili olarak ekolojik risklere ve insan sağlığına artan duyarlılıktan dolayı çevresel düzenlemelerde daha katı kurallar alınmıştır. Bu yüzden bu ihtiyaçları daha az bir maliyetle gerçekleştirmek için daha ileri arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir grubu İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) olarak tanımlanır. Bu prosesler genel olarak ortam sıcaklığı ve basıncında dahi kuvvetli ve bu nedenle az seçici, kısa elektrofilik karakterli bir oksidan (OP= 2.8 eV) olan hidroksil radikali ($^{\bullet}OH$) üretimi ve kullanımını gerektirir (Oppenlaender, 2003; EPA, 1998; Glaze, 1988). Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri Tablo 2.3.'de listelenmiştir.

Tablo 2.4: Bazı önemli oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri (Carey, 1992; Techcommentary, 1996; Zhou ve Smith 2002; Metcalf ve Eddy, 2003):

Oksidan	**H^+ referans elektroduna karşı standard oksidasyon potansiyeli (eV)**
H_2O_2	1.8
O_2	1.2
O_3	2.1
MnO_4^-	1.7
$Cr_2O_7^{2-}$	1.6
$^{\bullet}OH$	2.8 (3.2)*
$HO_2^{\bullet}$	1.9
Cl_2	1.4

*bazı kaynaklara göre 3.2 eV

$^{\bullet}OH$ radikali organik ve inorganik kirleticilerin pek çoğu ile mertebeleri 10^7-10^{11} M^{-1} s^{-1} arasında değişen hız sabitleri ile radikal rekombinasyonu, ayrılma, katılma ve elektron transferi tepkimelerine girer. Bunlara istisna olarak alkanlar, klorlu alkanlar, klorlu alkenler ve poliklorlanmış difeniller verilebilir. Tablo 2.4.'de bazı organik ve inorganik bileşiklerin $^{\bullet}OH$ radikali ile 2. dereceden (bimoleküler) hız sabitleri ($k_{\bullet OH,B}$) sunulmuştur.

Biyolojik olarak ayrışamayan, çoğunlukla toksik ve/veya inert kirleticilerin oksidasyonu için gerekli hidroksil radikali fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan yollarla üretilebilr Bu proseslerin en önemli özelliği endüstriyel bir atıksuyun toksisitesini azaltması ve biyolojik arıtılabilirliğini arttırmasıdır.

Tablo 2.5: Bazı organik ve inorganik bileşiklerin $^{\bullet}OH$ radikali ile 2. dereceden (bimoleküler) hız sabitleri ($k_{\bullet OH,B}$) (The UV/Oxidation Handbook, 1994):

Bileşik	$\mathbf{k_{\bullet OH,B}\ (M^{-1}\ s^{-1}) \cdot 10^{9}}$
Asetik asit	0.016
Benzen	7.8
Naftalen	5.0
Fenol	6.6
Metanol	0.97
Formik Asit	0.13
Trikoloretilen	4.2
Vinil klorür	12.0
Bikarbonat anyonu	0.0085
Karbonat anyonu	0.36

İleri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajları;

- Hızlı arıtım süresi (en fazla birkaç saat, genelde dakikalar mertebesinde)
- KOİ < 1000 mg/L konsantrasyonlarda çok etkili
- Bir çok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için etkili

Dezavantajları;

- Oksidanın seçici olmayışı
- pH, sıcaklık, reaksiyon süresi kontrolü gerekliliği (hepsi için değil)
- Yüksek işletme maliyeti (elektrik enerjisi tüketimi), olarak sayılabilir.

2.4.1. İleri oksidasyon proslerinin sınıflandırılması

İleri oksidasyon prosesleri, kimyasal ve fotokimyasal olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Parsons, 2004).



O_3/OH- (yüksek pH)

O_3/ H_2O_2

O_3/ Mn(II)

O_3/ Fe(II)

Fenton Prosesi (H_2O_2/Fe(II))

US/H_2O_2 ,US/O_3

Elektro-Fenton

Vakum ultraviyole (VUV) fotolizi ■

UV-C/Oksidasyon Prosesleri (O_3/UV-C, H_2O_2/UV-C) ■ ▲ ☻

Foto-Fenton Prosesleri (H_2O_2/Fe(II), H_2O_2/Fe(III)) ■ ☻

Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları TiO_2/UV-A) ■ ☻

■ → Laboratuar ölçekli

▲→ Pilot Ölçekli

☻ → Gerçek Ölçekli

2.4.2. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Fotokimyasal proseslerde oksidasyon için yararlanılan ışık türü Ultraviyole ışık (UV)'tır. UV elektromagnetik spektrumun doğal bir bileşenidir. UV ve yakın UV, görünür dalga boyundan düşük (λ = 100-390 nm aralığı) dalga boyu aralığındadır.

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

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

*1 Einstein = 1 mol foton = $6.22 \cdot 10^{23}$ foton

** (genel olarak) elektron orbital hareketleri

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

2.4.2.1. Vakum ultraviyole (VUV) fotolizi

Dalga boyu 190 nm'den düşük UV ışığı kullanarak suyun fotolizi ile $^{\bullet}OH$ ve $H^{\bullet}$ radikallerinin üretilmesi esasına dayanır.Sudaki kirleticinin bozunması $^{\bullet}OH$ ile oksidasyon veya $H^{\bullet}$ ile indirgenme reaksiyonlarını baz alır.

2.4.2.2. UV-C/Oksidasyon prosesleri (O_3/UV-C, H_2O_2/UV-C)

UV/oksidasyon prosesleri H_2O_2 ve/veya ozonun UV fotolizi vasıtasıyla $^{\bullet}OH$ üretimini gerektirir.

O_3/UV-C sisteminde, ozon kolaylıkla 254 nm'de (absorpsiyon katsayısı $\varepsilon_{254\ nm} = 3300\ M^{-1}\ cm^{-1}$) UV ışığı absorblar ve ara ürün olan H_2O_2 üretir ve bu sonra $^{\bullet}OH$'e bozunur (Gottschalk ve diğ., 2000).

$$O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O_2 \quad \textbf{(2.1)}$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2^{\bullet}OH \quad \textbf{(2.2)}$$

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2^{\bullet}OH + 3O_2 \quad \textbf{(2.3)}$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2^{\bullet}OH \quad \textbf{(2.4)}$$

Islak havada ozonun fotolizi ise;

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D) \quad \textbf{(2.5)}$$

$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2^{\bullet}OH$, şeklindedir**.** **(2.6)**

Genellikle düşük basınçlı civa lambaları bu dalga boyunda enerjilerinin % 80'ni üzerinde çalışırlar. Bu sebeple ozonun hidroksil radikali üretmek üzere fotolizi pahalı bir yol olarak görülmektedir. $^{\bullet}OH$ üretmek için H_2O_2'in fotokimyasal bölünmesi en basit metod olmasına rağmen H_2O_2'in 254 nm'deki düşük absorpsiyonu ($\varepsilon_{254nm} = 18.6\ M^{-1}\ cm^{-1}$) $^{\bullet}OH$ üretimini kısıtlar.

H_2O_2'in absorpsiyonu düşük dalga boyunda çalışan UV lambaları kullanılarak artırılabilir. Pratik olarak, ozonun fotolizi prosesinde UV lambaları için güç ihtiyacı, watt mertebesinde iken H_2O_2 fotolizi için kilowatt mertebesindedir.

H_2O_2/UV sistemleri ise H_2O_2'in UV ile doğrudan oksidasyonunu içerir.

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH \qquad \textbf{(2.7)}$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + HO_2 \qquad \textbf{(2.8)}$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

H_2O_2'in bu bozunma oluşma döngüsü arıtım sırasında gözlenen nerdeyse sabit H_2O_2 konsantrasyonunu açıklamak için kullanılmıştır (Benitez ve diğ., 1996). Aşırı H_2O_2 dozunun radikal bozunmasını engelleyebilme koşulu altında H_2O_2 bir radikal toplayıcı olarak davranacaktır. Öte yandan hidrokil radikali üretimini hızlandırmak için UV ışığı absarplayacak miktarda H_2O_2 gereklidir.

2.4.2.3. Foto-fenton prosesleri (H_2O_2/Fe(II), H_2O_2/Fe(III))

Fenton işlemi, katalizör olarak Fe(II) veya Fe(III) kullanılması ile asidik koşularda H_2O_2'in ${}^{\bullet}OH$ radikali oluşturan redoks reaksiyonuna dayanmaktadır (Walling, 1975). Fenton reaksiyonu, pH= 3'te H_2O_2 ve Fe^{+2} iyonları esasına dayanmaktadır. pH 3'te, ferri iyonunun ilk hidrolize şekli ($Fe(OH)^{++}$) su ile denge halindedir ve böylece H_2O_2'in parçalanması sonucu oluşan serbest ${}^{\bullet}OH$ radikalinin oluşum hızını kontrol etmektedir.

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow \text{Ferrik iyon (Fe (III))} + OH^- + {}^{\bullet}OH \qquad \textbf{(2.9)}$$

Burda hidroksil radikali ya aşağıdaki gibi Fe(II) ile Fe(III) oluşturmak üzere reaksiyona girebilir, yada atıksudaki organik kirletici ile reaksiyona girip oksidasyonu başlatabilir (EPA Handbook, 1998).

$$\bullet OH + Fe\ (II) \rightarrow Fe\ (III) + OH^- \qquad \textbf{(2.10)}$$

2.4.2.4. Yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları (örn. TiO_2/UV-A)

Bu proses UV ışığı absorpladığı zaman partikül yüzeyinde kolayca hidroksil radikali üretebilen bazı metal oksitlerini kullanır. TiO_2'in anataz kristal formu yaklaşık 400 nm dalga boyuna eş değer düşük band eşik enerjisine (3.2 eV) sahiptir. Bundan

dolayı en önemli heterojen fotokatalitik prosesleri TiO_2–UV ve TiO_2–H_2O_2–UV içerir. Esas reaksiyon mekanizmaları (Wang ve Hong, 1999).

$$Ti_2O_2 + h\nu \rightarrow h_{TiO2+} + e_{TiO2-} \quad \textbf{(2.11)}$$

$$h_{TiO2+} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH_{TiO2} + H^+ \quad \textbf{(2.12)}$$

$$e_{TiO2-} + O_2 \rightarrow O_{2,\,TiO2-} \quad \textbf{(2.13)}$$

$$TiO^{2-} + e_{TiO2-} \rightarrow O_2^{2-} \quad \textbf{(2.14)}$$

$$O_2^{2-} + H^+ \rightarrow HO_2 \quad \textbf{(2.15)}$$

2.4.3. Fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin uygulama alanları

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

2.4.4. Ticari ölçekli ileri oksidasyon prosesleri

Ticari ölçekli İOP'ler genel olarak su için; Calgon Perox-Pure ve Rayox UV/ H_2O_2sistemleri, Magnum CAV-OX UV/H_2O_2 sistemi, WEDECO UV/O_3 sistemleri, U.S. Filtre UV/O_3/H_2O_2 sistemi, Matrix UV/TiO_2 sistemi, PTI UV/O_3, Zentox UV/TiO_2 sistemi ve KSE Hava UV/ katalizörlü sistem olarak sınıflandırılabilir (EPA Handbook, 1998).

2.4.4.1. Calgon Perox-Pure ve Rayox UV/H_2O_2 sistemi

Bu sistemler suda mg/L veya daha az miktarda bulunan organik kirleticileri yok etmek için UV ışık ve H_2O_2 kullanır. Proses hava emisyonu üretmez ve daha çok işlenmeyi, kullanmayı veya ayrışmayı gerektiren bir atık üretmez. Esas olarak UV ışık için orta basınçlı civa lambaları kullanır ve sistemdeki esas oksidan, UV dalga boylarında H_2O_2'in doğrudan fotolizi ile oluşan$^{\bullet}$OH'dir (EPA Handbook, 1998).

2.4.4.2. Magnum CAV-OX UV/H_2O_2 sistemi

Bu sistem sudaki çözünmüş organik kirleticileri gidermek için Magnum tarafından geliştirilmiştir. Sistem hidrodinamik boşluk, UV ışık ve H_2O_2 kullanır. CAV-OX prosesinde sudaki organik kirleticiler, hidrodinamik boşlul, UV ışık ve H_2O_2 tarafından üretilen $^{\bullet}OH$ ve hidroperoksil radikalleri ile oksitlenir.

2.4.4.3. WEDECO UV/O_3 sistem

Ticari ölçekli WEDECO UV/O_3 sistem dizaynları uygulamaya bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin biyolojik olarak arıtılmış bir sızıntı suyundan KOİ ve adsorblanabilir organik halid (AOX) giderimi için dizayn edilmiş bir türü mevcuttur. Proses bir UV reaktör, O_3 üreticisi, O_3 adsorbsiyon tankı ve katalitik bir O_3 bozma biriminden oluşur.

2.4.4.4. US filtre UV/O_3/H_2O_2 sistem

US Filtre UV/O_3/H_2O_2 Sistemi, sudaki organik kirleticileri okside etmek için UV ışık, O_3 ve H_2O_2 kullanır. Prosesin eski adı Ultrax olarak bilinir. Sistemin ana bileşenleri, UV/oksidasyon reaktörü, O_3 üretici, H_2O_2 besleme tankı ve katalitik O_3 bozma birimidir. Tipik olarak işletilmesinde atıksu ilk olarak H_2O_2 ile temasta bulunur. Sonra uyhun hidrolik bekleme süresi elde etmek için seçilen hızda atık su UV ışık ve O_3 ile temasta bulunur. Reaktörde ozon atıksuya salıverildiğinde $^{\bullet}OH$ üretilir. O_3'dan $^{\bullet}OH$ oluşumu UV ışık ve H_2O_2 ile katalizlendirilir.

2.4.4.5 Matrix UV/TiO_2 sistemi

Bu sistem organik kirleticileri içeren sıvı atıkları arıtmak için dizayn edilmiştir. Matrix sistemi $^{\bullet}OH$ üretmek için UV-C ışık (254 nm), TiO_2'in anataz kristal formunu ve oksidanları kullanır. Tipik bir Matrix sistem, uygulamaya bağlı olarak uygun sayıda fotokatalitik reaktör hücrelerinden oluşur.

2.4.4.6. PTI UV/O_3 sistemi

PTI UV/O_3 sistemi kirli havadan Uçucu Organik Karbonları (VOC) gidermek için dizayn edilmiştir. Sistem konsantrasyon birimi (CU) ve fotolitik bozunma biriminden (PDU) oluşur. CU yüksek akımlı, düşük konsantrasyonlu VOC ile kirlenmiş gaz akımları için uygulanırken, PDU düşük akımlı yüksek oranda VOC ile kirlenmiş gaz akımları için uygulanır. Sırasıyla CU ve PDU teknolojilerini birleştirerek, PTI

değişen VOC ile kirlenmiş gaz akımlarının bir çeşidini arıtılabilen bir sistem yaratmıştır.PDU UV-C ışığını kullanır ve VOC'lar doğrudan fotoliz ve O_3'nun UV fotolizi ile oluşan $^{\bullet}OH$ ile dolaylı fotolizle giderilir.

2.4.4.7. Zentox UV/TiO_2 sistemi

Zentox UV/TiO_2 sistemi, havadan organik kirleticileri gidermek için yarı iletkene duyarlı bir proses kullanır. Ayrıca bunun yanında O_3 ve UV-C lambası (254 nm veya 350 nm dalga boylu) kullanır. 350 nm UV lambaları, 254 nm UV lambalar üzerinde polimerik bir kaplama oluşturan bazı hava akımları için iyi bir alternatif olarak düşünülmektedir.

2.4.4.8. KSE hava/UV/katalizör sistemi

Sistem adsorbsiyon ve kimyasal oksidasyon bir kombinasyonudur. VOC, klorlu ve klorsuz bileşikleri içeren kirlenmiş havayı arıtmak için UV ışık, katalizör ve O_2 kullanır. Tipik olarak sistemin uygulanması; VOC ile kirlenmiş hava akımı fotokatalitik reaktöre girer, VOC'lar katalitil adsorbent yüzeyinde tutulur. Adsorbant sürekli olrak UV ışık ile aydınlatılır ve yüzeydeki VOC'lar fotokatalitik oksidasyonla giderilir. Bu yüzden sistem aynı zamanda VOC'ları giderir ve sürekli olarak katalitik adsorbant üretir (EPA Handbook, 1998).

2.4.5. H_2O_2/UV-C prosesi

İOP'nden biri olan H_2O_2/UV-C prosesi $^{\bullet}OH$, $HO_2^{\bullet}$ gibi serbest radikallerin oluşumuna dayanır. Bu oluşum reaksiyonlarını başlama, ilerleme ve sonlanma zincir reaksiyonları olarak incelemek mümkündür. Temel H_2O_2 fotoliz reaksiyonları, bunların ürünlerinin reaksiyonları ve hız sabitleri aşağıdaki gibidir :

Başlama;

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2\,^{\bullet}OH \qquad \textbf{(2.16)}$$

Φ_{H2O2} = 0.5 (Kuantum verimi, kirletici tarafından absorblanan fotonların mol sayısı başına dönüştürülen /giderilen kirleticinin mol sayısı)

ε_i =19.6 M^{-1} cm^{-1}(254 nm'deki molar absorbsiyon katsayısı)

İlerleme;

$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \xrightarrow{k_2} HO_2^{\bullet} + H_2O$ $k_2 = 2.7 \cdot 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$

(2.17)

$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_3} {}^{\bullet}OH + H_2O + O_2$ $k_3 = 3.7\ M^{-1}\ s^{-1}$ **(2.18)**

Sonlanma;

${}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \xrightarrow{k_4} H_2O_2$ $k_4 = 1.1 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$

(2.19)

${}^{\bullet}O_2H + {}^{\bullet}O_2H \xrightarrow{k_5} H_2O_2 + O_2$ $k_5 = 1.2 \cdot 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$

(2.20)

${}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}O_2H \xrightarrow{k_6} H_2O + O_2$ $k_6 = 7.5 \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ **(2.21)**

İleri Oksidasyon;

Kirletici + ${}^{\bullet}OH \xrightarrow{k_7}$ Ürünler (CO_2+ H_2O+inorganik bileşikler) **(2.22)**

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

2.4.6. Fotoliz

Bir ileri oksidasyon prosesinde, organik bir bileşiğin oksidasyonu doğrudan veya dolaylı fotolizle gerçekleştirilir. Organik molekülün fotokimyasal dönüşüme uğraması; eletronik olarak aşırı yüklenmiş durumda bir molekül üretmek için ışık enerjisi bir molekül tarafından absorplanması ve aşırı yüklenmiş halin kimyasal değişimlerinin deaktivasyon prosesleri ile rekabet etmesiyle gerçekleşir (Calvert ve Pitts, 1966).

UV ışığın absorlanması ile ilgili durum Fotokimyanın 1. Yasası ile açıklanır.

Fotokimyanın 1. Yasası (Gratthus-Draper Kanunu):

Bir molekül tarafından absorblanan ışık, molekülde fotokimyasal değişiklikler yapmada etkin olabilir. Molekül, farklı moleküler geçişe karşılık gelen elektromanyetik spektrumun bazı bölgelerinde ışığı absorblar. [C] (M)

konsantrasyonundaki bir kimyasal türün direkt fotoliz oranı, Gratthus-Draper yasası ve Stark-Einstein yasasının bir kombinasyonu ile ifade edilir (Leifer, 1988).

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_o \Phi_C f_C (1-\exp(-A_t)) \quad \textbf{(2.23)}$$

Burada;

Φ_C : C maddesinin quantum verimi (kirletici tarafından absorblanan fotonların mol sayısı başına dönüştürülen /giderilen kirleticinin mol sayısı)

I_o : gelen ışık akısı (λ = 254 nm'de, birimi; Einstein L^{-1} s^{-1})

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

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

$$f_C = \frac{\varepsilon c\,[C]}{\Sigma\, \varepsilon i\,[Ci]} \quad \textbf{(2.24)}$$

$$A_t = 2.3\, L\, \Sigma\, \varepsilon i\,[Ci] \quad \textbf{(2.25)}$$

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

L : foto reaktördeki etkin mesafe (cm)

εi : molar absorbsiyon katsayısı (i'ninci türün,L M^{-1} cm^{-1})

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

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_o \Phi_C f_C \quad \textbf{(2.26)}$$

dt

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

$$\frac{-d[C]}{dt} = 2.3L\,\Phi_C\,I_o\,\varepsilon c\,[C] \qquad \textbf{(2.27)}$$

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

8. denklem : $-d[C]/dt = I_o\,\Phi_C\,(1-\exp(1-\alpha[C]))$ **(2.28)**

$\alpha = 2.3\,L\,\varepsilon c$

geçerlidir (Parsons, 2004).

