



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
SÜLFAT RADİKALİ-BAZLI OKSİDASYON
YÖNTEMLERİYLE ARITIMI**

Özlem ŞENSOY

Yüksek Lisans Tezi

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç.Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ**

2021

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ SÜLFAT RADİKALİ-BAZLI
OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE ARITILMASI**

Özlem ŞENSOY

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç.Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde eksiksiz biçimde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Özlem ŞENSOY

İMZA



Bu tez NKÜBAP tarafından NKUBAP.06.GA.20.271 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ SÜLFAT RADİKALİ-BAZLI OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE ARITILMASI

Özlem ŞENSOY

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksuların arıtımı için kullanılan ileri oksidasyon yöntemlerinden Persülfat ile Peroksimonosülfat oksidasyon yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan araştırmaya göre kullanılan atıksu işletim ve üretim koşullarından dolayı oldukça fazla KOİ ve renk içeriğine sahiptir. Atıksularda genel olarak bulunan pH, KOİ, renk, askıda katı madde, amonyak vb. kirleticiler sebebiyle bu kirleticilerin gideriminde verimliliği arttırmak için ileri oksidasyon yöntemlerinin tercih edilmektedir. Çalışmada tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PS ve UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında en iyi organik madde ve renk giderimi sağlanan KOİ/PS ve KOİ/PMS oranı ve pH değeri belirlenmiştir. Tekstil atıksuyunun arıtımında KOİ, TOK, UV₂₅₄, UV₂₈₀ ve renk (RES436, RES525 ve RES620) konsantrasyonlarının değişimi zamana bağlı olarak incelenmiştir. Tekstil atıksularının arıtılmasında UV/PS ve UV/PMS oksidasyonu renk giderimi olarak birbirine yakın giderim sağlamış ve %95'in üzerinde renk giderimi her iki proseste de elde edilmiştir. Atıksuyun arıtımında KOİ, TOK gibi organik madde içeriğinin arıtımı karşılaştırıldığında ise UV/PS oksidasyonu ile daha yüksek giderim gözlenmiştir. UV/PS oksidasyonu ile KOİ/PS 1/5 oranında ve pH 7 değerinde %86,5 KOİ, %65,7 TOK giderimi elde edilirken, UV/PMS oksidasyonunda ile KOİ/PMS 1/10 oranında ve pH 7 değerinde %67,3 KOİ, %36,9 TOK giderimine ulaşılmıştır. Sonuç olarak tekstil atıksularının arıtımında organik madde ve renk giderimi açısından UV/PS oksidasyonunun UV/PMS oksidasyonundan daha iyi olduğu kanısına varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Atıksu arıtımı, persülfat oksidasyonu, peroksimonosülfat oksidasyonu, ileri oksidasyon yöntemleri

2021, 84 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

TREATMENT OF TEXTILE INDUSTRY WASTEWATER BY SULPHATE RADICAL- BASED OXIDATION PROCESSES

Özlem ŞENSOY

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

In this study, Persulfate and Peroxymonosulfate oxidation methods, which are among the advanced oxidation methods used for the treatment of textile industry wastewater, were used. According to the research, the wastewater used has quite a lot of COD and color content due to the operating and production conditions. Generally found in wastewater, pH, COD, color, suspended solids, ammonia, etc. advanced oxidation methods are preferred to increase the removal efficiency of these pollutants. In the study, COD/PS or COD/PMS ratio and pH value were determined to provide the best organic matter and color removal in the treatment of textile industry wastewater by UV/PS and UV/PMS oxidation. In the treatment of textile wastewater, the change of COD, TOC, UV₂₅₄, UV₂₈₀ and color (RES₄₃₆, RES₅₂₅ and RES₆₂₀) concentrations were investigated over time. In the treatment of textile wastewater, UV/PS and UV/PMS oxidation provided close removal to each other as color removal and over 95% color removal could be achieved in both processes. Comparing the treatment of organic matter content such as COD and TOC in wastewater treatment, a higher removal rate was observed by UV/PS oxidation. With UV/PS oxidation, 86.5% COD, 65.7% TOC removal were achieved at COD/PS: 1/5 and pH 7, while 67.3% COD, 36.9% TOC removal were achieved by UV/PMS oxidation COD/PMS: 1/10 and pH 9. As a result, it was concluded that UV/PS oxidation is better than UV/PMS oxidation in terms of organic matter and color removal in the treatment of textile wastewater.