2.4.7. H_2O_2/UV-C prosesinin oksidasyon mekanizması

Organik bileşiklerin H_2O_2/UV-C ile ileri oksidasyonu iki yolla gerçekleşir;

- Maddenin doğrudan fotolizi
- Maddenin H_2O_2'nin fotolizi ile oluşan $^{\bullet}OH$ ile reaksiyonu

Fotolizin yanısıra C bileşiği hidroksil radikali ile tepkimede bulunarak elimine edilebilir.

$$\frac{-d[C]}{dt} = I_o\,\Phi_C\,f_C\,(1-\exp(-A_t)) + k_{OH,C}\,[OH]\,[C] \qquad \textbf{(2.29)}$$

Φ_C : C maddesinin quantum verimi (kirletici tarafından absorblanan fotonların mol sayısı başına dönüştürülen /giderilen kirleticinin mol sayısı)

I_o : gelen ışık akısı (λ = 254 nm'de, birimi; Einstein $L^{-1}\,s^{-1}$)

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

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

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

Sadece dolaylı fotoliz esas alındığında varsayım olarak 1. Dereceden hız sabiti kullanılabilir, çünkü $^{\bullet}OH$'nın konsantrasyonunun reaksiyon aralığının üzerinde belli bır değerden sonra sabit olduğu varsayılabilir, bu nedenle reaksiyon hız sabiti 1. dereceye indirgenir ve doğrudan fotolizin etkisi ihmal edilir (Stumm ve Morgan, 1981);

$$-\ln C/Co = k' \cdot t \qquad \textbf{(2.30)}$$

k' : 1. dereceden hız sabiti, birimi ise s^{-1}'dir.

Ancak, aşırı H_2O_2 bir radikal inhibisyonuna sebep olduğundan eklenen hidrojen peroksitin olumlu etkisi sınırlıdır (Parsons, 2004).;

$$-\frac{d[C]}{dt} = I_o \Phi_C f_C (1-\exp(-A_t)) + k^{\bullet}_{OH,C} [^{\bullet}OH] \cdot [C] \qquad \textbf{(2.31)}$$

2.5. H_2O_2/UV-C Prosesine Etki Eden Faktörler

2.5.1. pH değerinin etkisi

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

$$^{\bullet}OH + HCO_3^- \longrightarrow H_2O + CO_3^{\bullet -} \quad k_{OH,HCO3} = 1.5 \cdot 10^7\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad \textbf{(2.32)}$$

$$^{\bullet}OH + CO_3^{2-} \longrightarrow HO^- + CO_3^{\bullet -} \quad k_{OH,HCO3} = 4.2 \cdot 10^8\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad \textbf{(2.33)}$$

Eğer pH çok yüksekse, bu radikal oluşumu olmadan H_2O_2'nin bozulmasına sebep olur. Genel olarak pH 'nın proses verimi üzerindeki etkisi arıtılan atıksuyun tipine göre değişiklik göstermektedir. Bazı araştırmacılar optimum pH'yı 3 bazıları 5 olarak gösterirken, bir kısım araştırmacılar ise 2.5-11.5 arasında verimi etkilemediğini bulmuşlardır (Poole, 2004).

Literatürde renk giderimi ile ilgili H_2O_2/UV-C prosesi ile yapılan çalışmalarda değişen reaksiyon pH'sının arıtım verimini önemli derecede etkilemediği görülmüştür. KOİ ve TOK giderimin verimlerindeki artış oldukça önemsiz oldugu gözlemlenmiştir. Ancak k_d'deki (1.derece renk giderim hız sabitinde) artma eğilimi önemli boyuttadır (Arslan-Alaton ve Balcıoğlu, 2001).

Bir diğer çalışmada ise H_2O_2/UV-C prosesinin uygun giderim için asidik koşullar gerektirdiği bulunmuştur. Bunun için atıksuya HCl ilavesi ile asidik bir özellik verilmiştir. Ancak bu çalışmada esas alınan kirletici parametrenin asidik koşullardaki bozunması oldukca düşük bulunmuştur. Asit ilavesi ile klorür, $^{\bullet}OH$ ile reaksiyon vererek inorganik radikal iyonları oluşturmuştur. Bu inorganik radikal anyonlar hidroksil radikallerine göre daha az reaktif olduklarından, bunlar kirleticinin bozulmasına katılmazlar. Bu sebeple, pH değerinin azalmasının bir sonucu olarak $^{\bullet}OH$ konsantrasyonundaki azalma, kirleticinin giderim hızının yavaşlaması ile sonuçlanır (Behnajady ve diğ., 2003).

2.5.2. Oksidan (H_2O_2) dozunun etkisi

Oksidan dozunun etkisi ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda artan oksidan dozunun belli bir konsantrasyona kadar iyi bir giderim sağladığı ancak belli bir konsantrasyondan sonra $^{\bullet}OH$ radikali ile reaksiyona girerek verimi düşürdüğü gözlemlenmiştir (Cisneros ve diğ., 2002; Aleboyeh ve diğ., 2002; Behnajady ve diğ. 2003; Shu ve diğ., 2004; Kurbus ve diğ. 2003).

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad k=1.2 - 4.5 \cdot 10^7\ M^{-1}s^{-1} \qquad \textbf{(2.34)}$$

$$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}OH + H_2O + O_2 \qquad k=3.7\ M^{-1}s^{-1} \qquad \textbf{(2.35)}$$

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad k=1.2 \cdot 10^7\ M^{-1}s^{-1} \qquad \textbf{(2.36)}$$

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad k=7.5 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1} \qquad \textbf{(2.37)}$$

$HO_2^{\bullet}$ burada zincirleme radikal oluşum reaksiyonlarını devam ettirir, ancak $^{\bullet}OH$'a göre daha düşük oksidan potansiyeline sahiptir. Bu yüzden arıtım performansını arttırmak için H_2O_2 konsantrasyonunun optimizasyonu çok önemlidir (Alaton ve diğ. 2001, Hwang ve diğ. 2003, Lee ve diğ., 2004).

2.5.3. Kirletici konsantrasyonun etkisi

Kirletici konsantrasyonunun giderim verimi üzerine etkisi farklı konsantrasyonlarda çalışılarak tahmin edilebilir. H_2O_2 konsantrasyonu aynı kaldığında kirleticinin konsantrasyonun artması ile foto-oksidasyon verimliliği azalır (Arslan-Alaton ve Balcıoğlu, 2001). Bu konuda yapılan deneysel çalışmalarda, H_2O_2 konsantrasyonun aynı kalmasına rağmen arttırılan kirletici konsantrasyonu ile oksidasyon verimliliği azalmıştır. Kirleticinin $\lambda<260$ nm'de molar absorpsiyon katsayısı yüksek olduğundan kirletici konsantrasyonundaki artış bir iç filtre etkisine neden olur (Behnajajady ve diğ., 2003). Ancak artan kirletici konsantrasyonu ile KOİ analizinde gerekli kimyasal oksidan miktarını da arttıracağından negatif etkiye sahiptir (Kurbus ve diğ., 2003a).

2.5.4. Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresi ile ilgili yapılan çalışmalarda süre absorbans, KOİ ve TOK değerlerini olumlu olarak etkilemektedir. Başka bir deyişle reaksiyon süresi arttıkça genellikle oksidasyon (ayrışma) oranı da artış göstermektedir. Ancak belli bir arıtım sonunda atıksuyun oksidasyonu tamamlanmış olduğundan yukarıda sözü edilen parametrelerin gideriminde bir artış gözlenmemektedir (Hwang ve diğ., 2003, Kurbus ve diğ., 2003).

2.6. H_2O_2/UV-C ile Yapılmış Arıtılabilirlik Çalışmaları

2.6.1. Boyar maddelerin ileri oksidasyonu

Galindo ve Kalt (1998) H_2O_2/UV prosesinin renk gidermede asidik (pH ≈ 3-4) koşullarda daha verimli olduğunu bulmuşlardır. Bilindiği üzere alkali pH'da hidrojen peroksit UV ışık altında hidroksil radikali üretmeden su ve O2'ye disosiye olur. Bu sebeple HO• konsantrasyonu beklenenden daha düşüktür. İlave olarak H_2O_2/UV prosesi yüksek pH'larda karbonatların radikal tutucu etkisine daha hassastır. Aynı araştırmacılar sıcaklığın renk gidermede önemli bir etkisi olmadığını bulmuşlardır (Galindo ve Kalt, 1998).

Diğer bir çalışmada ise tekstil boyalarının H_2O_2/UV ile giderimi; artan hidrojen peroksit dozu kritik bir değere ulaşana kadar artmıştır (Galindo ve Kalt, 1998; Arslan ve Balcıoğlu., 1999; Nilsun, 1999). Yüksek H_2O_2 konsantrasyonu bir radikal

tutucu olarak davranırken düşük H_2O_2 ise boya tarafından kullanılacak mıktarda $^{\bullet}OH$ üretmez ve bu da düşük oksidasyon oranına neden olur.

Arslan ve Balcıoğlu, (2001, 2002) tekstil atıksuyunda önemli oranda renk ve KOİ giderimi sağlamak üzere yeterli hidroksil radikali üretmek için bir ön ozonlama yapılmazsa H_2O_2/UV-C ile arıtımın verimli olmadığını bulmuşlardır.

Sonuçlar H_2O_2/UV ile boya giderimi için yeterli reaksiyon süresinin öznel olduğunu göstermiştir (Al-Kdası, 2005).

Perkowski ve Kos (2003) boyahane atıksuyunda % 99'dan fazla renk giderimini 2 saat sonra bulurken daha önceki araştırmalara göre reaktif ve azo boyalarının tam giderimi 30-90 dakika içinde gerçekleşmiştir (Georgiou ve diğ., 2002; Mariana ve diğ., 2002; Rosario ve diğ., 2002; Kurbus ve diğ., 2003b).

Ayrıca Shyh-Fang ve diğ. (1999) 10. dakikadaki renk giderimin 120. dakikadakinin %9'u olduğu durumlarda renk giderimi için daha uzun reaksyion sürelerinin avantajlı olduğunu bulmuşlardır.

Georgiou ve diğ. (2002) ve Rosario ve diğ.(2002) reaktif boyaların H_2O_2/UV prosesi ile 1-2 saat içinde TOK giderimini %80-82 bulmuştur. Arslan ve diğ., (2002) sentetik boya banyosu çıkışı için TOK giderimini 680 mg/L H_2O_2 kullanarak pH= 3 ve 7'de sırası ile %30.4 ve %13.9 bulmuştur. Galindo ve Kalt (1998) ilk kirletici konsantrasyonu ile UV/H_2O_2 prosesinin arıtımı arasında önemli bir ilişki olduğunu bildirmişlerdir. İlk boya konsantrasyonundaki artış iç optik yoğunlukta bir artışa sebep olur. Sonuç olarak çözelti daha geçirimsiz hale gelir ve hidroksil radikali üretimi azalır.

2.6.2. Diğer model kirleticilerin ileri oksidasyonu

Andreozzi ve diğ. (2003) parasetamolun ozon ve H_2O_2/UV sistemi ile oksidasyonunu araştırmışlar ve ozonlama ile %30 H_2O_2/UV ile % 40 mineralizasyon derecesi elde etmişlerdir.

Zhang ve diğ. (2003) kinolin (quinoline) sulu çözeltisinin H_2O_2/UV ile fotokimyasal oksidasyonuna 80 dakikada ulaşmışlardır ve reaksiyon 1. derece kinetik göstermiştir. Artan hidrojen peroksit konsantrasyonu ile arıtma verimi belli bir kritik değere kadar artttığı bulunmuştur. Ayrıca seçilen maddenin giderimi için uygun pH alkali koşullar olarak bulunmuştur.

Sulu fenolun UV/H_2O_2 sisteminde oksidatif bozunması mikrodalga ışık (2.5 GHz) önemli bir gelişmeye neden olur. Mikrodalga ışık TOK giderim verimini %50 veya üzerine kadar artırabilir olduğu ve ve daha kısa sürede oksidasyonu sağlamak üzere stokiyometrik oranın üzerinde H_2O_2 ilavesinin etkili olmadığını bulunmuştur (Han ve diğ., 2004).

İlaç endüstrisi ara ürünleri (5-metil-1,3,4-thiadiazol-2-metil tio(MMTD)-Me ve 5-metil 1,3,4-thiadiazole-2-thiol (MMTD)) için yapılan bir çalışmada ise UV ile hidrojen peroksitin ortamda bulunma ve bulunmama koşulları çalışılmış ve sadece UV ile arıtımın yeterli olmadığı gözlenmiş ve birkaç µgr/L ara ürün için 1mgr/L H_2O_2 dozlaması ile %99 giderim MMTD-Me ve MMTD için sırası ile 55 ve 2.7 dakikada gerçekleşmiştir (Lopez ve diğ., 2003).

Yüzeyakitif maddelerin oksidasyonu ile yapılan bir çalışmada ise % 50 LAS (Lineer alkil benzen sülfonat) giderimine 1 saatten kısa bir reaksiyon süresinde ulaşılmıştır. Ayrıca pH'nın önemli bir etkisi olmadığı ve H_2O_2 ise belli bir optimum değere kadar iyi bir arıtım performansı gösterdiği ve bu değerden sonra hidroksil radikalinin radikal tutucu olarak davranması sebebi ile sistem performansını etkilediği bulunmuştur (Sanz ve diğ., 2003).

2.6.3. Gerçek endüstriyel atıksuların ileri oksidasyonu

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

Daha önceki araştırmacılar 50 mM H_2O_2 konsantrasyonunda bile ham tekstil atıksuyu için önemli bir oksidasyona izin vermemiş ve KOİ giderimi ihmal edilebilir bulunmuş fakat biyolojik olarak arıtılmış numuneler için KOİ giderim verimlerinin önemli boyutta olduğu görülmüştür (Arslan ve Balcıoğlu, 2001; 2002).

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

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

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

2.6.4. H_2O_2/UV-C prosesinin toksisiteye etkileri

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

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

2.6.5. H_2O_2/UV-C prosesinin biyolojik arıtılabilirliğe etkileri

Stilbene esaslı floresan beyazlatıcı maddelerin iç filtre etkisi olması sebebiyle yapılan UV/H_2O_2 ön oksidasyonu sonunda biyolojik arıtılabilirlikte önemli bir gelişme elde edilememiştir (Hörsch ve diğ., 2003).

Alaton ve Balcıoğlu (2002) ise ozonlama ve H_2O_2/UV ile tekstil atıksuyunun ön arıtımının sonraki biyolojik arıtımı arttırdığını bulmuştur.

3. MATERYAL VE METODLAR

3.1. Yüzeyaktif Madde

Noniyonik YAM formulasyonu yerel bir boyahaneden temin edildi. YAM'nin ve diğer kimyasalların sulu çözeltileri distile su ile hazırlandı. Daha öncede bahsedildiği gibi seçilen noniyonik YAM tekstilde hazırlama aşamasında (elyaf yıkama) yaygın olarak kullanılan ticari formulasyon formundadır. YAM'nin asıl içeriği (kimyasal saflığı, moleküler ağırlığı, içerdiği katkı maddeleri) tam olarak bilinmemektedir ve nihai kullanıcı için gizlidir. Bu sebeple, çalışmada KOİ ve TOK gibi kollektif çevresel parametreler kullanılarak arıtım performansları değerlendirilmiştir. Seçilen YAM'nin malzeme güvenlik bilgi formundan derlenen ekotoksikolojik ve fizikokimyasal özellikler Tablo 3.1.'de verilmiştir. Tekstil hazırlama aşamasında uygulandığı konsantrasyon 0.5–1.5 gr/L çalışma pH'sı 9.5–11 arası verilmektedir.

H_2O_2/UV-C oksidasyon deneylerinde kullanılan H_2O_2 (ağırlıkça %35'lik) Riedel'den temin edilmiştir.

Çalışmada kulllanılan diğer tüm kimyasallar (KI, H_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, nişasta, vb.) Merck saflığındadır.

Deneylerde pH ve KOİ değerleri istenilen şekilde ayarlanmıştır. pH ayarı için H_2SO_4 veya NaOH (6N) kullanılmıştır. Başlangıç KOİ miktarını istenilen değere getirmek için ilk önce bir mg/L YAM – mg/L KOİ kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 3.2.).

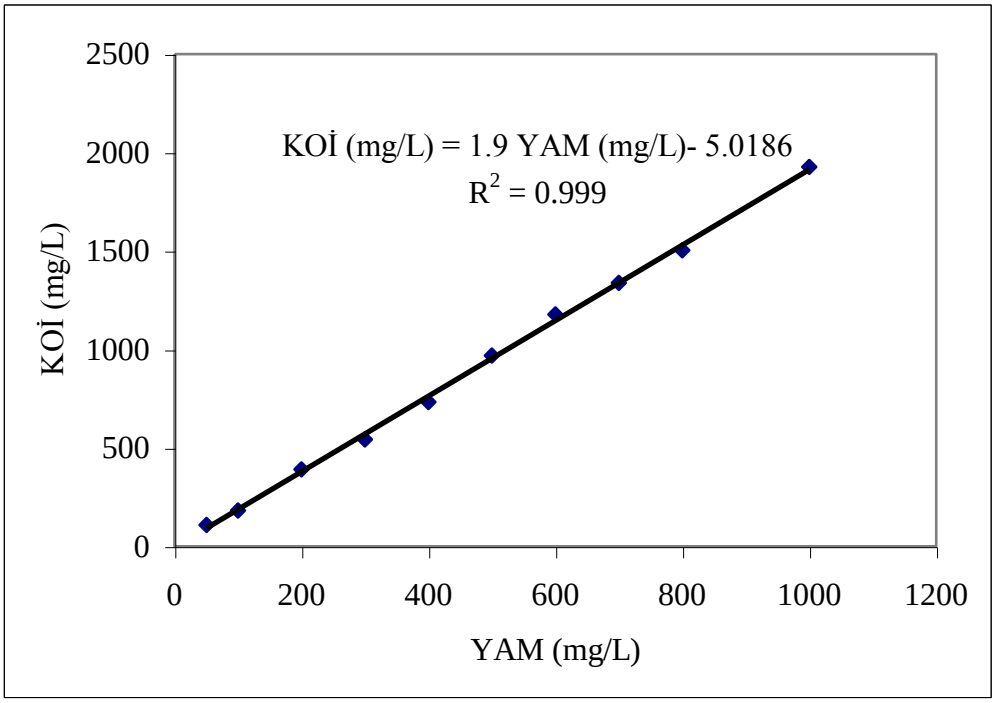
Tablo 3.1: Seçilen nonyonik YAM'nin 93/112EEC'ye uygun olarak hazırlanmış malzeme güvenlik bilgi formu verilerinden derlenen fizikokimyasal ve ekotoksikolojik özellikleri.

Görünüm	Renksiz, opak sıvı
Aktif içerik	Alkil polietilen glikol eter ($HO(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_nCH_3$)
Yoğunluk 20 ºC'da (g/cm^3)	1.10
pH	5.8 – 6.2
Buhar basıncı 20 ºC'de (mbar)	23
Çözünürlük	Yüksek oranda çözünür
Akut oral toksisite (LD_{50}*; mg/kg)	> 2000
Balık toksisitesi (LC_{50}**; mg/L)	10 – 100
Biyolojik ayrışabilirlik***	%90

* Farelerde %50 ölüme sebep olan doz.

** Çalışılan organizmada (balık) %50 ölüme sebep olan kirletici konsantrasyonu (mg/L).

*** OECD test metoduna göre biyolojik ayrışabilirlik.



Şekil 3.1: Seçilen nonyonik YAM için mg/L YAM – mg/L KOİ kalibrasyon eğrisi.

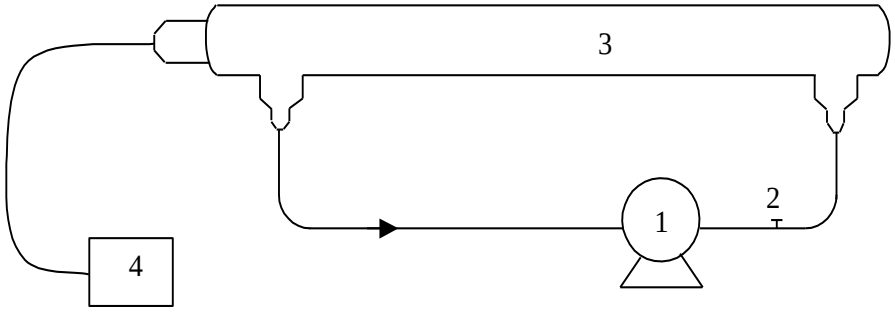
İlk kirletici konsantrasyonunun etkisi değerlendirilirken ise maddenin kullanım miktarına bağlı olarak oluşacak ilk KOİ değerleri ve bir optimizasyon çalışması olması koşulu göz önüne alınarak 230, 465, 710, 930, 1310 mg/L'ilk ilk KOİ değerleri seçilmiştir.

3.2. Fotoreaktör

Deneysel çalışma Şekil 3.1.'de gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiştir. 1920 mL kapasiteli silindirik, paslanmaz çelik fotoreaktörün (uzunluk= 95 cm; genişlik= 6 cm) merkezine, kuartz cam kılıfın içerisine 40 W gücündeki alçak basınç civa buharlı bir UV-C ışık kaynağı (%85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan sterilizasyon lambası) yerleştirilmiştir. Işık akısı ve etkin uzaklığı sırası ile hidrojen peroksit aktinometrisine göre $I_0=1.6025\cdot10^{-5}$ Einstein/L·s ve d=5.21 cm olarak tayin edilmiştir (Nicole ve diğ., 1990). I_0 ve d değerlerinin hesaplanması ile ilgili detaylı bilgi 4.1. bölümünde verilmiştir. Kesikli olarak çalıştırılan sistemde tam karışım debisi 80 cm^3/dk'ya ayarlı (hidrolik bekleme süresi yaklaşık 24 dak.) Meterpump Systems marka Aripa model bir peristaltik pompa yardımıyla sağlanmıştır.



Şekil 3.2: Fotokimyasal reaktör düzeneği.



Şekil 3.3: Çalışmada kullanılan fotoreaktör düzeneğinin şematik şekli (1. Peristaltik sirkülasyon ve besleme; 2. Numune alma musluğu; 3. UV-C reaktörü; 4. UV-C ışık üreticisi (starter)).

3.3. Analitik Yöntemler

Fotokimyasal arıtma deneyleri boyunca, belirlenen zaman aralıklarında 120 dak. süresince alınan numunelerde pH, H_2O_2 ve KOİ değerlerindeki değişimler takip edilmiştir. Geriye kalan (reaksiyona girmeden) H_2O_2 molibdat ile katalizlenen iyodometrik yönteme göre (Korman ve diğ., 1988), KOİ ise kapalı reflaks titrimetrik metoda göre tayin edilmiştir (Standard Methods, 1998). Ancak kullanılmadan kalan H_2O_2'in gerek KOİ, $BOİ_5$ analizlerinde, gerekse spektrofotometrik ölçümlerde pozitif girişim yapması nedeniyle Micrococcus Lysodeikticus'dan elde edilen ve

aktivitesi 174380 AU/mL (pH=7'de 20^{o}C'de 1 AU 1 μmol H_2O_2 bozar) olan Fluka marka katalaz enzim yardımıyla bozundurulmuştur.

TOK ölçümleri Tekmar–Dohrmann marka, Apollo 9000 model olan TOK/TK cihazı ile ölçülmüştür. Cihazda ölçüm, numunenin asidik ortamda (derişik fosfat asidi ile) havalandırılıp, daha sonra Pt katalizör ile 800CºC'de yakılıp oluşan CO_2'in IR detektörü ile tayin edilmesine dayanmaktadır.

KOİ ve TOK ölçümlerine ilave olarak YAM'nin karakteristik absorbansı olan 225 nm'de ayrıca H_2O_2'in önemli derecede ışık absorpladığı ve ışık kaynağının maksimum emisyon dalga boyu olan 254 nm'deki değişimlerde "Gerçek Koşullarda" gerçekleştirilen fotokimyasal ön arıtma deneylerinde Perkin Elmer Lambda 25 model UV- görünür ışık spektrofotometre ile takip edilmiştir.

$BOİ_5$ içeriği ham ve ön arıtılmış örnekler için alkali azür iyodür Winkler Yöntemi ile tayin edilmiştir (Standard Methods, 1998). Bu amaçla evsel atıksuya alışmış ve YAM'ye alışmış çamurlar aşı olarak kullanılmıştır. Ham ve ön arıtılmış numunelerin son biyolojik ayrışabilirlikleri hakkında aşağı yukarı bir fikir sahibi olmak üzere $BOİ_5$/KOİ oranları kurulmuştur.

Biyolojik reaktörlerin izlenmesi amacıyla çözünmüş KOİ, UAKM (Uçucu Askıda Katı Madde) ve AKM (Askıda Katı Madde) Standart Methodlara (Standart Methods, 1998) göre tayin edilmiştir. pH ise Orion marka 850 model pH metre ile ölçülmüştür.

3.4. Deneysel Prosedür

3.4.1. Fotokimyasal arıtma çalışmaları

3.4.1.1. H_2O_2/UV-C proses optimizasyon deneyleri

Seçilen yüzeyaktif maddenin arıtılabilirlik deneylerinde KOİ ölçümlerinin kolay takip edilebilmesi amacıyla başlangıç KOİ 500 mg/L olarak seçilmiştir Daha sonra KOİ değerine göre stokiyometrik eşdeğeri olan 30 mM (1020 mg/L) H_2O_2 ilave edilmiştir. Bunu takiben örnek ve H_2O_2 karışımı değişen pH'larda (5-12 arası) maksimum 120 dakikalık süreyle fotokimyasal oksidasyona tabi tutulmuştur. Çalışma arıtılabilirlik çalışması olduğundan, proseste pH'nın etkinliğini değerlendirmek amacıyla mümkün olduğunca geniş pH aralığı seçilmiştir. Uygulamada yüzeyaktif maddenin kullanım pH'sı 9.5-11 olarak verilmiştir. Ayrıca

H_2O_2/UV-C prosesleriyle yapılan bir çok çalışma için de optimum pH=7 olarak bulunmuştur. Optimum pH sonrası H_2O_2 dozunun KOİ giderim verimi üzerindeki etkisini belirlemeye gidilmiştir. Buna mukabil yine oldukça geniş bir aralıktaki H_2O_2 dozları (0-75 mM) esas alınmıştır. Bu aralık hem artan H_2O_2 dozunun etkisini değerlendirmek hem de düşük dozların KOİ giderim verimi üzerindeki etkisini değerlendirebilmek amacı ile seçilmiştir. Sadece UV-C etkisini görmek için H_2O_2'in hiç eklenmediği bir deney de yapılmıştır. İlk H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerindeki etkisinin çalışılmasından sonra YAM'nin konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu amaçla maddenin uygulamadaki miktarları da göz önüne alınarak 250-1500 mg/L ilk KOİ verecek şekilde YAM seçilerek KOİ giderimi ve H_2O_2 tüketimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

3.4.1.2. "Gerçek tekstil hazırlama koşullarında" H_2O_2/UV-C ön arıtma deneyleri

Fotokimyasal arıtımın seçilen nonyonik YAM için bir ön arıtım amaçlı kullanılmasında, fotokimyasal proses optimizasyon deneyleri sonuçlarından ve YAM'nin uygulanma koşullarından yararlanılarak uygun deneysel koşullar belirlenmiş ve biyolojik reaktörler için gerekli besleme çözeltileri seçilen oksidasyona koşullarına göre hazırlanmıştır.

3.4.2. Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri

Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri iki adet 2 litre kapasiteli, kesikli doldur-boşalt reaktörde 20 ^oC sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Aşı çamuru glikoza alışkın bir reaktörden elde edilmiştir. Biyolojik reaktörler günlük olarak ham veya fotokimyasal ön arıtılmış YAM ve glikoz çözeltisi ile (%50 oranda) 1000 mg/L KOİ verecek şekilde beslenmiştir. Fotokimyasal ön arıtım numuneleri, 1000 mg KOİ/L konsantrasyonuna sahip ham YAM; pH 9.0, başlangıç hidrojen peroksit değeri 30 mM ve 120 dakikalık oksidasyon süresi baz alınarak hazırlanmıştır. Her iki reaktörün hidrolik bekleme süreleri 23 saat ve çamur yaşları 15 gün olarak ayarlanmıştır. Biyolojik reaktörler için pH tamponlama, gerekli tüm makro ve mikro besi maddelerini ihtiva eden "Çözelti A" ve "Çözelti B" Tablo 3.2.'de gösterilmiştir.

Biyolojik reaktörlere, besi maddelerinin kısıtlayıcı etkileri ve olası pH değişimlerini elimine edecek oranda uygun miktarda (1000 mg/L ilk KOİ için) Çözelti A, Çözelti

B ve $NaHCO_3$ ilavesi yapılmıştır. Biyolojik reaktörlerin izlenmesi amacıyla çözünmüş KOİ, pH, UAKM ve AKM parametreleri ölçülmüştür.

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

Çözelti A		**Çözelti B**	
Bileşik	**(g/L)**	**Bileşik**	**(g/L)**
K_2HPO_4	320	$MgSO_4.7H_2O$	15
$KHPO_4$	160	$FeSO_4.7H_2O$	0.5
NH_4Cl	120	$ZnSO_4.7H_2O$	0.5
		$MnSO_4.3H_2O$	0.5
		$CaCl_2$	2.0

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

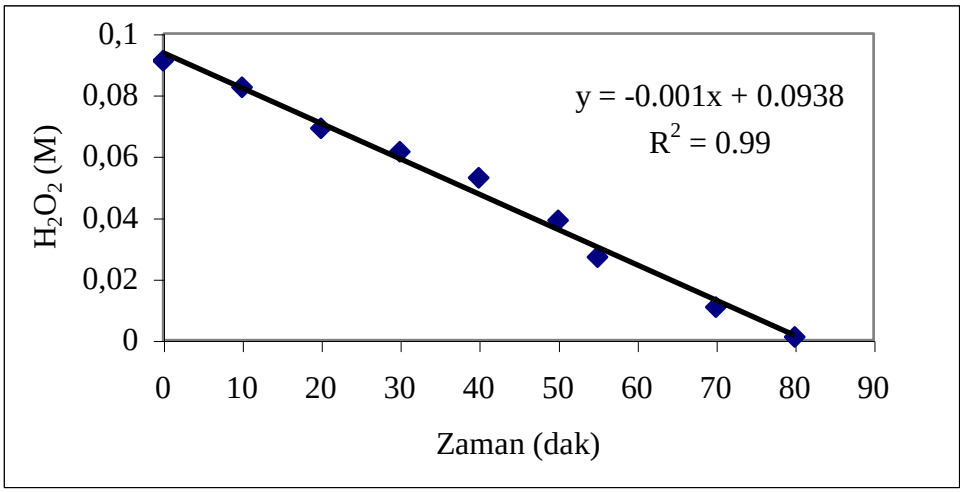
4.1. Işık Akısı ve Etkin Işık Yolunun H_2O_2 Aktinometrisi ile Bulunması

Fotokimyasal reaktör için aktinometri deneyleri Nicole ve diğ. (1990) tarafından tanımlanan prosedüre göre gerçekleştirilmişir. Bu metod özellikle 254 nm dalga boyunda ışık yayan düşük basınçlı UV-C lambaları için ilk ışık akısı ve etkin ışık yolunun bulunması için geliştirilmiştir. Bu metodun esası H_2O_2/UV reaksiyonu sırasında düşük (0.1 mM) ve yüksek (100 mM) başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda H_2O_2 tüketiminin ölçülmesine dayanmaktadır. Reaksiyon sonunda kalan hidrojen peroksit amonyum molibdat katalizörlü iyodometrik yönteme (Korrman, 1988) göre aşağıdaki eşitlik uyarınca tayin edilmiştir.

$$C_{H2O2}\,(mg/L) = \frac{Normalite_{NaS2O3} \cdot Vsarfiyat \cdot 17000}{V\ numune} \qquad \textbf{(4.1)}$$

4.1.1. Yüksek H_2O_2 (100 mM) konsantrasyonu için yapılan hesaplar

100 mM H_2O_2'in UV-C ile fotokimyasal oksidasyonu sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1: 100 mM H_2O_2 için UV-C fotolizi (0. dereceden hız sabiti)

k=0.001 M/dak= $1.66667E^{-5}$ M/s

Eğer H_2O_2 konsantrasyonu >> çok büyükse UV-C fotolitik bozunma oranını tanımlayan denklem aşağıdaki şekilde basitleştirebilir:

$$d[H_2O_2]/dt = I_o \cdot \Phi \cdot H_2O_2 \quad \textbf{(4.2)}$$

Φ_{254} =1.04 mol H_2O_2/mol foton (= 254 nm'de H_2O_2 fotolizi için kuantum verimi)

Io= ($1.66667E^{-5}$ M/s)/ (1.04 mol H_2O_2/mol foton) = $1.60256E^{-5}$ mol foton/L.s

= $\underline{1.60256E^{-5}\ \text{Einstein/L.s}}$

254 nm'de bir mol fotonun enerjisi:

$$E_{foton} = h \cdot c/\lambda = (6.63\ 10^{-34} Js \cdot 3 \cdot 10^{8}\ m/s)/\ 254 \cdot 10^{-9}\ m) = 7.83071\ E^{-19}\ J \quad \textbf{(4.3)}$$

Bir mol fotonun enerjisi;

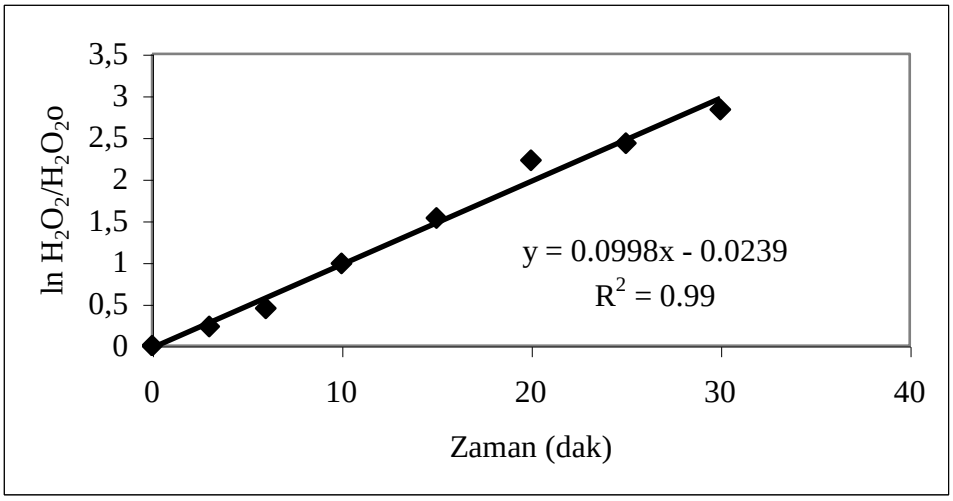
$E_{molfoton}$= $7.83071\ E^{-19}$ J/foton$\cdot$ $6.022\cdot 10^{23}$ foton/mol foton

= 471565.2756 J/mol foton = 471565.2756 J/Einstein

Sonuç olarak I_o= $1.60256E^{-5}$ Einstein/L.s$\cdot$ 471565.2756 J/Einstein= $\underline{7{,}571\ W/L}$

4.1.2. Düşük H_2O_2 konsantrasyonu için yapılan hesaplar

0.1 mM başlangıç H_2O_2 için fotolitik bozunma sonuçları şekildeki gibi gerçekleşmiştir.



Şekil 4.2: 0.1 mM H_2O_2'in UV-C fotolizi (1. dereceden hız sabiti)

H_2O_2/UV-C fotolizi sırasında düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında H_2O_2 1.dereceden kinetik ile bozunur.

k_{H2O2}= - d ln[H_2O_2]/dt = Φ_{254} • I_o• ε_{H2O2}•d **(4.4)**

d : etkin ışık yolu

ε_{H2O2}= H_2O_2'in molar ekstinsiyon katsayısı(λ =254 nm'de)

$$d\ (cm) = \frac{k_{H2O2}}{\Phi_{254} \cdot I_o \cdot \varepsilon_{H2O2}} \quad \textbf{(4.5)}$$

k= 0.0998 1/dak= 0.00166 1/sn

$$d\ (cm) = \frac{0.00166\ 1/sn}{1.04\ mol\ H_2O_2/molfoton * 1.60256\ E^{-5}\ 19.6\ L/(molH_2O_2cm)}$$

d= 5.21 cm.

4.2. Ham YAM için Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

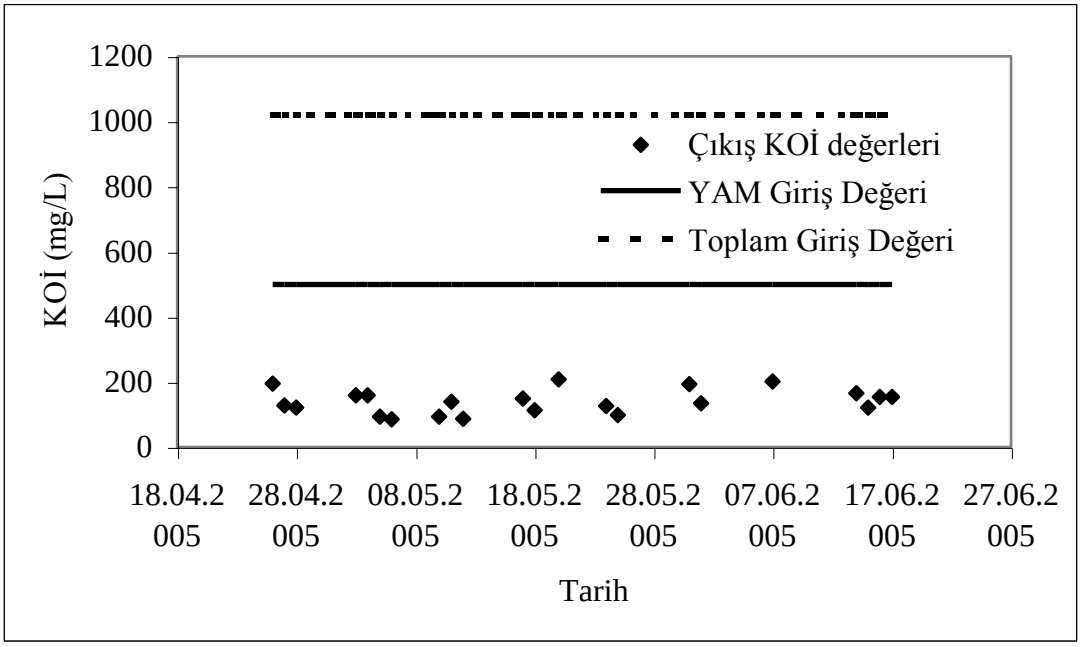
Çalışmanın bu aşamasında atıksuyun evsel atıksu ile yarı yarıya karıştığı varsayılarak, %50 oranda, yaklaşık 1020 mg/L (500 mg/L Glikoz ve 520 mg/L YAM) konsantrasyonlarında ilk KOİ içeren YAM ve glikoz karışımı atıksu ile beslenen biyolojik reaktörün kararlı hal sonuçları Tablo 4.1.'de, çıkış çözünmüş KOİ değişimi ise Şekil 4.1.'de verilmektedir. 0.43 g/g.gün yüklemede çalıştırılan sistemde %87 giderim verimi ile giriş 1020 mg/L KOİ değeri (YAM+Glikoz) 135 mg/L'ye inmiştir. UAKM ise yaklaşık 2365 mg/L olarak bulunmuştur. Sadece YAM için ise arıtım %74 mertebesindedir.

YAM madde ile gerçekleştirilen çevrim içi zamana karşı izleme deneyleri sonuçları Şekil 4.4.'de verilmektedir. Seçilen maddelere göre biyolojik olarak ayrışan kısım olarak ayrışan kısım, kolay ve yavaş ayrışan kısımdan meydana gelmektedir. Bu özellik artıksuyun türüne bağlı olmakla birlikte, önemli oran yavaş ayrışan maddeye

Tablo 4.1: Ham (arıtılmamış) YAM'nin kararlı hal biyolojik arıtma sonuçları

	F/M KOİ/UAKM (g/g.gün)	**UAKM (mg/L)**	**$KOİ_{giriş}$ (mg/L)**	**$KOİ_{çıkış}$ (mg/L)**	**YAM için KOİ Giderim (%)**
Ortalama	0.43	2365	1020	135	74
Std. Sapma	-	200	-	30	

Şekil 4.3.'ten görüldüğü üzere biyolojik reaktör cıkış çözünmüş KOİ yükleri yaklaşık 135±30 mg/L aralığındadır.