Key words: Wastewater treatment, persulfate oxidation, peroxymonosulphate oxidation, advanced oxidation methods

2021, 84 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	vi
ŞEKİL DİZİNİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	x
TEŞEKKÜR.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi.....	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı.....	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	1
2.1. Tekstil Endüstrisi	1
2.1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Oluşum Şekilleri	2
2.1.1.1. Haşılama ve haşıl sökme işlemi.....	3
2.1.1.2. Yıkama işlemi	3
2.1.1.3. Yün karbonizasyonu işlemi.....	4
2.1.1.4. Ağartma işlemi.....	4
2.1.1.5. Boyama işlemi	4
2.2. Sülfat Radikali Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri	4
2.2.1. Peroksimonosülfat (PMS) İleri Oksidasyon Prosesi.....	6
2.2.2. Peroksimonosülfat (PMS) Aktivasyon Yöntemleri	7
2.2.2.1. Isı ile aktivasyon yöntemi	7
2.2.2.2. UV ile aktivasyon yöntemi	8
2.2.3. Peroksimonosülfat (PMS) Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler	9
2.2.3.1. UV etkisi	9
2.2.3.2. Sıcaklık etkisi.....	9
2.2.3.3. pH etkisi	10
2.2.3.4. Metal katalizör etkisi.....	10
2.2.4. Persülfat (PS) İleri Oksidasyon Prosesi	10
2.2.5. Persülfat (PS) Aktivasyon Yöntemleri	12
2.2.5.1. Isı ile persülfat aktivasyonu	12

2.2.5.2. Baz ile persulfat aktivasyonu	13
2.2.5.3. UV ile persulfat aktivasyonu	14
2.2.5.4. Geçiş metalleri ile persulfat aktivasyonu	15
2.2.5.5. Demir ile persulfat aktivasyonu	16
2.2.6. Persulfat (PS) Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler	16
2.2.6.1. Sıcaklık etkisi	16
2.2.6.2. UV etkisi	16
2.2.6.3. Persulfat konsantrasyonu etkisi	16
2.2.6.4. pH etkisi	17
2.2.6.5. İyon etkisi	17
2.2.6.6. Reaksiyon süresi etkisi	17
2.3. Atıksuların Persulfat (PS) ve Peroksimonosulfat (PMS) Oksidasyonu ile Yapılan Atıksu Arıtımı Çalışmaları	18
2.3.1. Atıksuların Persulfat Oksidasyonu ile Arıtılması	18
2.3.2. Atıksuların Peroksimonosulfat Oksidasyonu ile Arıtılması	21
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Çalışmada Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyu	24
3.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Persulfat (PS) ve Peroksimonosulfat (PMS) Oksidasyonu ile Arıtım Çalışmaları	24
3.2.1. Sıcaklık/PS Oksidasyon Prosesi Çalışmaları	25
3.2.2. UV/PS ve UV/PMS Oksidasyon Prosesi Çalışmaları	26
3.3. Analiz Metodları	27
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR	30
4.1. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Sıcaklık/PS Oksidasyon Prosesi ile Arıtım Çalışmaları	30
4.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun UV/PS Oksidasyon Prosesi ile Arıtım Çalışmaları	34
4.2.1. UV/PS oksidasyon Prosesinde KOİ/PS Oranı Etkisi	34
4.2.2. UV/PS Oksidasyon Prosesinde pH Etkisi	41
4.3. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun UV/PMS Oksidasyon Prosesi ile Arıtım Çalışmaları	47
4.3.1. UV/PMS Oksidasyon Prosesinde KOİ/PMS Oranı Etkisi	47
4.3.2. UV/PMS Oksidasyon Prosesinde pH Etkisi	54
4.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun UV/PS ve UV/PMS Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımının Karşılaştırması	61
5. SONUÇLAR	63

KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	66



ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tekstil endüstrisinde bulunan genel kimyasallar (Sevimli, 2000)	2
Çizelge 2.2. PMS aktivasyon metotları	8
Çizelge 2.3. Persülfat ve persoksimonosülfatın özellikleri (Whang ve Whang, 2018).....	12
Çizelge 2.4. Atıksu arıtımında persülfat oksidasyon prosesi ile yapılan çalışmalar	19
Çizelge 2.5. Atıksu arıtımında peroksimonosülfat oksidasyon prosesi ile yapılan çalışmalar.	21
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan tekstil endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu	24
Çizelge 4.1. Tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında UV/PS ve UV/PMS oksidasyonunun karşılaştırması.....	62



ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 3.1. Sıcaklık/PS oksidasyon düzeneği.....	25
Şekil 3.2. UV/PS ve UV/PMS oksidasyon düzeneği	27
Şekil 4.1. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C).....	30
Şekil 4.2. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında UV ₂₅₄ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C).....	31
Şekil 4.3. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında UV ₂₈₀ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C).....	32
Şekil 4.4. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES ₄₃₆ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C).....	33
Şekil 4.5. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES ₅₂₅ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C).....	33
Şekil 4.6. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES ₆₂₀ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C).....	34
Şekil 4.7. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	35
Şekil 4.8. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında UV ₂₅₄ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	36
Şekil 4.9. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında UV ₂₈₀ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	37
Şekil 4.10. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında pH değişimi (Başlangıç pH: 7).....	38
Şekil 4.11. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES ₄₃₆ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	39
Şekil 4.12. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES ₅₂₅ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	39
Şekil 4.13. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES ₆₂₀ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	40
Şekil 4.14. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında TOK ve KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	41
Şekil 4.15. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde KOİ giderimi (KOİ/PS: 1/5).....	42
Şekil 4.16. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV ₂₅₄ giderimi (KOİ/PS: 1/5).....	43
Şekil 4.17. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV ₂₈₀ giderimi (KOİ/PS: 1/5).....	43

Şekil 4.18. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde pH değişimi (KOİ/PS: 1/5).....	44
Şekil 4.19. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde RES ₄₃₆ giderimi (KOİ/PS: 1/5).....	45
Şekil 4.20. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde RES ₅₂₅ giderimi (KOİ/PS: 1/5).....	45
Şekil 4.21. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde RES ₆₂₀ giderimi (KOİ/PS: 1/5).....	46
Şekil 4.22. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde TOK ve KOİ giderimi (KOİ/PS: 1/5).....	47
Şekil 4.23. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	48
Şekil 4.24. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında UV ₂₅₄ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	49
Şekil 4.25. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında UV ₂₈₀ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	50
Şekil 4.26. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında pH değişimi (Başlangıç pH: 7).....	50
Şekil 4.27. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında RES ₄₃₆ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	51
Şekil 4.28. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında RES ₅₂₅ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	52
Şekil 4.29. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında RES ₆₂₀ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	53
Şekil 4.30. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında TOK ve KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7).....	54
Şekil 4.31. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde KOİ giderimi (KOİ/PMS: 1/10).....	55
Şekil 4.32. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV ₂₅₄ giderimi (KOİ/PMS: 1/10).....	56
Şekil 4.33. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV ₂₈₀ giderimi (KOİ/PMS: 1/10).....	57
Şekil 4.34. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde pH değişimi (KOİ/PMS: 1/10).....	57
Şekil 4.35. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde RES ₄₃₆ giderimi (KOİ/PMS: 1/10).....	58
Şekil 4.36. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde RES ₅₂₅ giderimi (KOİ/PMS: 1/10).....	59

Şekil 4.37. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde RES ₆₂₀ giderimi (KOİ/PMS: 1/10).....	60
Şekil 4.38. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde TOK ve KOİ giderimi (KOİ/PMS: 1/10).....	61



SİMGELER VE KISALTMALAR

μM	: Mikromolar
μm	: Mikrometre
NaOAc	: Sodyum asetat
PMS	: Persoksimonosülfat
PS	: Persülfat
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
AKM	: Askıda katı madde
UAKM	: Uçucu askıda katı madde
TAM	: Toplam askıda madde
TKM	: Toplam katı madde
TOK	: Toplam organik karbon
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
H_2SO_4	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
İOP	: İleri oksidasyon prosesleri
O_3	: Ozon
OH	: Hidroksil radikali

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın yűrűtűlmesi sırasında desteęini esirgemeyen ve daima yanımda olan danıőmanım Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ'ye ve tűm űęrenim hayatımda benden desteęini esirgemeyen çok deęerli hocalarıma, ayrıca hayatım boyunca yanımda olan sevgili aileme sonsuz sevgi ve teőekkűrlerimi sunarım.