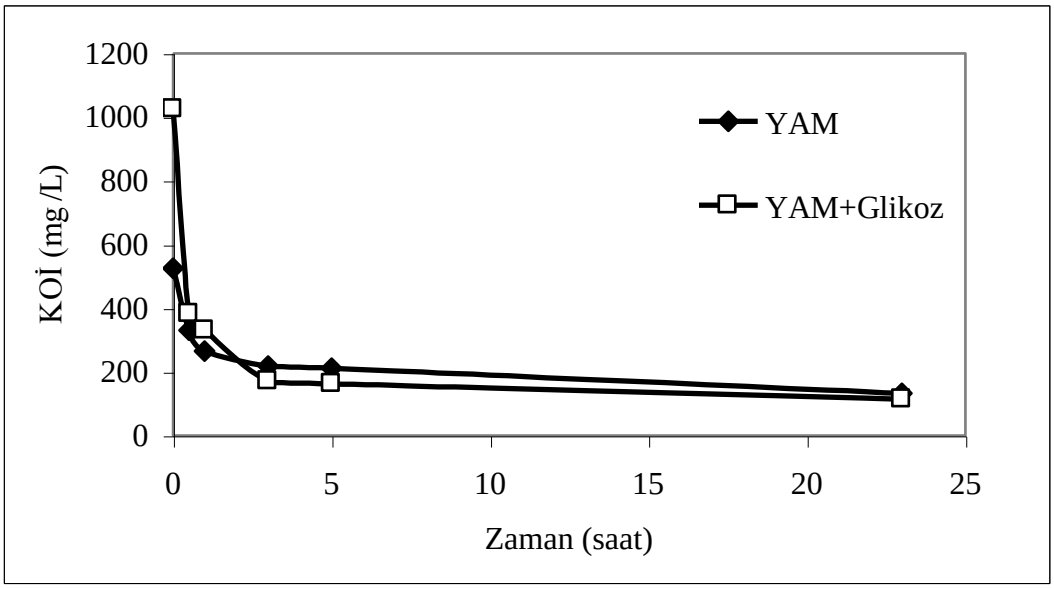


Şekil 4.3: Ham numune için biyolojik reaktör giriş ve çıkış KOİ değerlerinin gün bazında değişimi**.**

aittir. Bu nedenle yavaş ayrışan kısım ve hidroliz hızı sistemlerin tasarımında belirleyici olmaktadır.

Şekil 4.4.'de görüldüğü üzere KOİ giderimi, biyolojik arıtılabilirlik deneyinin ilk üç saatinde (glikozlu örnek,1000 mg/L başlangıç KOİ) %83, ham numune için (520 mg/L ilk KOİ) %58 oranında giderim verimi sağlanırken, geriye kalan 23 saatinde giderim hızı oldukça yavaşlamaktadır. Bu durum, yukarda açıklandığı gibi YAM'nin

biyolojik ayrışabilirliğinin oldukça yavaş ve zor olduğunun açık bir göstergesidir. Genel olarak YAM formülasyonunun bir kimyasal madde karışımı olduğu göz önünde bulundurulduğunda, bazı bileşenlerinin kolay, bazıların ise yavaş parçalandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4: Ham YAM'nin biyolojik arıtımı sırasında zamanla KOİ'nın değişimi.

4.3. Fotokimyasal Ön Arıtma Deneyleri

4.3.1. Proses optimizasyonu

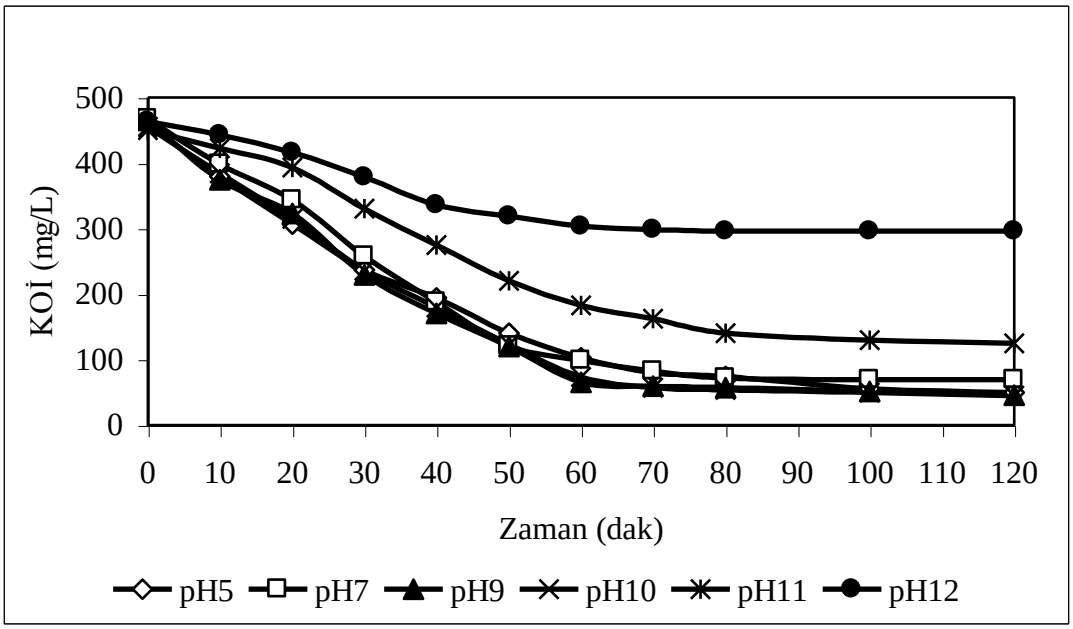
4.3.1.1. pH'nın etkisi

Genel olarak ilk pH'nın H_2O_2/UV-C proses verimi üzerindeki etkisi arıtılan atıksuyun türüne göre değişiklik göstermektedir. Bazı araştırmacılar en uygun pH değerini 3, bazıları 5 olarak gösterirken, daha farklı çalışmalarda 2.5-11.5 arasında bulunmuştur bulmuşlardır (Poole, 2004). Zayıf bir asit olan H_2O_2'in düşük pH değerlerinde oldukça stabil olması, yüksek pH'larda ise hidroperoksit (HO_2^-) ve hidrojen (H^+) iyonlarına (pK_a = 11.8) dissosiyasyonu nedeniyle (Buxton ve diğ.,1988), alkali ortamda yüzeyaktif madde ile reaksiyona girecek $^{\bullet}OH$ radikallerinin üretiminin artan pH ile azalması beklenmektedir. (Majcen ve diğ., 1997; Galindo ve Kalt, 1998). Öte yandan, HO_2^- molar ekstinsiyon katsayısının (240 $M^{-1}cm^{-1}$), H_2O_2 (19.6 $M^{-1}cm^{-1}$)'inkinden yaklaşık olarak 10 kat fazla olması, HO_2^- anyonlarının daha fazla UV-C ışığı absorblamasına ve radikal üretimi için elzem olan

H_2O_2'in UV-C absorpsiyon oranının azalmasına da neden olur (Legrini ve diğ., 1993; Beltran ve diğ., 1996; Zhang ve diğ., 2003).

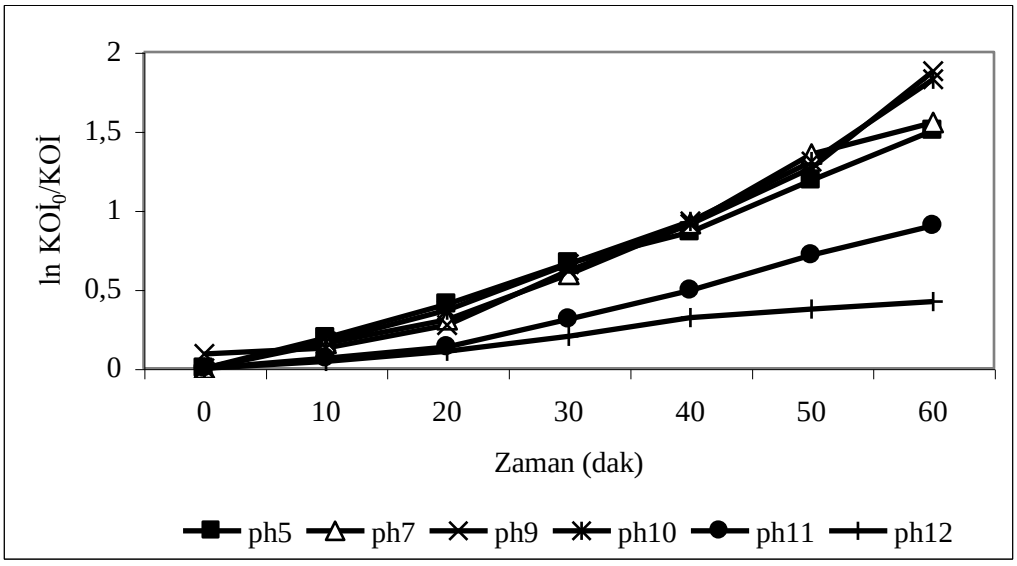
$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \qquad pK_a=11.8 \qquad \textbf{(4.6)}$$

Şekil 4.5.'te farklı ilk pH değerlerinin KOİ giderim hızı üzerindeki etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.5: pH'ya bağlı olarak KOİ değerlerindeki değişimler. Deneysel koşullar: $KOİ_0$ = 460 mg/L, $H_2O_{2,0}$ = 980 mg/l, t = 120 dak.

Şekil 4.5.'e göre KOİ giderimleri eksponaniyel bir azalma göstermektedir. Buna göre doğrusal hale getirilen grafik Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.

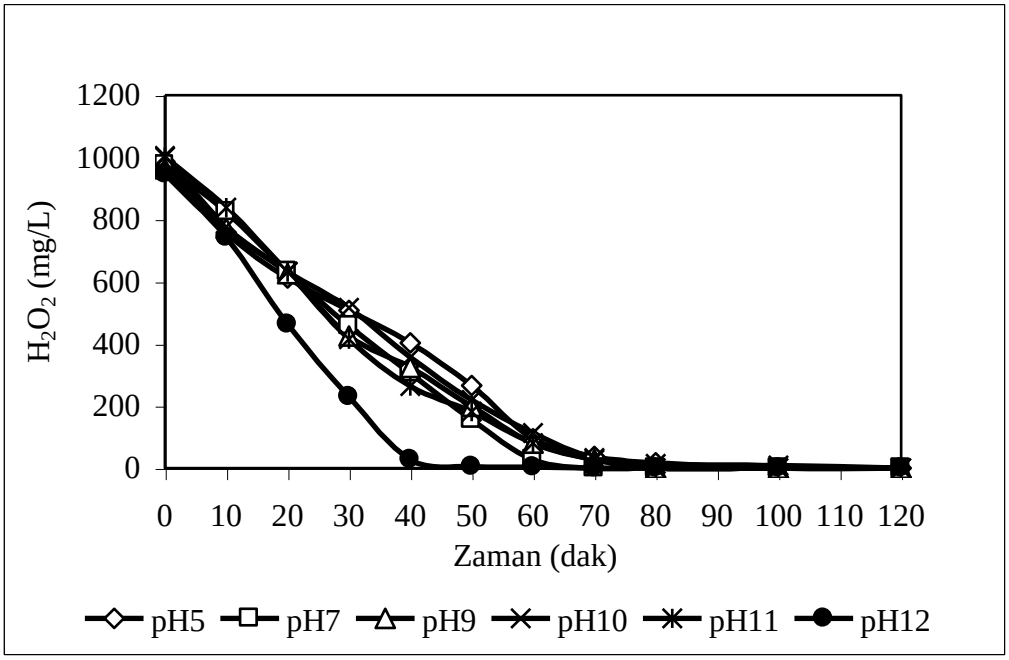


Şekil 4.6. pH değişimine bağlı olarak KOİ giderim kinetikleri. Deneysel koşullar: $KOİ_0$ = 460 mg/L, $H_2O_{2,0}$ = 980 mg/L, t = 120 dak.

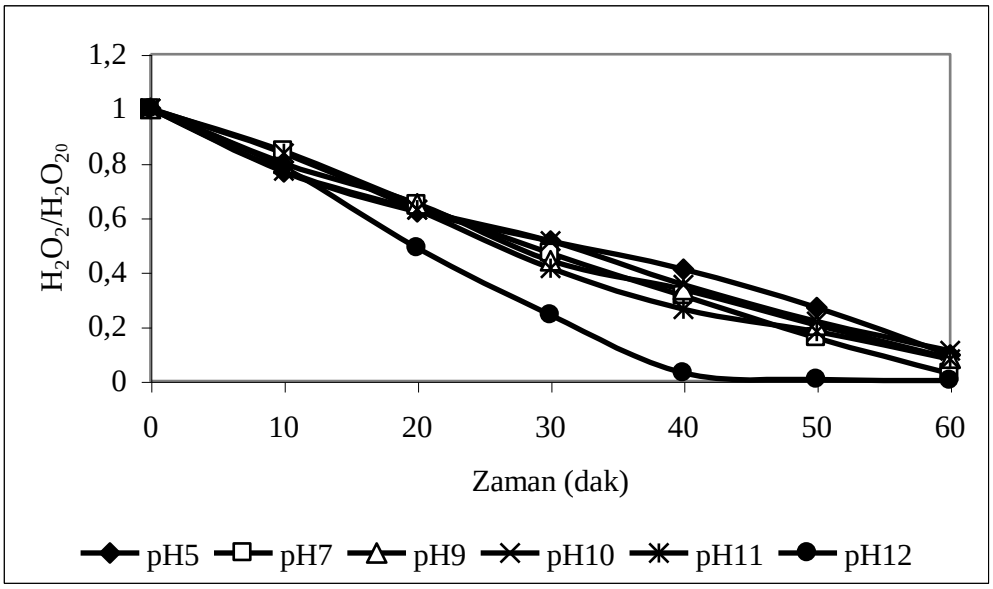
Şekil 4.6.'dan görüldüğü üzere, KOİ'nın zamanla azalması 1. dereceden kinetiğe uymaktadır. Buna göre;

$$\ln(KOİ/KOİ_o) = - k_{KOİ} \cdot t \quad \textbf{(4.7)}$$

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



Şekil 4.7: pH'ya bağlı olarak H_2O_2 konsantrasyondaki değişimler. Deneysel koşullar: $KOİ_0$ = 460 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 985 mg/L, t = 120 dak.



Şekil 4.8. pH değişimine bağlı olarak H_2O_2 tüketim kinetiklerinin gösterimi. Deneysel koşullar: $KOİ_0$ = 460 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 985 mg/L, t = 120 dak.

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

$$d(H_2O_2/H_2O_{2,o})/dt = - k_{H2O2} \quad \textbf{(4.8)}$$

Burada

k_{H2O2} : 0. dereceden H_2O_2 tüketim hızıdır (birimi = mg $L^{-1}dak^{-1}$).

Tablo 4.2.'de ilk pH'nın 1. derece KOİ giderim hız sabitleri, 0. derece H_2O_2 tüketim hız sabitleri, ayrıca 120 dak.'lık deneyin sonunda elde edilen KOİ giderim ve H_2O_2 tüketim verimleri üzerindeki etkileri özetlenmiştir.

Tablo 4.2: Değişken ilk pH değerlerinde elde edilen KOİ giderim yüzdeleri giderim hızları ve verimleri, H_2O_2 tüketimleri ve tüketim hız sabitleri. Deneysel koşullar: $KOİ_0$= 460 mg/L, $H_2O_{2,0}$ = 985 mg/L, t = 120 dak.

pH	**$k_{KOİ}$ (dak^{-1})**	**KOİ Giderimi (%)**	**k_{H2O2} (mg L^{-1} dak^{-1})**
5	0.024	89	12.7
7	0.033	85	16.1
9	0.033	90	13.8
10	0.028	90	13.5
11	0.017	72	19.0
12	0.008	36	23.5

Şekil 4.5. ve Tablo 4.2.'den de anlaşılacağı üzere KOİ giderim hızları ve verimleri, daha önce söz edildiği gibi H_2O_2'in alkali pH değerlerinde iyonlaşması nedeniyle ilk pH değeri 11'in üzerinde olduğu zaman hızla azalmaktadır.

Ayrıca alkali koşullarda H_2O_2 NaOH ile reaksiyon verir. Bu durumda Na_2O_2 (sodyum peroksit) oluşur. Ve sonuç olarak $^{\bullet}OH$ üretimi için ortamda daha az H_2O_2

mevcut olacaktır (Kurbus ve diğ., 2003b). Tüm bu değerlendirmeler ışığında görülen; KOİ giderimi için optimum bir pH değerinin olduğudur (Galindo ve Kalt, 1998; Behnajady ve diğ., 2003; Azbar ve diğ., 2004; Muruganandham ve Swaminathan, 2004). Düşük pH değerlerinde yapılan bir çalışmada ise asidik koşullara ulaşmak için inorganik bir asit ilavesi yapılmış, ancak bu Cl^- iyonları $^{\bullet}OH$ ile reaksiyona girerek inorganik radikal iyonları oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu iyonlar $^{\bullet}OH$'nden daha düşük aktiviteli olduklarından fotokimyasal olarak bozunmazlar.Bunun sonucu olarak fotokimyasal prosesi nötral ve alkali koşullarda daha verimli bulunmuştur (Behnajady ve diğ., 2004). Tüm bu değerlendirmelerden çıkan sonuç; çalışma koşullarını optimize etmek için uygun bir pH değerinin yani optimum bir pH değerinin çok önemli ve gerekli olduğudur (Galindo ve Kalt, 1998).

Galindo ve Kalt (1998) pH etkisini çalıştıkları 3 farklı kirletici üzerinde değerlendirmişlerdir. Optimum pH'yı 10.5 olarak bulmuşlar ve bu değerden sonra reaksiyon hızlarında önemli bir düşme gözlemlemişlerdir.

Cisneros ve diğ. (2002) yine artan pH ile giderim veriminde artış gözlemlemişlerdir. pH= 2.5, 7.5 ve 11 de çalışmışlar ve asidik koşul olan 2.5 üzerindeki değerlerde KOİ giderimlerinde artış gözlemlemişlerdir.

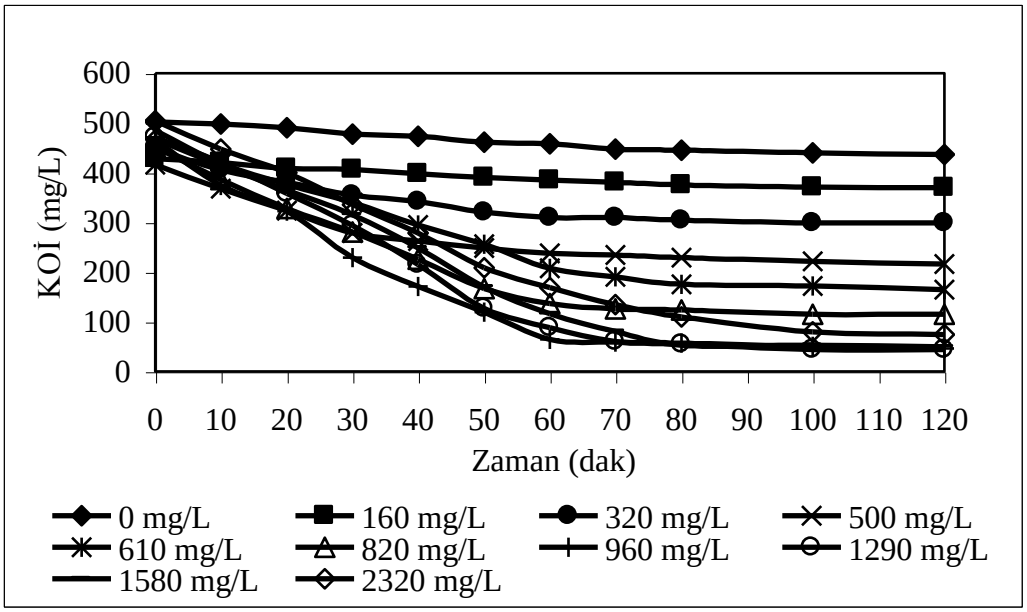
4.3.1.2 Oksidan (H_2O_2) konsantrasyonunun etkisi

H_2O_2 konsantrasyonunun H_2O_2/UV-C proses kinetiği ve verimi üzerindeki etkisi bilinmektedir ve pek çok deneysel çalışmada modellenmiştir (Aleboyeh ve diğ., 2003; Kurbus ve diğ., 2003). Kirleticinin degradasyonu H_2O_2'in fotolizi ile üretilen hidroksil radikallerine bağlıdır (Namboodri ve Walsh, 1996; Arslan ve Balcıoğlu, 1999).

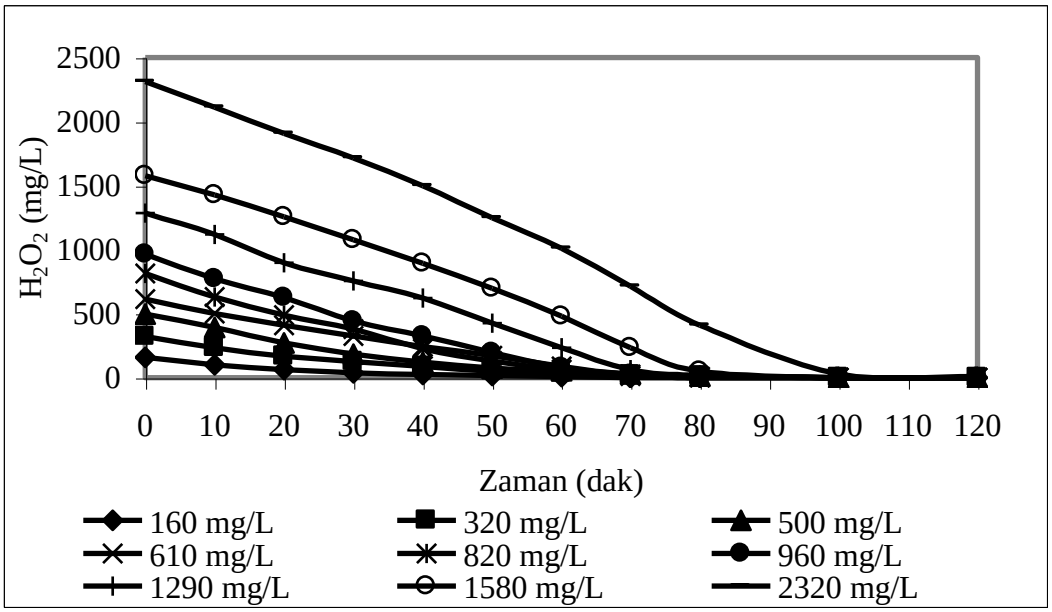
Artan miktarda H_2O_2'in çözeltiye eklenmesi ile absorblanan ışık fraksiyonu artar ve sonuç olarak fotoliz oranıda artar.Ve ortamda daha çok $^{\bullet}OH$ mevcut olur. İlave olarak $^{\bullet}OH$ yüksek konsantrasyonda kolayca H_2O_2'e dönüşecektir (Christensen ve diğ., 1982).

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2^{\bullet}OH \qquad \textbf{(4.9)}$$

Şekil 4.9.'da değişken H_2O_2 konsantrasyonlarının KOİ giderimleri üzerindeki etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.9: İlk H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ değerlerinin değişimi. Deneysel koşullar: pH=9.2, $KOİ_0$ = 460 mg/L, t=120 dak.



Şekil 4.10: İlk H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak H_2O_2 konsantrasyonlarının değişimi. Deneysel koşullar: pH=9.2, $KOİ_0$ = 460 mg/L, t=120 dak.

Doğrudan UV-C fotolizin etkisini görmek üzere H_2O_2 konsantrasyonunun sıfır olduğu (H_2O_2'in hiç eklenmediği) durumda yapılan deneyde KOİ gideriminin oldukça az olduğu dikkat çekmektedir (bk. Şekil 4.7.). Artan H_2O_2

konsantrasyonunun belli bir değere kadar KOİ giderimini olumlu yönde etkilediği, ancak belli bir konsantrasyondan sonra ortamdaki aşırı (fazla) H_2O_2'in $^{\bullet}OH$ radikali ile reaksiyona girerek (bk. denklem (4.9)) ileri oksidasyon verimini önemli derecede düşürdüğü gözlemlenmiştir (Buxton ve diğ., 1988)

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad k_{H2O2;\bullet OH} = 1.2 - 4.5 \cdot 10^7\ M^{-1}\cdot s^{-1} \qquad \textbf{(4.10)}$$

Yukarıda verilen reaksiyona göre oluşan $HO_2^{\bullet}$ serbest radikali (Baxendale ve Wilson, 1957; Buxton ve diğ., 1988) de zincir reaksiyonlarını devam ettirir, ancak $^{\bullet}OH$ radikaline göre daha düşük bir oksidan potansiyeline sahiptir (OP = 1.9 eV). Bu nedenle arıtma performansını, başka bir deyişle KOİ giderim verimini arttırmak için H_2O_2 konsantrasyonunun uygun (optimum) bir değere ayarlanması çok önemlidir (Tuhkanen, 2004; Muruganadham ve Swaminathan, 2004; Shu ve diğ., 2004; Mazellier ve diğ., 2004; Andreozzi ve diğ., 2003; Aleboyeh ve diğ., 2002; Galindo ve diğ., 2001; Alnaizy ve Akgerman, 2000; Galindo ve Kalt, 1998).

Tablo 4.3.'de görüldüğü üzere artan H_2O_2 konsantrasyonu ile KOİ giderimi önemli derecede kadar artmış (2.3 mg H_2O_2 başına 1 mg KOİ giderimi gözlenmiştir), 30 mM (1020 mg/L) H_2O_2 değerinden sonra ise biraz azalmıştır. Bu sebeple en uygun H_2O_2 konsantrasyonu 30 mM olarak seçilmiştir.

Şekil 4.11.'de ise H_2O_2 tüketimi ile KOİ giderimi arasındaki doğrusal ilişkiyi göstermektedir. Bu ilişki 160-960 mg/L H_2O_2 aralığında (2.3 mg H_2O_2 başına 1 mg KOİ giderimi) geçerlidir.

Muruganadham ve Swaminathan (2004) artan H_2O_2 dozu ile arıtım performansında bir artış gözlemişler ancak 30 mM H_2O_2 konsantrasyonundan sonra giderim veriminde düşme gözlemişlerdir. Bu durumu yukarda belirtildiği gibi H_2O_2'in radikal tutucu olarak davranması ile açıklamışlardır.

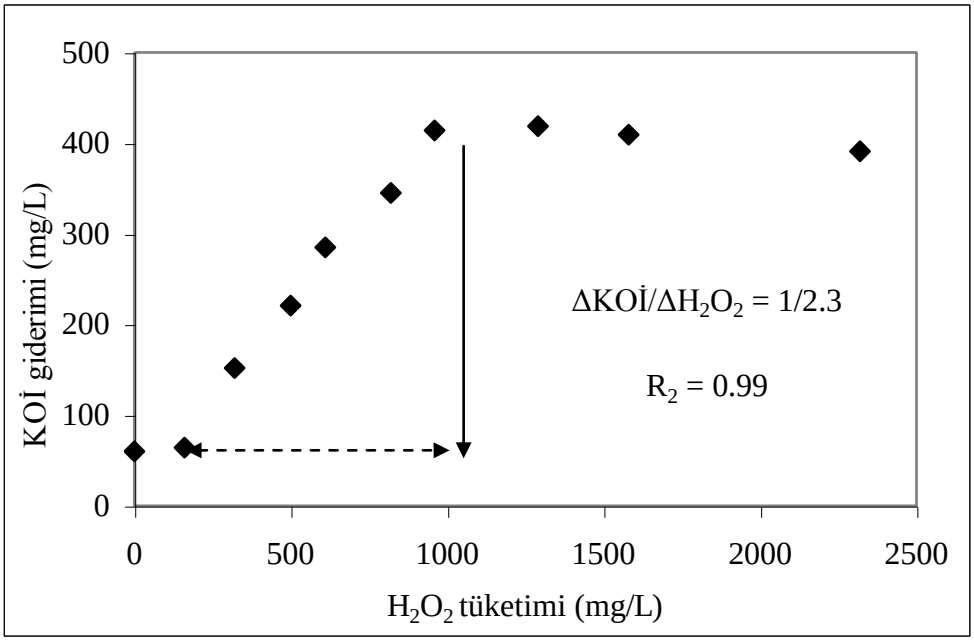
Beltran ve diğ. (1996) ve Glaze ve diğ. (1995) yine çalışmalarında aşırı H_2O_2 fazlası ile giderim veriminde azalma görmüşlerdir.

Alnaizy ve Akgerman (2000) ise H_2O_2/kirleticinin molar oranları bazında H_2O_2 etkisini değerlendirmiş ve H_2O_2/fenol konsantrasyonu >300 olduğunda sistem performansının düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Tablo 4.3: Değişken H_2O_2 konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderimleri ve H_2O_2 tüketimleri, KOİ giderim ve H_2O_2 tüketim hız sabitleri. Deneysel koşullar: pH=9.2, $KOİ_0$ = 460 mg/L, t=120 dak.

H_2O_2 (mg/L)	**H_2O_2 : KOİ mg/mg**	**$k_{KOİ}$ (dak^{-1})**	**KOİ Giderimi (%)**	**k_{H2O2} ($mg\ L^{-1}\ dak^{-1}$)**
0	0.0	0.002	13	0.00
160	0.37	0.002	14	4.01
320	0.72	0.006	33	4.84
500	1.19	0.011	48	6.50
610	1.26	0.013	66	8.75
820	1.81	0.020	75	13.11
960	2.07	0.033	90	13.80
1290	2.73	0.036	91	17.32
1580	3.38	0.033	89	17.68
2320	4.59	0.020	85	21.61

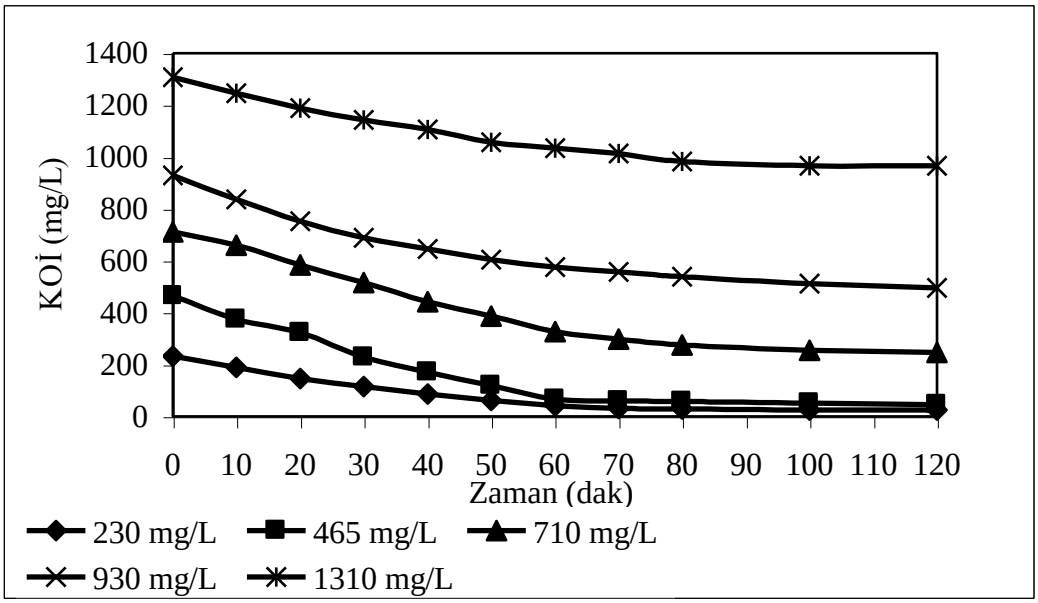
Shu ve diğ. (2004) optimum H_2O_2 dozunu 28.32 mM, Galindo ve Kalt (1998) 50 mM, Bahnajady ve diğ. (2004) 80mg/L Muruganadham and Swaminathan (2004) 25 mM olarak bulmuşlardır.



Şekil 4.11: H_2O_2 tüketimi ile KOİ giderimi arasındaki ilişki.

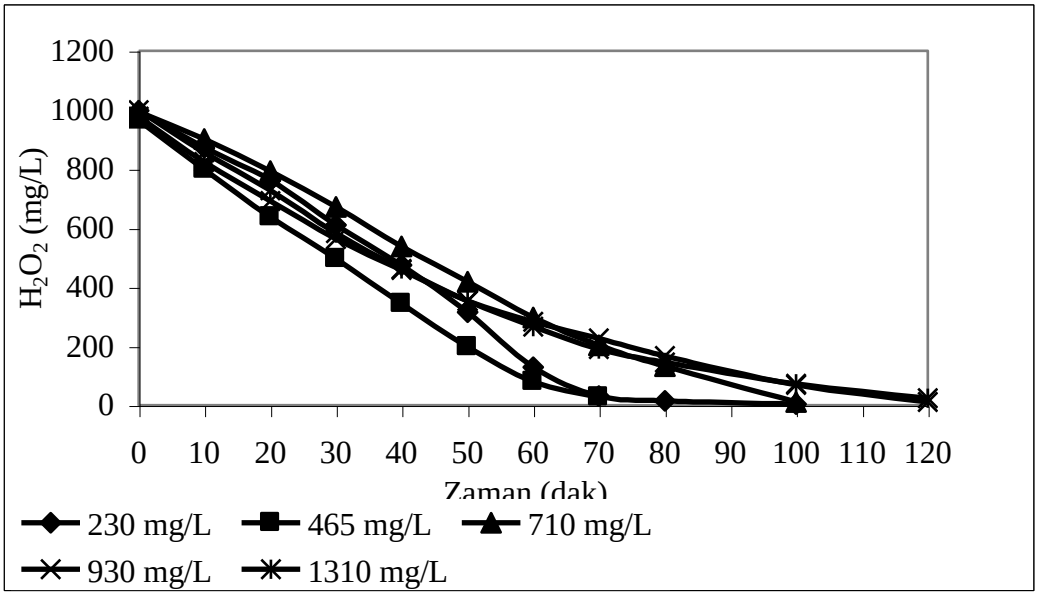
4.3.1.3. İlk KOİ'nın etkisi

Daha önce söz edildiği gibi, tekstil endüstrisi tekstil hazırlama (yıkama + ağartma + pişirme, v.s.) işlemlerinden önemli ölçüde KOİ (organik yük) kaynaklanmaktadır. Elyaf yıkama işleminde kullanılan nonyonik ve nonyonik/anyonik karışımı yüzeyaktif maddelerin tekstil yıkama atıksularına KOİ katkıları genellikle 900–1300 mg/L aralığında değişmektedir (Broze, 1999). Bu bilgileri göz önünde bulundurarak, ilk KOİ değerinin fotokimyasal arıtma prosesine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın bu bölümünde KOİ değerleri 200 ile 1400 mg/L aralığında, ilk pH = 9 ve ilk H_2O_2 konsantrasyonu ~30 mM olarak seçilmiştir. Şekil 4.10.'da ilk KOİ değerinin KOİ giderim hızlarına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.12: İlk KOİ değerinin KOİ giderim hızlarına etkisi.. Deneysel koşullar: $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L; pH_0= 9.1, t =120 dak.

Şekil 4.13.'de ise ilk KOİ değerinin H_2O_2 tüketimine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.13: İlk KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla H_2O_2 tüketiminin değişimi. Deneysel koşullar: $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L; pH_0 = 9.1, t=120 dak.

Şekil 4.12.'dan anlaşılacağı üzere, KOİ miktarı 465 mg/L (≈500 mg/L) üzerinde olduğu zaman KOİ giderim hızı önemli derecede azalmaktadır. Bunun sebebi ise, bu deney seti için seçilen H_2O_2 konsantrasyonun (ilk KOİ değeri 500 mg/L değeri için stokiyometrik eşdeğeri) etkin bir KOİ giderimi için uygun (yeterli) olmamasıdır.

Diğer bir deyişle ortamda yeteri kadar $^{\bullet}OH$ bulunmamasıdır (Alnaizy ve Akgerman, 2000).

Farklı ilk KOİ konsantrasyonları için % KOİ giderimlerini ve giderim hız sabitlerini gösteren Tablo 4.4.'den de anlaşılacağı üzere ilk KOİ 500 mg/L'nin üzerine çıktığında KOİ giderim hızı %90'dan %65'e (ve altına), $k_{KOİ}$ değerleri ise yarı yarıya, daha yüksek KOİ değerlerinde ise neredeyse onda birine düşmektedir. H_2O_2 tüketim hızları ise ilk KOİ değerinden etkilenmemiştir (bk. Şekil 4.13 ve Tablo 4.4.). Bu durum da YAM'nin veya oksidasyon ara ürünlerinin H_2O_2 ile 254 nm'deki UV-C absorbans için rekabet etmediği anlamına gelmektedir (KOİ değeri 930 mg/L olan YAM çözeltisinin 254 nm dalga boyundaki absorbansı sadece 0.0504 cm^{-1}, Ek 2.).

Tablo 4.4: İlk KOİ konsantrasyonlarında KOİ giderim yüzdeleri, H_2O_2 tüketim ve KOİ giderim hız katsayıları ve H_2O_2/KOİ oranları (mg/mg). Deneysel koşullar: $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L; pH_0 = 9.1, t=120 dak.

KOi (mg/L)	**H_2O_2 : KOİ mg/mg**	**$k_{KOİ}$ (dak^{-1})**	**KOİ Giderimi (%)**	**k_{H2O2} (mg L^{-1} dak^{-1})**
230	4.31	0.031	89	13.1
465	2.07	0.033	90	13.8
710	1.40	0.014	65	13.0
930	1.05	0.009	47	13.0
1310	0.76	0.004	26	13.0

Alnaizy ve Akgerman (2000) molar oranları bazında değelendirmiş ve artan kirletici konsantrasyonu ile KOİ gideriminde düşme gözlemlemiştir.

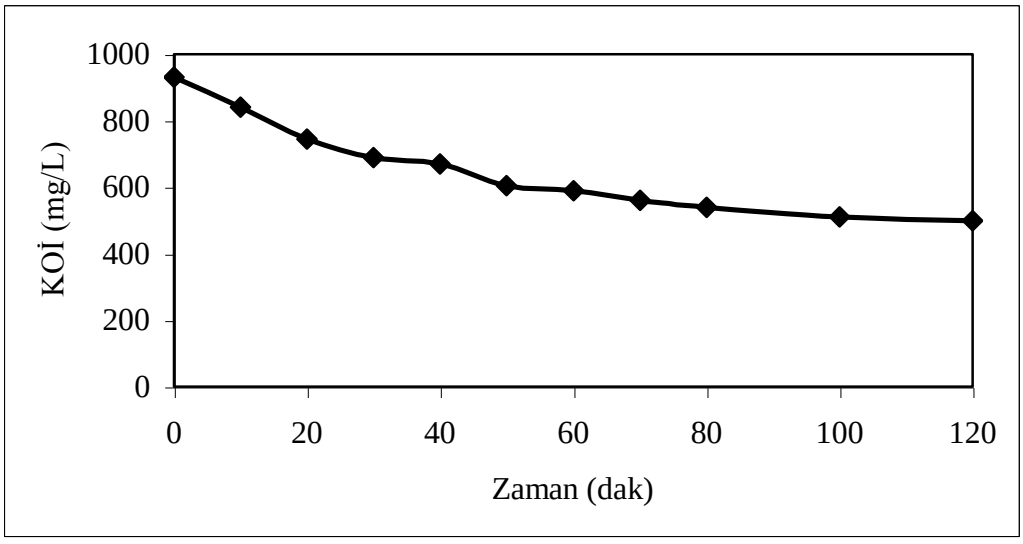
Augugliaro ve diğ. (1988) ve Shu ve diğ. (2004) yaptığı deneysel çalışmada artan kirletici konsantrasyonun reaksiyon hızında negatif etkisi olduğunu gözlemlemiştir.

4.3.2. H_2O_2/UV-C prosesinin "gerçek tekstil hazırlama koşullarında" performansı

Çalışmanın bu kısmında tekstil hazırlama prosesi çıkış yüklerini temsil edecek bir ilk KOİ değerinde (≈1000 mg/L) noniyonik bir YAM'nin fotokimyasal olarak ön oksidasyonu amaçlanmıştır. YAM'nin fotokimyasal ön oksidasyonunda, kimyasal ve düşük enerji şiddetindeki biyolojik arıtımı kombine olarak kullanmak amacı ile YAM için yeterli kısmi (KOİ ve TOK) oksidasyonun olma koşulu ve fotokimyasal reaksiyon sonunda H_2O_2'in mikroorganizmalar üzerindeki ve dolayısı ile biyolojik arıtım sistemlerindeki bilinen toksik/inhibisyon etkileri nedeniyle fotokimyasal reaksiyon sonunda reaksiyona girecek bakiye bir H_2O_2'in bulunmaması koşulunu sağlamak üzere teorik olarak gerekli (stokiyometrik ihtiyaç= 2000 mgL) H_2O_2 konsantrasyonundan daha düşük bir başlangıç değeri esas alınmıştır. Bu değerlendirmeler ışığında seçilen ön oksidasyon koşulları pH_0 = 9, $KOİ_0$ = 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$ = 980 mg/L ve t=120 dak.'dır

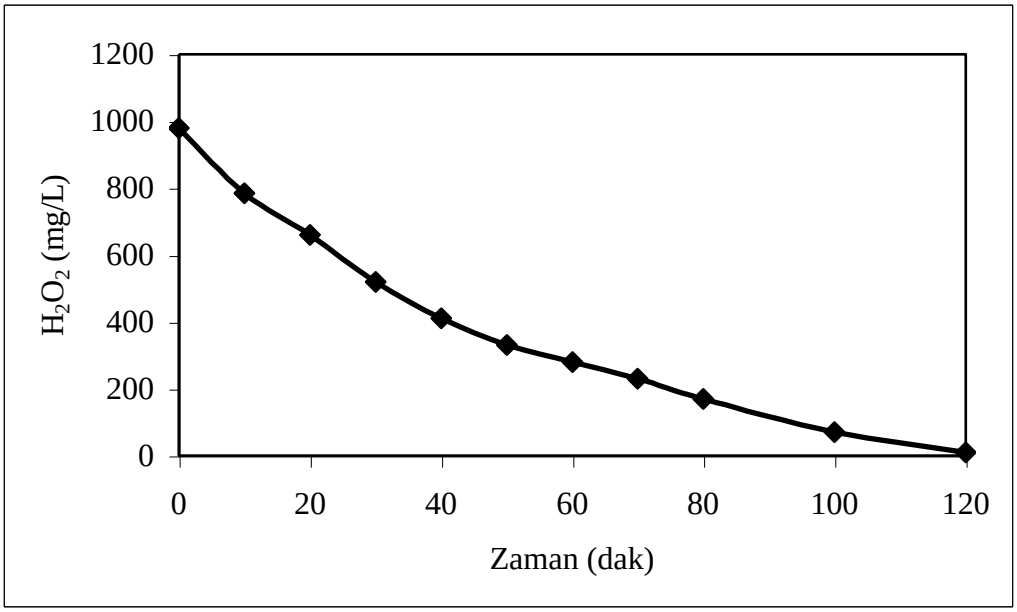
4.3.2.1. KOİ giderimi ve H_2O_2 tüketim kinetikleri

Önerilen ön oksidasyon çalışma koşullarında (pH_0= 9, $KOİ_0$= 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L; t=120 dak.). KOİ giderim ve H_2O_2 tüketimlerindeki değişimler sırası ile Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.'te verilmiştir.