Temmuz, 2021

Ųzlem ŐENSOY

evre Műhendisi

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünyada ve ülkemizde yayılan hızlı nüfus artışı ve buna bağlı olarak da sanayinin artması ile birlikte yaşadığımız çevrede endüstrinin sebep olduğu çevre kirlilikleri kaçınılmaz bir hal almıştır. Toprakta, havada ve suda oluşan kirlilikler canlılar için olumsuz yaşam koşullarını ön plana çıkarmıştır. Endüstriden kaynaklanan atıksuların alıcı ortama direk deşarjı hem su kaynaklarımızı hem de toprakları olumsuz yönde etkilemektedir.

Organik maddelerin yoğun olduğu atıksuların arıtımı için genel anlamda ilk olarak biyolojik arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Hem maliyet açısından diğer yöntemlere nazaran daha uygundur hem de işletme koşulları daha kolaydır. Bu yöntemle birlikte eldeki atığın istenilen özellikte olmaması sebebiyle istenilen maksimum verime ulaşamama, uzun hidrolik kalış süreleri ve çok fazla alan gereksinimi gibi sorunlarla karşılaşmak da mümkündür. Biyolojik arıtma yöntemleri, kirleticilerin biyolojik açıdan giderilememesi sebebiyle pek etkili olamamaktadır.

Fizikokimyasal yöntemler ise (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) kirleticilerin giderilmesinde etkili olmalarına rağmen, kirleticinin ortam değiştirmesinden ötürü pek kullanılmamaktadır. Bu sebeple, ileri oksidasyon prosesi biyolojik olarak ayrışamayan ya da yüksek kimyasal stabiliteye sahip olduğu bilinen atıksuların arıtımında kullanılması uygun kabul edilmektedir. İleri oksidasyon prosesi aynı zamanda organik yükü yüksek olan atıksular için oldukça etkin bir arıtma yöntemidir. Bu yöntemde arıtım süresi kısadır ve bu özellik sistemi daha da kullanılabilir hale getirmiştir. Bu proseslerle kirletici biyolojik olarak ayrıştırılabilen ara ürünlere dönüşmekte ve kirleticinin kısmi oksidasyon toksisitesi giderilmektedir. İleri oksidasyon prosesinin en önemli dezavantajları arasında, kirleticinin organik yada inorganik olduğu ayrımını yapmadan reaksiyona girerek hedef kirleticinin yanındakileri de oksitlemesidir.

Bu çalışmada atıksuların arıtılması için persülfat ve peroksimonosülfat oksidasyonu kullanılmış olup aynı zamanda sisteme etki eden sıcaklık ve UV gibi parametrelerin giderime etkileri üzerindeki performansları değerlendirilmiştir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmada yüksek kirlilik ve renk içeriğine sahip tekstil endüstrisi atıksuyunun persülfat (PS) ve peroksimonosülfat (PMS) oksidasyonu ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada sülfat oksidasyonunun aktivitesi UV ışık ile sağlanmıştır. Persülfat oksidasyonunda farklı KOİ/PS oranlarında yani persülfat konsntrasyonlarında ve farklı pH değerlerinde atıksu arıtım çalışmaları yapılarak en iyi organik madde ve renk giderimi sağlanan KOİ/PS oranı ve pH değeri belirlenmiştir. Peroksimonosülfat oksidasyonunda da farklı KOİ/PMS oranlarında ve farklı pH değerlerinde atıksu arıtım çalışmaları yapılmış olup, en iyi organik madde giderimi ve renk giderimi sağlanan KOİ/PMS oranı ve pH değeri belirlenmiştir. Her iki sülfat oksidasyonu ile yapılan atıksu arıtım çalışmaları sonucunda elde edilen giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisinde genellikle fazla miktarda su ve kimyasal tüketilmektedir. Uygulanan yöntemlerin özelliklerine bağlı olarak kullanılan su miktarları da değişiklik göstermektedir. Üretim sonucu ortaya çıkan yüksek miktarda kirlilik içeren proses atıksuları, atıksu arıtma tesislerinde arıtılmadan alıcı ortama deşarjının söz konusu olması durumunda hem çevre kirliliği yaratmakta hem de insan sağlığını tehdit etmektedir. Tekstil atıksularındaki başlıca kirleticiler, yüksek askıda katı maddeler, yüksek miktarda organik ve inorganik kirleticiler, kimyasallar, boyalar, bulanıklık, ağır metaller, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), asitlik, azot ve diğer çözüner maddelerdir. Tekstil atıksuları genellikle renkli olduğundan, alıcı ortama verildiklerinde ışık geçirgenliğini azalttığı için sucul ortamdaki fotosentetik aktiviteyi olumsuz olarak etkilemektedir. Aynı zamanda boya içindeki maddelerin sucul ortamda birikmesi toksik ortam oluşmasına sebep olmaktadır. Diğer atıksular ile kıyaslandığında tekstil atıksularının hem kirletici miktarı hem de kirletme yükü daha fazla olmaktadır. Boyar maddelerin bu tarz alıcı ortamlardan giderilmesi hem kimyasal yapılarına bağlı olarak hem de boya sentetik köklerine bağlı olarak oldukça zor işlemlerdendir. Boyama işlemi sonucunda alıcı ortama gelen suların içerisinde oldukça fazla miktarda boya banyo parçacıkları ve fikse olmamış boyar maddeler bulunmaktadır.

Boyama işlemi yapılırken kullanılan kimyasal maddeler, biyolojik olarak ayrışmamakta, fizikokimyasal ve biyolojik olarak (koagülasyon, çöktürme vb.) işlemlere karşı direnç göstermektedir (İnce ve Gönenç, 1987). Çizelge 2.1.'de tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan kimyasallar verilmiştir.

Tekstil endüstrisi içerisinde kullanılan hammaddeler farklı boyutlarda olabilmektedir. Bunlar doğal, sentetik ve yapay olmak üzere üç farklı grupta incelenmektedir. Tekstil atıksularının renkleri genelde içerisindeki boyar maddenin rengini almaktadır. En çok gri renkli olmakla birlikte koyu renkleri de içermektedir. Tekstil boyama ve boyama sonrası işlemlerden sonra meydana gelen atıksuların içerisindeki kirleticilerin giderilmesi için yirmi yıldan fazladır ileri oksidasyon yöntemlerinden Fenton, UV, hidrojen peroksit, ozon vs. gibi işlemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler sulardan daha çok renk, KOİ, TOK gidermek için kullanılmaktadır (Lin ve Lai, 2000, Chen vd., 2003).

Çizelge 2.1. Tekstil endüstrisinde bulunan genel kimyasallar (Sevimli, 2000)

Tanım	Örnek	Fonksiyon
Mineral Asitler	Sodyum klorür Sodyum sülfat Magnezyum sülfat	Boyanın elyafa geçmesi Geciktirici
Organik Asitler	Formik asit Asetik asit Sitrik asit	Reçine küründe katalizör pH kontrolü
Alkaliler	Kostik Soda külü Amonyak Sodyum bikarbonat Boraks	pH kontrolü Boyanan elyaflar için aktivatör Nötralizasyon
Ağır metaller	Bakır Krom Kobalt	Boyanın elyafa tutunmasını arttırmak
Boyar maddeler	Çeşitli renkli boyalar	Boyanın elyafa tutunmasını arttırmak

Tekstil endüstrisinde pişirme, ağartma, boyama gibi birçok işlem yapılırken yüksek miktarlarda su kullanımı mevcut olmaktadır. Bu sebeple atıksuyun debisi oldukça yüksek değerlere çıkabilmektedir. Bu atıksuyun içerisinde çoğunlukla ağır metal, renk, yüksek pH değerleri, çözülmüş tuzlar vs. bulunmaktadır ve bu sular 1. derece arıtıma ihtiyaç duyan sulardır. Tekstil atıksularına proses boyunca eklenen çeşitli kimyasallarında ilavesiyle bu arıtma işlemleri daha da zorlaşmaktadır.

2.1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Oluşum Şekilleri

Gerek dünyada gerekse ülkemizde aralıksız üretim yapan sektörlerin başında gelen tekstil için bu hızlı sürekli olan üretim sonucunda atıksularda paralel olarak artış göstermektedir. Gün geçtikçe yenilenen prosesler sebebiyle uygulanan işlemlerin yoğunluğu da baz alınarak yapılanların ortaya çıkan atıksuların kirliliğini olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. Örnek vermek gerekirse haşılama işlemi sonucunda çıkan atıksu miktarı az olmasına rağmen kirlilik miktarı oldukça yüksektir.