Şekil 4.14: Fotokimyasal ön arıtma sırasında KOİ'nın değişimi. Deneysel koşullar: $KOİ_0$= 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L; pH_0= 9.1, t=120 dak.

Şekil 4.14.'den görüldüğü üzere KOİ değeri yaklaşık 60 dak.'ya kadar önemli oranda azalmıştır daha sonra ise giderim yavaşlamıştır. Dolayısı ile KOİ değerinin azalmasının KOİ konsantrasyonun bir fonksiyonu olduğu sonucundan 1. dereceden KOİ giderim hız sabiti, $k_{KOİ}$= 0.009 dak^{-1} olarak elde edilmiştir. Oksidasyonda reaksiyona giren ilk 945 mg/L KOİ konsantrasyonundaki YAM için, oksidasyon sonunda ulaşılan değer %40 giderimle 495 mg/L mertebesinde bulunmuştur

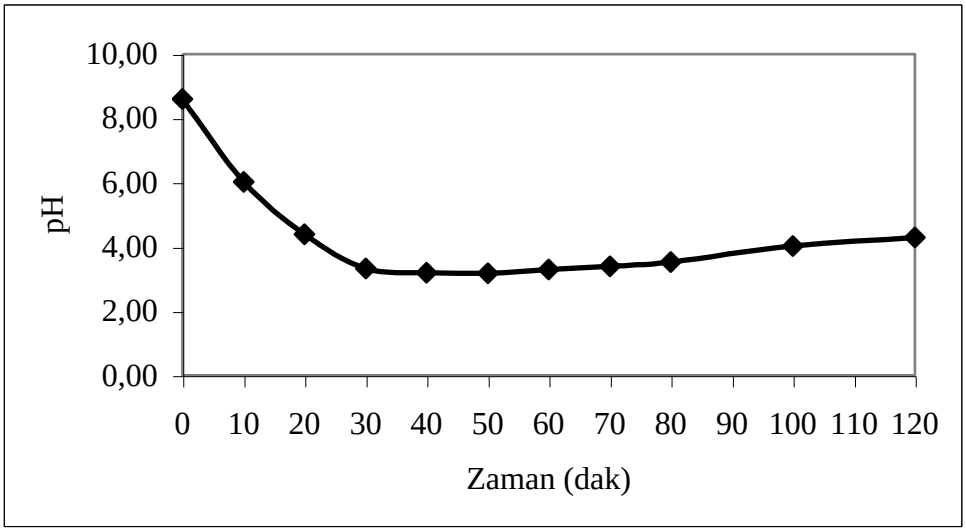


Şekil 4.15: Fotokimyasal ön arıtma sırasında H_2O_2'in değişimi. Deneysel Koşullar: $KOİ_0$= 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L; pH = 9.1, t=120 dak.

Şekil 4.15.'te H_2O_2 azalmasının H_2O_2 konsantrasyonundan bağımsız olması dolayısı ile tüketimi 0.dereceden kinetik göstermektedir ve tüketim hız sabiti, k_{H2O2}=13.0 mg $L^{-1}dak^{-1}$ olarak bulunmuştur. 60 dak.'lık arıtma periyodu sırasında orijinal H_2O_2'in %73'ü kullanıldığı andan itibaren KOİ giderimi yavaşlamaya başalmıştır .İleri oksidasyon proseslerinde beklendiği gibi YAM'nin TOK miktarı oldukça yavaşlamıştır (Poole, 2004), ancak bu tüm 120 dak.'lık oksidasyon süresince sürekli olan KOİ'ye benzememektedir. 120. dak.'lık oksidasyon sonunda %99 H_2O_2 tüketimi ile % 40 KOİ giderimi elde edilmiştir.

4.3.2.2. pH

Gerçek çalışma koşullarında (fotokimyasal ön oksidasyon) sistemin pH'sındaki değişim Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.16: Fotokimyasal ön arıtma sırasında pH'nın değişimi**.** Deneysel Koşullar: $KOİ_0$= 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L; pH_0= 9.1, t =120 dak.

Şekil 4.16.'da görüldüğü üzere pH değeri ilk 30 dakika içinde 9.1'den 3.30'a kadar düşmüştür. 30 dak.'dan sonra ise 4.30'a kadar tekrar yükselmiştir. pH değerindeki bu düşüş oksidasyonun sonunda organik ve inorganik asitlerin oluşumu ile açıklanabilir.

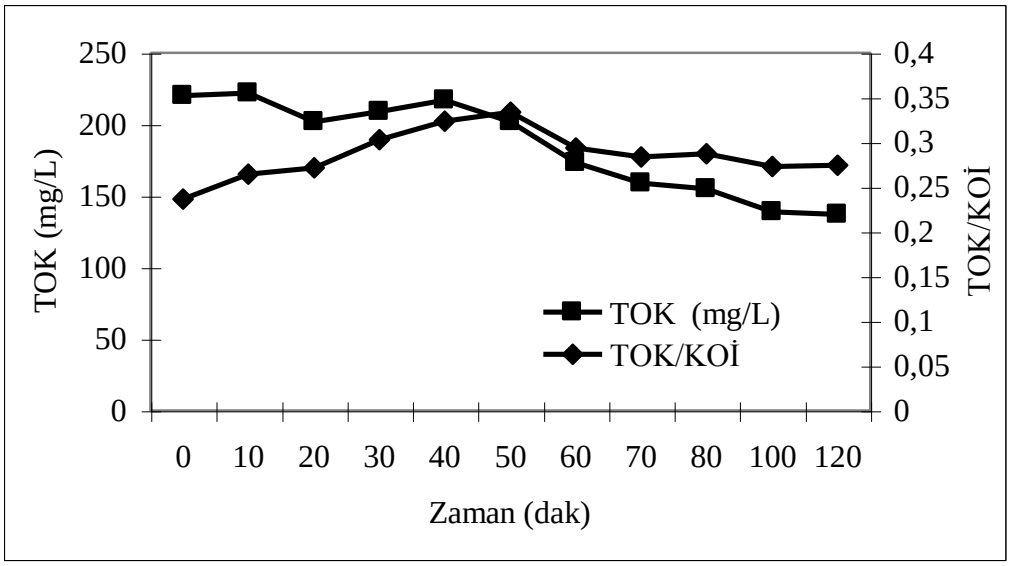
4.3.2.3. TOK giderimi

TOK/KOİ oranı ise kısmi oksidasyonun tam oksidasyona (mineralizasyona) oranını temsil etmektedir. Bu oranın, KOİ değerinin reaksiyonun başlarında genellikle TOK değerlerine göre daha hızlı azalmasından dolayı artması, daha sonra ise TOK gideriminin de reaksiyonun son kademelerinde artması beklendiğinden dolayı tekrar azalması beklenmektedir (Fiehn ve diğ., 1998). Şekil 4.17.'te YAM'nin fotokimyasal ön arıtımı sırasında TOK giderimi ve buna karşı gelen TOK/KOİ oranları verilmiştir.

120 dak.'lık ön oksidasyon sonunda TOK değeri 220 mg/L' den 137 mg/L düşmüş ve %38 TOK giderimine ulaşılmıştır. İlk 50 dak boyunca KOİ'nın TOK'a oranla hızlı giderimi dolayısı ile TOK/KOİ oranı 0.23'ten 0.33' kadar yükselmiş ve KOİ gideriminin yavaşlayıp tersine TOK gideriminin artması ile TOK/KOİ oranı 50.dak.'dan sonra 0.33 ten 0.27'ye düşmüştür ve genel olarak 0.04 birimlik bir artış görülmüştür.

Poole (2004) yaptığı bir çalışmada yün ağartma atıksularını H_2O_2/UV-C ile oksidasyona tabii tutmuş ve %75 KOİ giderimi ve %85 oranında TOK giderimi elde etmiştir. Hwang ve diğ. (2004)diğ ise TNT çıkışlarının H_2O_2/UV-C ile oksidasyonunu incelemiş ve yarım saatlik reaksiyon süresi sonunda % 40 TOK ve %

80 oranında renk giderimi bulmuşlardır. Giderim verimlerindeki bu farklılık maddenin CO_2'e tam olarak mineralize olamaması ile açıklanabilir.



Şekil 4.17: Foto kimyasal ön oksidasyon sırasında TOK ve TOK/KOİ değerinin değişimi. Deneysel Koşullar: $KOİ_0$= 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$ = 980 mg/L; pH_0= 9.1, t=120 dak.

4.3.2.4. $BOİ_5$ değerleri ve $BOİ_5$/KOİ oranlarındaki değişimler

Atıksuyun biyolojik arıtılabilirliği kabaca çıkış $BOİ_5$ miktarı ve $BOİ_5$/KOİ oranının değerlendirilmesi ile tahmin edilebilir. Bir çok çalışma rekalsitrant veya biyolojik olarak ayrışması zor endüstriyel kirleticilerin biyolojik arıtılabilirliğinde fotokimyasal ön arıtımın pozitif etkileri olduğunu göstermiştir. (Adams and Kuzhikannil, 1999; Bing et al., 2003; Wang et al., 2004).

Öte yandan heterotrofik organizmanın endüstriyel kirleticiye alışması son biyolojik ayrışabilirliği artırabilir. (Carvalho et al., 2003; Ying, 2005). Bu yolda, endüstriyel atıksuyun daha tam ve/veya hızlı olarak biyolojik arıtılabilirliği elde edilebilir.Bu sebeple kimyasal veya atıksuya alışmış aktif çamur bakterilerini kullanarak biyolojik arıtılabilirliği değerlendirmek oldukça önemlidir.

Bu çalışmada ham ve fotokimyasal ön arıtılmış YAM 2 adet doldurt boşalt tipi reaktörde paralel olarak biyolojik arıtıma maruz bırakılmıştır Ham ve fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş numuneler için $BOİ_5$ Değerleri ve $BOİ_5$/KOİ oranları Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6: Ham ve fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin evsel aşı ile ve kararlı hal sonrası aşı ile elde edilen $BOİ_5$ değerleri ve $BOİ_5$/KOİ oranları (Ön Arıtma Koşulları: pH_0 = 9.1, $KOİ_0$= 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L, t=120 dak.)

Ham (Arıtılmamış) YAM	**$BOİ_5$ (mg/L)**	**KOİ (mg/L)**	**BO_5/KOİ (-)**
Evsel aşı	230	1020	0.23
Alışmış aşı	225	1020	0.22
Fotokimyasal Ön Oksidasyon Sonrası YAM			
Evsel aşı	160	518	0.31
Alışmış aşı	160	517	0.31

Yapılan $BOİ_5$ ölçümleri sonunda aşı cinsine bağlı olmadan sadece atıksu karakterine bağlı olarak biyolojik arıtılabilirlik fotokimyasal ön oksidasyonla artmış olarak bulunmuştur. Bu BO_5/KOİ değerleri ön oksidasyonla 0.22 den 0.31'e yükselerek yaklaşık

Alaton ve Balcıoğlu (2002) ise ozonlama ve H_2O_2/UV ile tekstil atıksuyunun ön arıtımının sonraki biyolojik arıtımı artırdığını bulmuştur.

4.4. H_2O_2/UV-C Prosesi ile Ön Arıtılmış Noniyonik YAM'nin Biyolojik Arıtılabilirliğindeki Değişimler

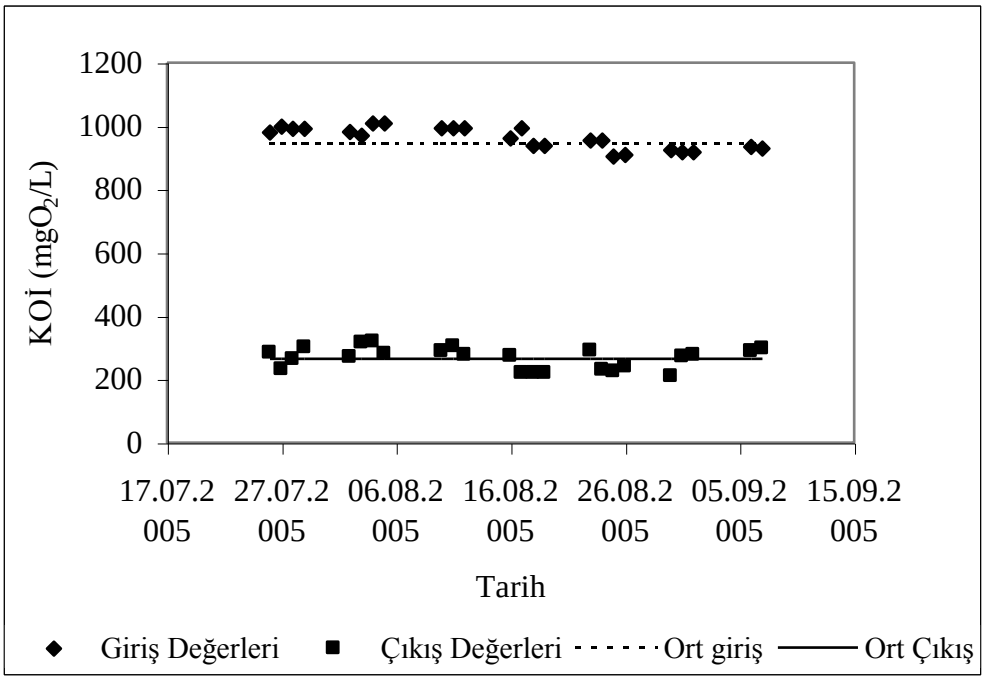
Fotokimyasal ön arıtma sonrası elde edilen kısmı olarak oksidasyona uğramış YAM ile yürütülen biyolojik arıtılabilirlilik deneylerine aşı olarak ham YAM'ye alışmış çamur kullanılmıştır. Fotokimyasal olarak ön arıtılmış (pH_0= 9.1, COD_0= 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/L ve t=120 dak.) YAM için biyolojik arıtılabilirlik deneyleri sırasında KOİ ve UAKM açısından kararlı hal koşullarına 3 hafta sonra ulaşılmıştır. Kararlı hale ulaştıktan sonra 8 hafta boyunca sürdürülen biyolojik arıtılabilirlik deneylerinin kararlı hal sonuçları Tablo 4.5.'de özetlenmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere giriş KOİ yükü olan 945 mg/L, çıkışta 265 mg/L mertebesine kadar inmiştir.

Giderim verimi YAM açısından %40 olarak bulunmuştur. UAKM değeri ortalama 2360 mg/L ve pH değeri ,7 civarındadır.

Tablo 4.5: Fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş YAM'nin kararlı hal biyolojik arıtım sonuçları.

	KOİ/UAKM (g/g.gün)	**UAKM (mg/L)**	**$KOİ_{giriş}$ (mg/L)**	**$KOİ_{çıkış}$ (mg/L)**	**YAM için KOİ Giderim (%)**
Ortalama	0.42	2360	945	265	40
Std.sapma	-	120	40	34	-

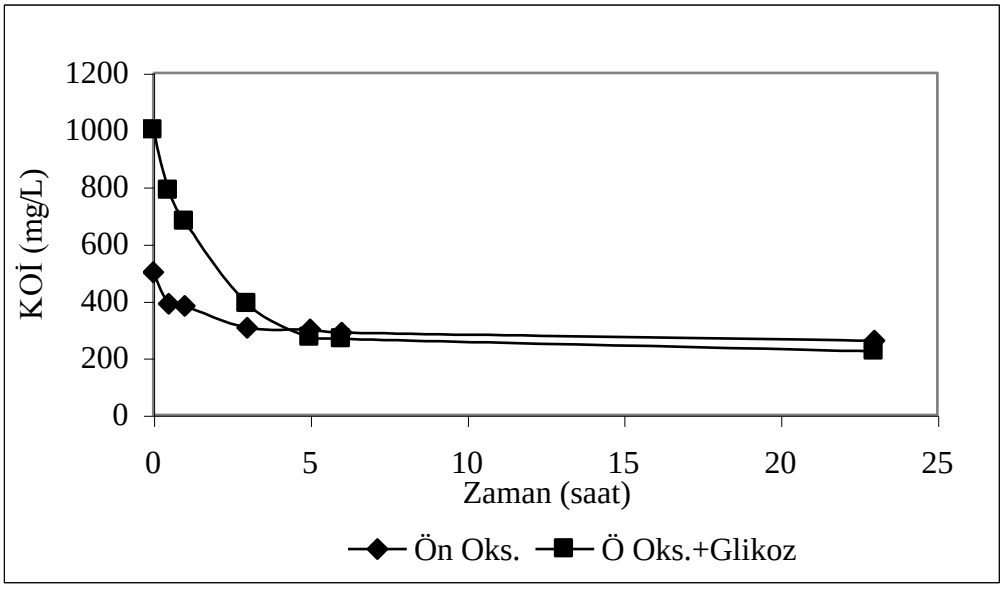
Kararlı Haldeki sistemde çıkış KOİ değerlerinin değişimi Şekil 4.16.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.18: Gerçek tekstil hazırlama koşullarında fotokimyasal ön oksidasyona tabi tutulmuş numune için biyolojik reaktör çıkış KOİ değerleri. Biyolojik Arıtma Koşulları: KOİ= 265 mg/L, UAKM = 2360 mg/L , pH = 7.

Ayrıca sistemde 24 saat boyunca zamana karşı fotokimyasal olarak ön arıtılımış (footkimyasal arıtma sonrası biyolojik aktif çamur reaktörüne beslenen YAM'ın (445 mg/L KOİ) YAM, ayrıca fotokimyasal olarak ön arıtılmış YAM + KOİ'si 500 mg/L

olan glikoz çözeltisi karışımının çözünmüş KOİ değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 4.19.'da verilmiştir. Bu durum arıtılmamış YAM ile benzer özellik göstermektedir.



Şekil 4.19: Fotokimyasal olarak ön arıtılmış YAM'nin biyolojik arıtımı sırasında zamana karşı KOİ'nin değişimi.

Şekilden açıkça görüldüğü gibi fotokimyasal ön arıtılmış numune ile ilgili gerçekleştirilen çalışmada; KOİ giderimi biyolojik arıtılabilirlik deneyinin ilk üç saatinde glikozlu örnek için (945 mg/L başlangıç KOİ) %60, ham numune için (445 mg/L ilk KOİ) %38 oranında bulunmuştur. Geriye kalan kısım 3. saatten sonra yavaş olarak ayrışabilir özellik göstermiştir..