Öte yandan diğer işlemler (yıkama, ağartma ve boyama) fazla su kullanımına sebebiyet verdiği için kirlilik oranı düşüğe olsa yüksek miktarda su tüketimine ve atıksu oluşumuna sebep olmaktadır. Oluşan atıksuların bileşimleri hem işletme koşullarına hem de

diğer uygulama basamaklarında kullanılan kimyasallar sebebiyle farklılık gösterebilmektedir. Oluşan bu atıksularda genellikle pH, KOİ, renk ve bunlar gibi birçok parametre yer almaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan her işlemin sonucunda oluşan atıksu farklı karakterizasyon gösterebilmektedir. Bu sebeple oluşan atıksuların standart yöntemlerle arıtılması güç bir hal almaktadır.

2.1.1.1. Haşılama ve haşıl sökme işlemi

Bu yöntem genelde tekstilde dokuma işlemi öncesinde kullanılan bir hazırlık aşaması olarak kullanılmaktadır. Asıl amacı, ipliklerin dokuma sırasında etkisinde kalacağı mekanik etkilerin zararından koruma amaçlı ipliği güçlendirmek için haşıl maddesi kullanılarak liflere mukavemet kazandırmaktadır.

Haşılamaı takip eden haşıl sökme işlemi ise, bu işlemin tam tersi yani iplikler üzerindeki haşıl maddesinin etkisini dindirmek onu etkisiz hale getirmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu işlem sırasında meydana gelen atıksu içerisinde oldukça yüksek miktarda BOİ konsantrasyonu bulunmaktadır.

Boyama ve baskı gibi tekstil yaş işlemleri, kumaşta haşıl kimyasallarının varlığından etkilenir. Örneğin, nişasta oluşumu boya molekülünün iplik/kumaş içine difüzyonunu engeller, bu da boyamadan ve sonra baskıdan önce nişastanın elimine edilmesi gerekmektedir ve bu tür boyutlandırma kimyasallarını uzaklaştırmak için enzimatik veya seyreltik mineral asit hidrolizi veya oksidasyonu kullanılır (Fu ve Lu, 2014).

2.1.1.2. Yıkama işlemi

Yıkama işleminde genel olarak pamuktan istenmeyen malzemeler uzaklaştırılmaktadır. Bunlar yağ, deterjan, gliserol gibi maddelerdir. Yıkama prosesinde de oldukça yüklü miktarda su kullanılmaktadır ve tekstil endüstrisi atıksularında oluşan toplam kirlilik yükünün yaklaşık %50'si yıkama işleminden oluşmaktadır (Bulut, 2011).

Pamuk ve yün elyaflara kıyasla sentetik elyaf yıkaması işleminde daha az su kullanıldığı bilinmektedir. Yıkama işleminde en zor madde yündür. Çünkü içerisinde oldukça fazla miktarda yağ, dışkı, istenmeyen diğer maddeleri içermektedir. Bunların yıkanması için yıkama suyuna katılan kimyasallar atıksuyun pH değerini alkali yapmaktadır.

2.1.1.3. Yün karbonizasyonu işlemi

Burada yıkamayla yada mekanik işlemlere tabi tutulmasına rağmen kirlilikten arındırılmamış yün malzeme için kirliliği giderecek asitler kullanılmaktadır. Bu asitlerin yüne zarar vermemesi oldukça önemlidir. Bu işlem sonucu oluşan atıksuyun özelliğine bakılacak olursa organik kirletici oranı düşük olmasına rağmen içerisinde yüksek miktarda katı madde içerdiği gözlenmiştir.

2.1.1.4. Ağartma işlemi

İşlemin amacı, ipliklerde istenmeyen rengi başka kimyasal maddeler kullanılarak giderilmesidir ve ağartma işlemi sonrasında tekstil malzemesinin boyama ve baskı işlemi artmaktadır (Ali-Zada, 2019).

Ağartma işleminde çoğunlukla asidik ağartma kimyasalları kullanılmaktadır. Fakat çoğu ülkede bu kimyasalların kullanımı yasaklanmıştır. İşlem sonucunda oluşan atıksuyun AKM konsantrasyonu düşük olmasına rağmen NaOH ve pamuk mumu içermektedir.

2.1.1.5. Boyama işlemi

Tekstil endüstrisinde petrol bazlı ürünlerden elde edilen boyalar dokumaya renk vermek amacıyla kullanılmaktadır. Dünyada çok fazla boya çeşidi bulunmakla birlikte her yıl üretilen miktar bunu yaklaşık 10000000000 katıdır (Dos Santos vd., 2007). Bu ünitelerden oluşan atıksu kullanılan boya ve yardımcı kimyasallara bağlı olup, toplam atıksu yükünün yaklaşık %15-20'si bu bölümden oluşmaktadır (Patel ve Vashi, 2015). Boyama işlemi sırasında ve özellikle bu işlem sonrasında fazlasıyla su tüketimi meydana gelmektedir. İşlem sırasında boyanın yüzeylere tutunmasını arttırmak için çeşitli kimyasalların kullanımı mevcuttur ve bu kimyasallar atıksuda temel kirlilik yaratan maddelerdir. İşlem sırasında kullanılan kimyasallar genelde asitler, tuzlar, kompleks yapıcı maddeler, oksitleyici ve taşıyıcılar olarak ayrıştırılabilir. Bu kimyasalların tümü bir arada kullanıldığında arıtma işlemleri için oldukça zorlu süreçlere sebebiyet vermektedir.

2.2. Sülfat Radikali Bazlı İleri Oksidasyon Prosesleri

Son zamanlarda atıksularda ve sularda bulunan toksik yapıdaki maddeler özellikle dünyada önem kazanan konuların başında gelmektedir. Çevrede görülen bazı kirleticiler tam

anlamıyla ayrışmamaktadır. Bu nedenle bu tür kirleticilerin ayrışmaları için ileri oksidasyon prosesleri (İOP) önerilmektedir. Konvansiyonel İOP'ler böyle kirleticilerin gideriminin de ki temel mekanizmaları hidroksil radikaline bağlı olmuştur (Wang ve Wang, 2018). İleri oksidasyon prosesi sayesinde özellikle arıtım süreleri kısalmış ve süreç dakikalar içerisinde gerçekleşmektedir.

İOP'nin en önemli avantajları, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmesidir. Hidroksil radikali ($\text{HO}\cdot$), O_2 atomu üzerine bir eşlenmemiş elektrona sahip kimyasal olarak tanımlanmaktadır (Ghanbari ve Moradi, 2017).

Hidroksil radikalının üretimi için kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Ancak $\text{HO}\cdot$ radikali ile oksidasyon, bazen organik asitler (oksalik asit, formik asit vb.) gibi 17 refrakter olan kirleticilerin oksidasyonunda eksik kalabilmektedir. Bununla birlikte $\text{HO}\cdot$ radikali hedef kirleticinin yanı sıra su/atıksu içerisinde bulunan diğer inorganik (karbonat, bikarbonat, klorür vb.) ve organik maddelerle de reaksiyona girmekte ve hedef kirletici gideriminde ki oksidan miktarı artmakla birlikte aynı zamanda reaksiyon süresi de uzamaktadır.

$\text{SO}_4 \cdot^-$, $\text{HO}\cdot$ karşılaştırıldığında aktivasyon yöntemlerine göre daha yüksek redoks potansiyeline sahiptir. Ayrıca $\text{SO}_4 \cdot^-$ bazı durumlarda daha yüksek seçiciliğe ve daha uzun yarılanma süresine sahiptir. Bu sebeple $\text{SO}_4 \cdot^-$ ortaya çıkan kirletici maddelerin ayrışmasında daha iyi kapasite göstermesi beklenebilmektedir (Wang ve Wang, 2018).

İleri oksidasyon yöntemlerinin avantajları;

- Arıtma süresinin kısa olması
- Kompakt reaktörlerde gerçekleştirilmesi
- Uygulama sırasında hava emisyonunun olmaması

Dezavantajları;

- Oksidanın seçici olmayışı ve oksitlenebilen tüm maddelerle reaksiyona girmesi
- pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, oksidan konsantrasyonu gibi reaksiyon koşullarının hassas olması

- Yüksek konsantrasyonlu atıksuların arıtımında efektif şekilde kullanılamaması

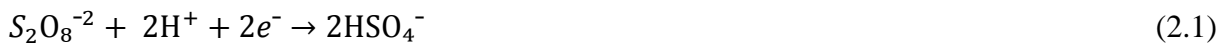
Kimyasal oksidan yöntemi serbest radikal üretmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu oksidanlar başlıca ozon (O₃), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve persülfattır (S₂O₈⁻²). Kendi başlarına kullanıldığında kirletici maddelerin degradasyonunda etkili olamamaktadır. Bu nedenle kirleticilerin degradasyonu için serbest radikallerin aktive edilmesi gerekmektedir (Ghanbari ve Moradi, 2017).