Ayrıca YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu ile $BOİ_5$/KOİ oranı (biyolojik arıtılabilirlik kriteri) ham YAM'ye göre (0.22 den 0.31'e) 1.4 kat artmıştır. Ancak biyolojik reaktör performansları tfotokimyasal ön oksidasyonla %74'den %40'a düşmüştür. Bu durum deneysel çalışma koşullarının $BOİ_5$ ve biyolojik reaktör arıta deneyleri için aynı olmaması ile veya ön oksidasyon ile kolay ayrışabilir kısmın ayrışıp geriye zor ayrışan bileşiklerin kalması ile açıklanabilir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada tekstil endüstrisi ön terbiye işlemlerinde yaygın olarak kullanılan noniyonik bir YAM'nin aktif çamur sistemi ile aerobik biyolojik ve H_2O_2/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtılabilirliği incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında H_2O_2/UV-C prosesi ile tam bir oksidasyon gerçekleştirilmesi durumundaki en uygun fotokimyasal arıtma koşulları belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında H_2O_2/UV-C prosesin ön (kısmi) oksidasyon amaçlı kullanılmasının YAM'in nihai biyolojik arıtılabilirliğine etkisi incelenmiştir. Öncelikle sırası ile başlangıç pH, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ve ilk kirletici konsantrasyonu (ilk KOİ içeriği) gibi proses parametrelerinin etkileri incelenmiştir. 3. aşama: Gerçek koşullarda (pH_0 = 9.1, $KOİ_0$= 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L, t=120 dak.) yapılan fotokimyasal ön arıtmanın YAM'nin KOİ, TOK giderimine ve $BOİ_5$/KOİ oranına etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise ham ve fotokimyasal ön arıtılmış YAM ile biyolojik arıtılabilirlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler çerçevesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

5.1. Yüzeyaktif Maddenin Biyolojik Arıtılabilirliği

Çalışmada incelenen koşullar çerçevesinde biyolojik reaktörlerde kararlı hal sonrası elde edilen ham YAM+glikoz ve sadece YAM için KOİ giderim verimleri sırası ile %74 ve %40'dir. 24 saatlik çevrim içi izleme sonucunda YAM+glikoz karışımı için ve sadece YAM için ilk 3 saatte ulaşılan KOİ giderim verimleri sırası ile %83 ve %58 olarak bulunmuştur. Buna göre geriye kalan kısmın yüksek oranda yavaş ayrışabilir KOİ olduğu görülmüştür.

5.2. Yüzeyaktif Maddenin Fotokimyasal oksidasyonu

Fotokimyasal oksidasyon deneyleri sonunda ilk KOİ değeri 460 mg/L olan YAM için optimum fotokimyasal oksidasyon koşulları sırası ile pH_0= 9 –10, $H_2O_{2,0}$ = 960-

1290 mg/L ve $H_2O_{2,0}$= $KOİ_O$ oranı(mg/mg)= 2.07-2.73:1.0 arası bulunmuştur. Bu koşullarda KOİ giderim hız sabiti ($k_{KOİ}$) 0.033 dak^{-1} ve H_2O_2 tüketim hız sabiti (k_{H2O2}) 13.8 mg L^{-1} dak^{-1} olarak elde edilmiştir ulaşılmıştır.

5.3. Yüzeyaktif Maddenin Fotokimyasal Ön Oksidasyonu

YAM ile aynı biyolojik arıtılabilirlik koşullarını sağlamak üzere seçilen ve ortamda H_2O_2'in bulunmadığı gerçek koşullar için ($KOİ_0$ = 930 mg/L) önerilen $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L (~30 mM), .H_2O_{2O} : $KOİ_0$ oranı(mg/mg) = 1.05 ve bu koşullarda KOİ giderim $k_{KOİ}$ = 0.009 dak^{-1} ve k_{H2O2} = 13.0 mg L^{-1} dak^{-1} olarak bulunmuştur. Oksidasyon sonunda % 38 TOK ve %47 KOİ giderimi elde edilmiştir.

5.4. Fotokimyasal Ön Arıtmanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkileri

Ön oksidasyon sonrası incelenen YAM için biyolojik arıtma deneylerinde ham YAM ve glikoz karışımı için %74 sadece YAM için %40 KOİ giderimi elde edilirken ham numuneye oranla bir düşme mevcuttur. 24 saatlik çevrim içi izleme deneylerinde ise, ilk üç saat içinde fotokimyasal ön arıtılmada glikoz beslemesi olup olmama koşuluna göre sırası ile %60 ve %38'lik bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Geriye kalan 20 saat içinde giderim hızı oldukça yavaşlamıştır. Böylece kolay ayrışan kısım ilk 3 saat içinde ayrışmakta ve geriye zor ayrışan kısım kalmaktadır.

Biyolojik arıtılabilirlik için bir ön kriter olarak görülen $BOİ_5$/KOİ oranı ham YAM için 0.22-0.23 arasında iken fotokimyasal ön arıtma sonrası bu oran 0.31'e yükselmiştir. Bu yükselme değerine göre fotokimyasal ön arıtma sonrası yaklaşık $BOİ_5$ değerinde %28'lik bir artış görülmektedir. Elde edilen bu artış gerçekleştirilen biyolojik arıtılabilirlik deneylerine ters düşmektedir.

5.4. Değerlendirme ve Öneriler

Biyolojik arıtılabilirlik için bir ön kriter olarak değerlendirilen $BOİ_5$/KOİ oranında önemli 1.42 oranında bir artış elde edilmesine rağmen (0.22' den 0.31'e) biyolojik reaktör arıtma performansı (%74'den %40'a) düşmüştür. Bu durum $BOİ_5$ ölçümleri ile aktif çamur sistemindeki koşulların aynı olmaması, ön oksidasyon sonunda $^{\bullet}OH$

radikalinin seçici olmayışı ve geriye zor ayrışan kısmın kalması veya daha toksik ara ürünlerin üretilmesi ile açıklanabilir. Bu değerlendirmenin ışığında biyolojik arıtılabilirlik kriteri olan $BOİ_5/KOİ$ oranı yanıltıcı bir parametre olarak görülmektedir.

YAM için aşı karakterine bağlı olmaksızın yaklaşık aynı $BOİ_5$ oranlarının elde edilmesi koşulu ve ön oksidasyon çalışmaları sonucunda; YAM için yüksek elektrik enerjisi tüketimi (işletme masrafı) ve yer sorunu olduğu durumlarda fotokimyasal ön oksidasyon yerine tam fotokimyasal oksidasyon sistemi veya uygun arazinin bulunması ile tam bir biyolojik arıtım uygun görülmektedir.

KAYNAKLAR

Abe, M. And Ogino, K., 1993. In Mixed Surfactant Systems, Marcel Dekker: New York, 1993; p 1.

Adams, C. D. and Kuzhikannil, J. J., 1999. Effects of UV/H_2O_2 preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants, *Water Res.,* **34**, 668–672

Aleboyeh, A., Aleboyeh H., and Moussa, Y., 2002. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange, *Dyes Pigments,* **57,** 67-75.

Al-kdasi A., Azni, I., Katayon, S. and Chuah, T.G., 2005. Treatment of textile wastewater by Advanced Oxidation Processes – A Review, *Global Nest: the Int. J.* **6,** 226-234.

Alnaizy, R. and Akgerman, A., 2000. Advanced oxidation of phenolic compounds, *Advances in Environmental Research,* **4,** 233-244.

Altinbas U., Domeci S. and Baristiran A., 1995. Treatability study of wastewater from textile industry, *Env. Tech.,* **16**, 389-394.

Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Radovnikovic, A., 2003. Ozonation and H_2O_2/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation, *J. Haz. Mats,* **103,** 233–246.

APHA-AWWA-WPCF, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. *American Public Health Association,* Washington DC.

Arslan, I. and Balcıoğlu, I.A., 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes Pigments,* **43**, 95–108

Arslan-Alaton, I., Balcıoglu, I. and Bahnemann, D., 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O3, H_2O_2/UV-C and TiO2/UV-A processes, *Wat. Res.,* **36,** 1143-1154.

Arslan-Alaton, I. and Balcıoglu, I.A., 2002. The effect of pre-ozonation on the H_2O_2/UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry, *Wat. Sci. Tech.,* **45,** 297-304.

Arslan I.A. and Balcıoglu, I.A., 2001. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O3, H2O2,/UV-C and their sequential application, *J Chem. Tech. and Biotech.,* **76**, 53-60.

Augugliaro, V., Palmisano, L., Sclafani, A., Minero, C. and Pelizetti, E., 1988. Photocatalytic degradation of phenol in aqeous titanium diokside dispersions, *Tox.. Environ. Chem.,* **16**, 89–109.

Azbar, N., Yonar, T. and Kestioglu, K., 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, Chemosphere, **55**, 35–43.

Baxendale, J.H. and Wilson, J.A. 1957. Photolysis of hydrogen peroxide at light intensities, *Trans. Farady Soc*., **53**, 344–356.

Behnajady, M., Modirshahla, N. and Shokri, M., 2003. Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/ H_2O_2 :influence of operational parameters, *Chemosphere,* **55,** 129-134.

Beltran, F.J., Ovejera, G. and Rivas, J., 1996. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water.3.UV radiation combined with hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **35**, 883-890.

Benitez, E.J., Beltran-Heredia, J., Acero, R.L., and Gonzalez, T., 1996. Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: ozone/UV radiation and H2O2/UV radiation, *Water Res.*, **30,** 1597-1604.

Bennie, D.T., 1999. Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates, *Water Qual. Res. J.*, **34,** 79-122.

Bing, W.Z, An, T.C., Xiao X.M,. Fu, J.M., Sheng,G.Y., and Cui, M.C., 2003. Photochemical degradation performance of Quoline aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *J.Environ.Sci.Health*, **A38,** 2599-2611.

Bolton, J. R. and S. R. Cater, 1994. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water. an introduction. in Surface and Aquatic Environmental Photochemistry, G. Hetz, R. Zepp and D. Crosby, Eds., CRC Press, Boca Raton, FL, Chapter **33,** 467-490.

Britton L.N., 1998. Surfactants and the environment – review. *J. Surfact. Deterg.* **1**, 109-117.

Broze, G., 1999. Handbook of Detergents, Marcel Dekker Inc., New York Basel, Hong Kong.

Buxton,G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constant for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^{\bullet}$OH/O-) in aqeous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **17**, 513-886.

Calvert , J.G. and Pitts Jr., J.N., 1966. *Photochemistry*. John Wiley and Sons, Inc., New york, USA, 899 pp.

Carey, J.H, 1992. An introduction to AOP for destruction of organics in wastewater, *Water Poll.Res.,* **27,** 1-21.

Cisneros, R.L., Espinoza, A.G. and Litter M.I., 2002. Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere*, **48,** 393–399.

Cleaner Production Program-CPP, 2002. Textile chemicals sector, In: *Final Environ. Report*, 297- 304.

Comber, M.H.I., Williams, T.D. and Stewart, K.M., 1993. The effects of nonylphenol on Daphnia magna, *Water Research*, **27,** 273-276.

Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W. and Green S.A., 1999. A Kinetic Model for H_2O_2/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor, *Wat. Res.*, **33**, 2315-2328.

Daifullah, A. and Mohamed, M., 2004. Degradation of benzene, toluene ethylbenzene and p-xylene (BTEX) in aqueous solutions using UV/ H_2O_2 system. *J. Chem. Tech. Biotech.,* **79,** 468–474.

Di Corcia, A., 1998. Characterization of surfactants and their biointermediates by liquid chromatography-mass spectrometry, *J.Chromatography*, **A 794,** 165-185.

Environmental Protection Agency, 1998. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, *CERI U.S. Government Printing Office, Ohio, US*, pp. 2-1, 2-2.

EPA, 1995. Manual – Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry.

EURATEX, 1997. Importance of the Textile and Clothing Industry in EUROPE.

EURATEX, E.-D., 2000. Textile Industry BREF document (Chapter 2-6).

Fiehn, O.J., Wegener, J., Jochimsen and M. Jekel, 1998. Analysis of the Ozonation of 2-Mercaptobenzothiazole in Water and Tannery Wastewater Using Sum Parameters, Liquid- and Gas Chromatography and Capillary Electrophoresis, *Wat. Res.* **32**, 4, 1075-1084.

Galindo, C. and Kalt, A., 1998. UV/H_2O_2 oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, *Dyes and Pigments*, **40**, 27–35.

Germirli, F., Tünay, O.and Orhon, D., 1990 An Overview of the Textile Industry in Turkey-Pollution Profiles and Treatability Characteristics, *Wat. Sci.Tech.,* **22,** 265-274.

Georgiou D., Melidis P., Aivasidis A. and Gimouhopoulos K., 2002. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Dyes and Pigments*, **52**, 69- 78.

Gianluca, C. and Nicola, R., 2001. Technical note, the treatment and reuse of wastewater in the textile industry means of ozonation and electroflocculation, *Wat.Res.*, **35**, 567-572.

Giolando, S.T., R.A. Rapaport, R.J. Larson, T.W. Federle, M. Stalmans and P. Masscheleyn, 1995. Environmental fate and effects of DEEDMAC: A new rapidly biodegradable cationic surfactant for use in fabric softeners, *Chemosphere*, **30,** 1067-1083.

Glaze, W.H., Kong, J. and Lay, Y., 1995. Advanced oxidation processes, Akinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo 3-chloro propane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation, *Ind. Eng. Chem. Res*., **34**, 2314–2323.

Glaze, W.H. 1987. Drinking-water treatment with ozone, *Environ.Sci.Tech.,* **21,** 224-230.

Gottschalk, C., Libra, J. A. & Saupe, A., 2000. *Ozonation of Water and Waste Water*. Wiley-VCH.

Haigh, S.D., 1996. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil, *The Science of the Total Environment,* **185,** 161-70.

Han, D.H., Cha, S.Y. and Yang, H.Y., 2004. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irrdation in UV/H_2O_2 process and kinetic study, *Wat. Res.*, **38,** 2782- 2790.

Holland, P. M. And Rubini, P., 1996. In Mixed Surfactant Systems: An Overview; M., H. P., Rubingh, D. N., Eds.; *American Chemical Society*, Washington, DC, 1996.

Hörsch, P., Speck, A. and Frimmel, F.H., 2003. Combined advanced oxidation and biodegradtion of industrial effluents from the production of stilbene-based fluorescent whitening agents, *Wat. Res.,* **37,** 2748-2756.

Huang, C., Dong, C. and Tang, Z., 1993. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Mgmt.*, **13**, 361–377.

Hwang, S., Bouwer, E. and Larson, S.L., 2003. Decolorization of alkaline TNT hydrolysis effluents using UV/H_2O_2, *Haz. Mat.*, **108,** 61-67.

IPPC, 1996. Council Directive 96/61/EC of September 9th 1996 concerning the Integrated Pollution Prevention Control (IPPC) in the Textile Industry, Official Journal 257, 10/10/1996P, 0026-0040, Brussels.

ITKIB, İstanbul Tekstil ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri, 2005. İhracat Raporu.

Jensen, J., 1999. Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment, *Sci Tot. Environ.* **226,** 93-111.

Jobling, S. and Sumpter, J. P., 1993. Detergent components in sewage effluent are weakly estrogenic to fish - An in-vitro study using rainbow-trout (Oncorhynchus mykiss) hepatocytes, *Aquat. Toxicol.* **27,** 361-372.

Kang, S., Yen, H. and Yang, H., 2003. Treatment of textile effluents by H_2O_2/UV oxidation combined with RO separation for reuse. Journal of environmental science and health, *Toxic/Hazardous Subs.& Environ. Eng.,* **A38**, 1327-1339.

Korrman, C., Bahneman, D.W. and Hoffman, M.R., 1988. Photocatalitic production of H_2O_2 organic peroxides in aqueous suspensions of TiO2, ZnO and desert sand, *Env. Sci. Tech.*, **22,** 798-806.

Kuhnt, G., 1993. Behaviour and fate of surfactants in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, **12,** 1813-1820.

Kurbus, T., Slokar, M.Y., Le Marechal, A.M. and Voncina D.B., 2003a. The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H_2O_2/UV treatment of model textile water, *Dyes and Pigments*, **58,** 171-178.

Kurbus, T., Le Marechal, A.M. and Voncina, D.B., 2003b. Comparison of H_2O_2/UV, H_2O_2/O3 and H_2O_2/Fe^{2+} processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes, *Dyes and Pigments,* **58,** 245-252.

Ledakowicz, S., 1998. Integrated processes of chemical and biological oxidation of wastewaters, *Environ. Protect. Eng*., **24**: 35-47.

Lee, Y., Lee C. and Yoon, J., 2004. Kinetic and mechanism of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/ H_2O_2 process, *Wat. Res.,* **38,** 2579-2588.

Leifer, A., 1988. The kinetics of environmental photochemistry, *Theory and Practise.* ACS Professional Reference Book, York, PA, 304 pp.

Legrini, O., Olivers, E. and Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment, *Chem. Res.,* **93,** 671–698.

Lin, Z., Wang, G., Demellot, D.E. and Floros, J., 1999. An alternatively spliced surfactant protein B mRNA in normal human lung: disease implication, *Biochem. J.*, **343,** 145-149.

Liwarska-Bizokojc, E., Miksch, Korneliusz, Malachowska-Jutsz, A. and Kalka, J., 2005. Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and noionic surfactants, *Chemosphere,* **58,** 1249–1253.

Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G. and Kiwi, J., 2003. Kinetic investigation on UV and UV/H_2O_2 degradations of pharmeceutical intermediates in aqueous solution, *J. Photochem. Nad Photobiology*, ***156,*** 121-126.

Majcen Le Marechal, A., Slokar Y. M.and Tanger, J., 1997. Decolorization of cholorotriazine reactive azo dyes and with H_2O_2/UV, *Dyes and Pigments*, **33,** 281-298.

Mangas, E., M.T. Vaquero, L. Comellas and F. Broto-Puig, 1998. Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils, *Chemosphere,* **36,** 61-73.

Mariana N., Ilie S., Ayfer Y. and Antonius K., 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/H2O2 oxidation, *Dyes and Pigments*, **53**, 93-99.

Mazellier, P., Rachel, A. and Mambob, V., 2004. Kinetics of benzenesulfonates elimination by UV and UV/H_2O_2, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry,* **163,** 389–393.

Metcalf, Eddy, Inc., 2003. Wastewater engineering treatment and reuse, Fourth Edition, McGraw- Hill, New York.

Mezzanotte, V., Castiglioni, F., Todeschini, R. and Pavan, M., 2003. Study on anaerobic and aerobic degradation of different non-ionic surfactants, *Biores. Technol*., **87,** 87–91.

Muruganandham, M. and Swaminathan, M., 2004. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV– H_2O_2 process, *Dyes Pigments*, **62,** 269–275.

Namboodry C.G. and Walsh, W.K., 1996. Ultraviyolet/hydrogen peroxide system for decolorization spent reactive dyebath wastewater, *Am. Dyest. Rep*., **85**, 15-25.

Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet J.P. and Bonnel C., 1990. Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen perxide actinometry, *Wat. Res.,* **24,** 157-168.

Nilsun, H.I., 1999. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation, *Wat.Res.,* **33**, 1080-1084.

O'Connor, J.T., 1972. Environmental Engineering Unit Operations and Unit Processes Laboratory Manual, Association of Environmental Engineering Professors, USA.

Oppenländer, T., 2003. Photochemical purification of water and air : advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts. pp. 11–14.

Parkinson, A., Barry, M.J., Roddick, A.F. and Hobday, M.D., 2001. Preliminary toxicity of water atfer treatment with UV-Irradation and UV-C/H_2O_2, *Wat. Res.,* **35,** 3656-3664.

Parsons, S., 2004. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing.

Perkowski J. and Kos L., 2003. Decolouration of model dye house wastewater with advanced oxidation processes, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **11**, 67-71.

Poole, A.J., 2004. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation, *Water Res*., **38,** 3461-3463.

Rieger, P.-G., Meier, H.-M., Gerle, U., Groth, T. and Knackmuss, H.-J., 2002. Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence, *Biotechnology*, **94**, 101-123.

Rosario L.C., Abel G.E. and Marta I.L., 2002. Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere*, **48**, 393-399.

Rosen, M.J., 1989. Surfactants and interfacial phenomena, John Wiley & Sons, New York, 431p

Scamehorn, J. F., 1986. An Overview of Phenomena Involving Surfactant Mixtures," Phenomena in Mixed Surfactant Systems, American Chemical Society, Potsdam, New York, pp. 1-29.

Sanz, J., Lombrana, J. I., De Luis, A.M. and Varona, F., 2003. UV/H_2O_2 Chemical okxidation for high loaded effluents : A degradation kinetic study of LAS surfactant wastewaters, *Enviro. Tech.,* **24,** 903-911.

Sheng H.L. and Chi M.L., 1993. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation, *Wat. Res.*, **27**, 1743 – 1748.

Shen, Y.S. and Wang, D.K., 2002. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H2O2 process, *J. Haz. Mat.*, **89**, 267-277.

Shick, M. J., 1987. Surfactant Science Series 23; Marcel Dekker: New York, cap. 6.

Shu, H.-Y., Chang, M.C. and Fan, H.J., 2004. Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/ H_2O_2 process and optimization of operating parameters, *J.Haz. Mat.*, **B113,** 201–208.

Shyh-Fang, K., Chih-Hsiang L. and Hung-Pin, H., 1999. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions, *J. Haz. Mat.*, **65**, 317–333.

Stanislaw, L., Monika, S. and Renata Z., 2001. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes, *J. Biotech.*, **89**, 175-184.

Stanislaw, L. and Monika, G., 1999. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater, *Wat. Res.*, **33**, 2511-2516.

Stumm, W. And morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry*, 2nd edn. John Wiley and Sons, New York, USA, 780 pp.

Surfactant Guide and Formulary, 1997. Tiger Chemical

Sweden, 2001. Comments made by Sweden to the First Draft of the BREF.

Techcommentary, 1996. Advanced oxidation processes for treatment of industrial wastewater. An EPRI community environmental centre pub. No. 1.

The UV/Oxidation Handbook, 1994. Solarchem Environmental Systems, Markham, Ontario, Canada,

Tuhkanen, T., 2004. UV/H2O2 –processes. in Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, ed. Simon Parson, IWA Publishing London, 356 p.

Tunay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, F.G. and Orhon, D., 1996. Color removal from textile wastewaters, *Water Science and Technology* **34**, 9-11.

Tzitzi M., Vayenas D.V. and Lyberatos, G., 1994. Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone, *Wat. Sci. Tech.*, **29**, 151-160.

UBA, 2001. BAT Reference Document – Germany.

UBA, 1994. Reduction of Waste Water in The Textile İndustry, Text 3/94.

Walling., C., 1975. Fenton's Reagent Revisited, *Acc.Chem. Res.*, **8,** 125-131

Wang, R., Chen, C.L. and Gratzl, J.S., 2004. Dechlorination and decolorization of chloro-organics in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes, *Biores. Tech.*, **94**, 267–274.

Wang,Y., and Hong, C.-S. 1999. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO2 suspensions, *Water Res.* **33,** 2031–2036.

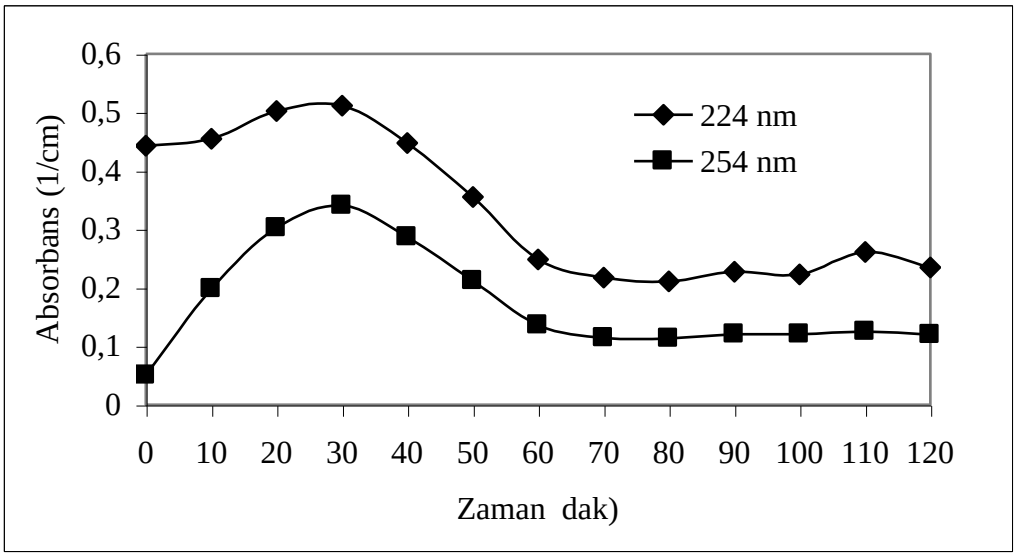
Ying, G. G., 2005. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment, Environ. Intern., in press.

Zhang, W., An, T., Xiao, X., Fu, J., Sheng, G. and Cui, M., 2003. Photochemical degradation performance of quinoline aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *J. Haz. Mat.*, **A38**, 2599–2611.

Zhou, H. and Smith, D.W., 2002. Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Sc.*, **1,** 247-264.

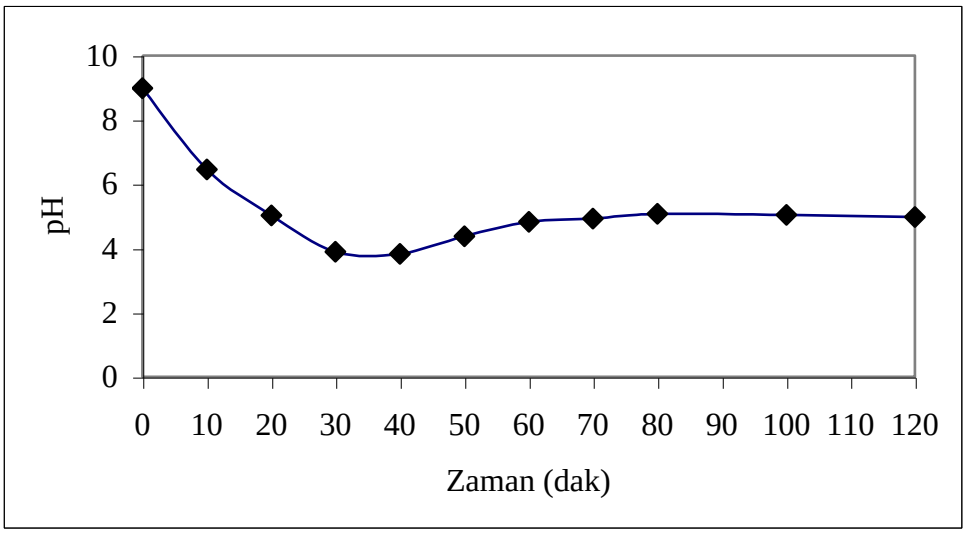
EKLER

Ek A:

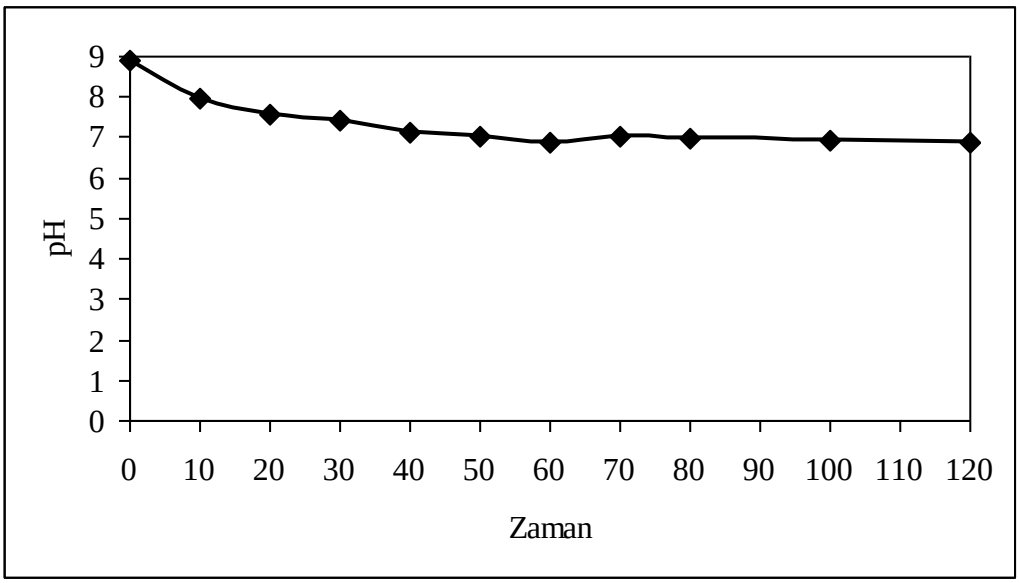


Şekil A.1: Gerçek tekstil hazırlama koşullarında UV absorbansının değişimi. Deneysel koşullar: pH_0= 9.1, $KOİ_0$ = 930 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L, Arıtma Süresi=120 dak.

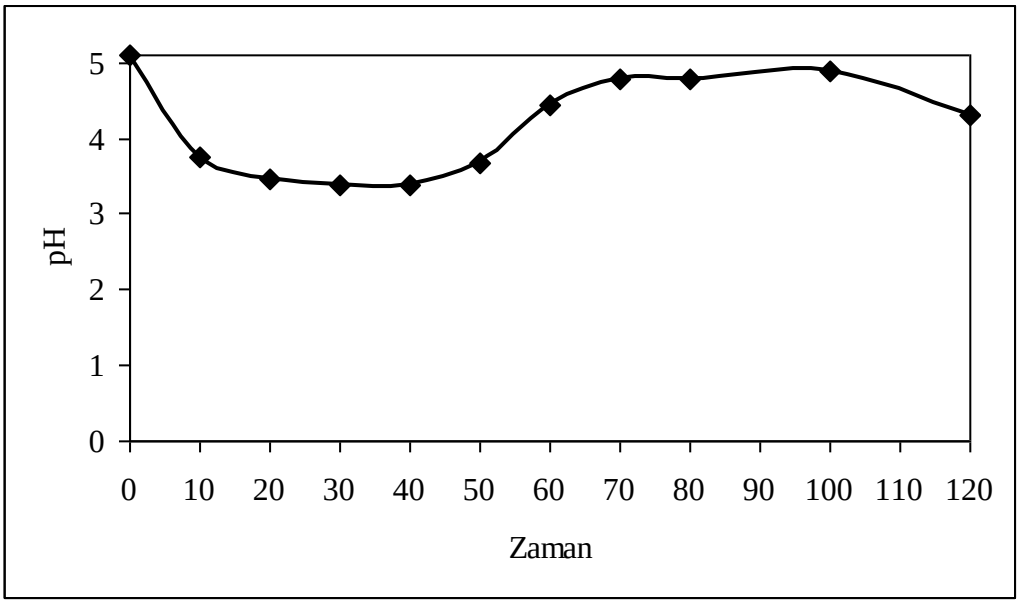
Ek B:



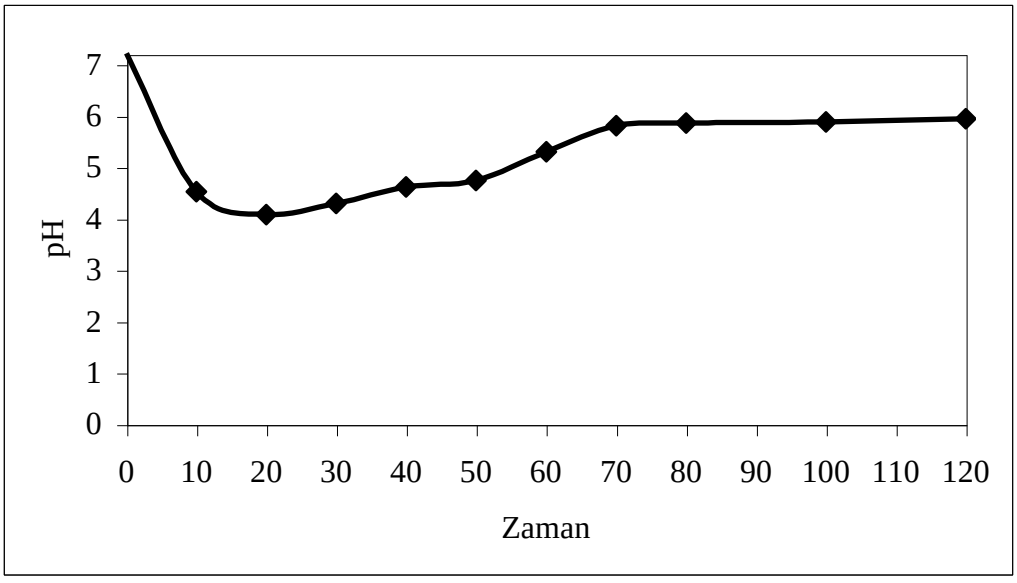
Şekil B.1: YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=9, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/Lve Arıtma süresi=120 dak.



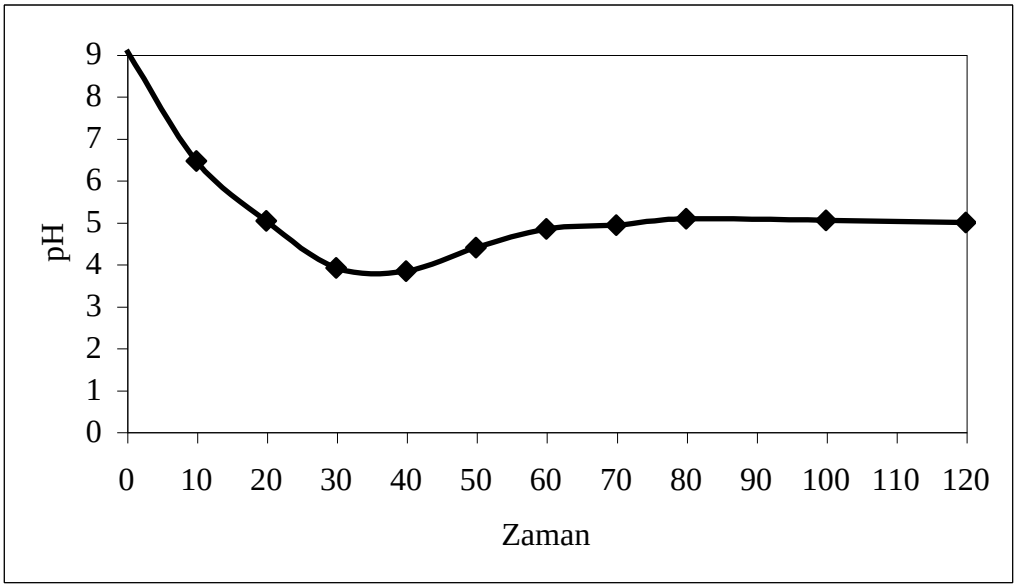
Şekil B.2: Sadece UV ışıkta YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0= 9, $KOİ_0$= 465 mg/L, t =120 dak.



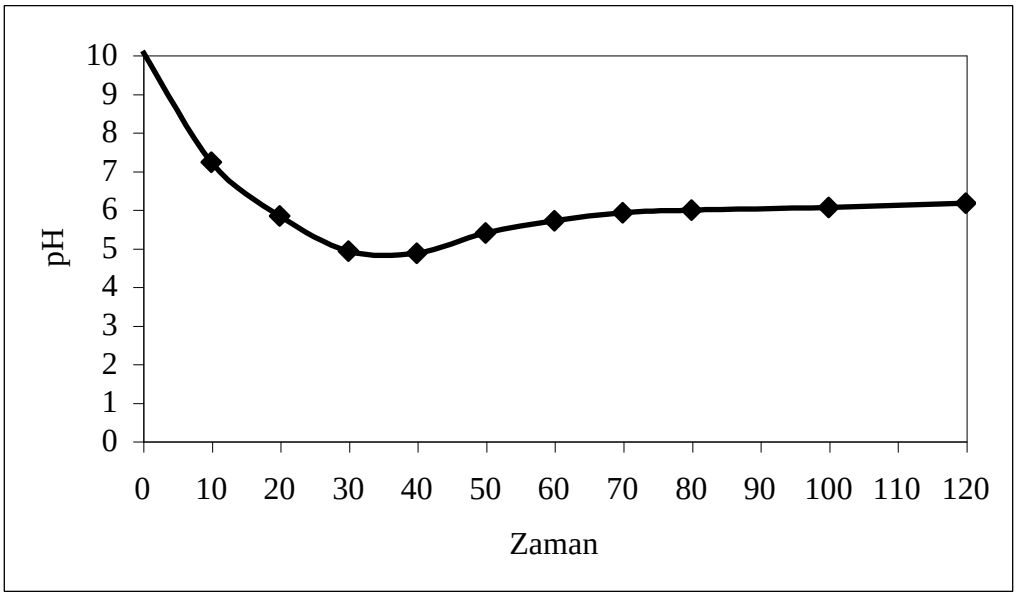
Şekil B.3: YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0= 5.1, $KOİ_0$= 465 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L ve Arıtma süresi=120 dak.



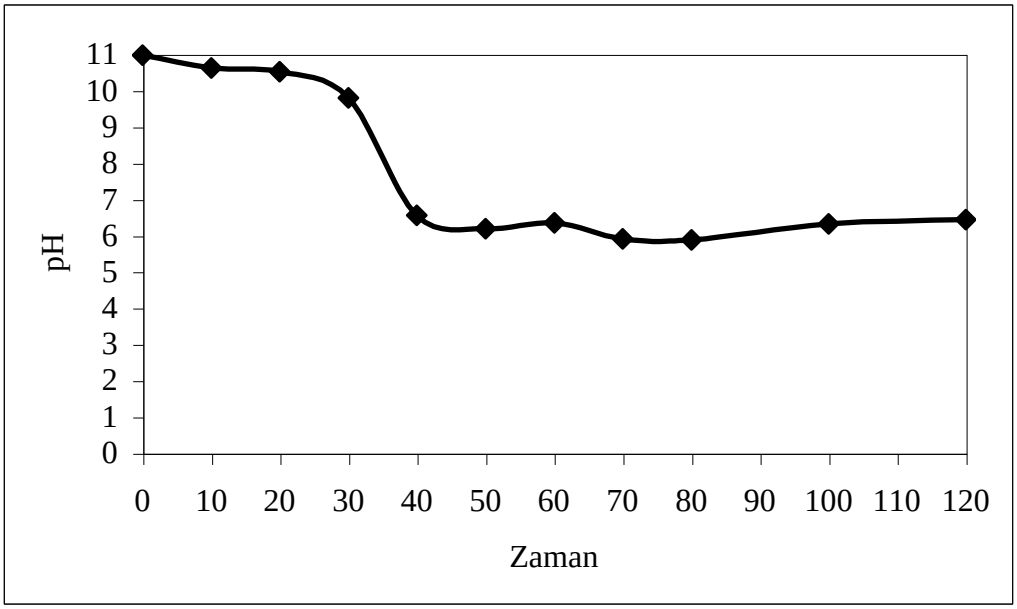
Şekil B.4: YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=7.22, $KOİ_0$= 465 mg/L, $H_2O_{2,0}$= 980 mg/L, t=120 dak.



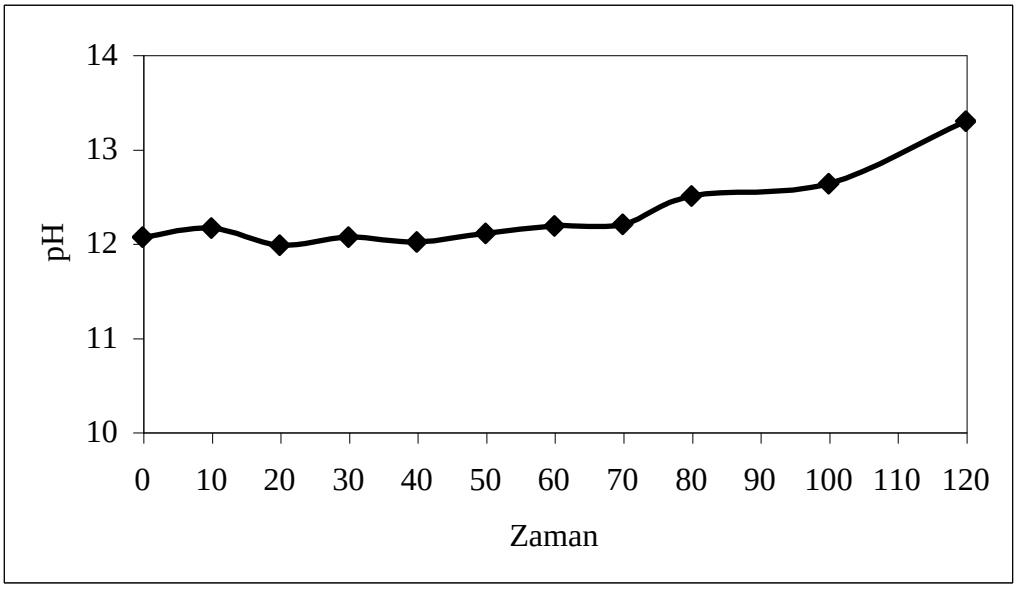
Şekil B.5: YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=9,1, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/L, t=120 dak.



Şekil B.6: YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=10,1, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/L, t=120 dak.



Şekil B.7: YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=10,9, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/L, t=120 dak.



Şekil B.8: YAM'nin fotokimyasal oksidasyonu sırasında zamanla pH'nın değişimi. Deneysel koşullar: pH_0=12, $KOİ_0$=465 mg/L, $H_2O_{2,0}$=980 mg/L, t=120 dak.

ÖZGEÇMİŞ

Çevre Mühendisi Elif ERDİNÇ, 1979 yılında Sivas'ın Divriği ilçesinde doğmuştur. Ümraniye Mehmetçik Süper Lisesi'ni 1995 yılında bitirmiş eğitimine 3 yıl süre ile ara vermiştir. 1998 yılında girdiği Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2002 yılında Bölüm birincisi olarak mezun olmuştur. 2002 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda yüksek lisansa başlamıştır ve halen burada eğitimine devam etmektedir.