2.2.1. Peroksimonosülfat (PMS) İleri Oksidasyon Prosesi

Peroksimonosülfat, peroksisülfirik aside yakın bir oksijene ve aktif güç taşıyan hidrojen atomu içermektedir. KHSO₅ genellikle daha kararlı bir halde bulunmaktadır. Ticari adı Oxone altında suda çözünürlüğü yüksek, kullanımı kolay ve uygulanabilirlik potansiyeli oldukça yüksektir (Shukla vd., 2010).

PMS, PS ile karşılaştırıldığında daha kısa bağ uzunluğu ile yüksek bir bağ ayrışmasına sahiptir. Genel olarak homolitik bölünmede peroksit bağı radikalleri üretmek için fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır. ISCO'daki oksidanlar ferratlardan çok daha ucuz olmasına rağmen Oxone maliyeti çok geleneksel olarak kullanılanlar arasında en yüksek olanıdır. PMS tek başına çoğu organik kirleticiyi oksitleyebilmektedir. UV ışığıyla aktiv edilmesi ise SO₄⁻ ve HO• radikallerini oluşturmaktadır. Bu iki radikalın birlikte oluşması prosesi tek bir parça haline getirmektedir (Anipsitakis vd.,2004).

Yapılan çalışmalar sonucunda PS anyonlarının toprakta uzun süre kalabileceği belirtilmiştir. Fakat aynı sonuç PMS için geçerli değildir. Daha yüksek pH değerine sahip olan PMS suda stabil değildir, pH 9 da satabilite maksimum değere ulaşır. Çevresel iyileştirmede uygulanan oksitleyici maddeler arasında en güçlüler PS ve PMS'dir. PS'nin azaltılması için standart oksidasyon indirgeme potansiyeli ORP 2.01 V olmaktadır, dolayısıyla bu değer PMS'den daha yüksektir. PS ve PMS için reaksiyonlar Denklem 2.1 ve 2.2'de verilmiştir.



Persülfatın kirletici bozunması için kullanılması durumunda radikaller peroksit bağının bölünmesi üzerine oluşan en önemli etkilerdendir. Radikal oluşumu fotokimyasal olarak veya

peroksit bağının termal bölünmesi yoluyla başlatabilmektedir. Bununla birlikte PMS sülfat radikaline ve hidroksil radikaline ayrışabilmektedir. PMS ve PDS bazlı oksidasyonun anahtarı yüksek oranda kirleticileri parçalama potansiyeline sahip reaktif ürünlerdir (Ghauch vd., 2012).

Esas olarak termal fotolitik, sonolitik, radyolitik aktivasyon ve ayrıca demir oksit manyetik kompozitlere sahip PS ve PMS ozonlama hidroksit iyonları tarafından persülfatın aktivasyonu varlığında fenol tanımlanmıştır. Ayrıca sülfat radikaller PMS'nin kimyasal indirgenmesiyle de üretilmektedir.

2.2.2. Peroksimonosülfat (PMS) Aktivasyon Yöntemleri

PMS aktivasyon metotları Çizelge 2.2'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere PMS'ye etki eden faktörler genellikle serbest radikallerin varlığı nedeniyle gelişmiş oksidasyon süreçleri AOP ile incelenmiştir. AOP'ler homojen veya heterojen olabilmektedir. Homojen iken AOP'ler asidik pH'ta maksimum etki gösterirken heterojen oksidasyon süreçlerinde geniş bir pH spektrumunda işlev gösterebilmektedir (Ahmed vd., 2010).

2.2.2.1. Isı ile aktivasyon yöntemi

Termoliz, geleneksel olarak en çok PS ve PMS aktifleştirmek için yoğun enerjiye rağmen SO₄ yöntemlerinde kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalara göre, yüksek sıcaklıkların toprağı olumsuz etkiyeceğini sonuçlarına ulaşılmıştır. Termal aktivasyon büyük ölçekli PS/PMS aktivasyonu için uygun bir yöntem olmadığı kanısına varılmıştır (Wang ve Wang, 2018).

50 °C üzeri sıcaklıklarda PS/PMS için O-O bağlarının bölünmesinde 140-212 kJ/mol sıcaklık aktivasyonu sırasında önemli rol oynamaktadır (Wang ve Wang, 2018). Bu sırada üretilen sülfat radikalleri hidroksil radikallerine dönüştürülür ve daha sonra sulu maddenin pH'ında bir düşüşe sebep olmaktadır (Yang vd., 2010). PMS, PS'ye göre ısıyla daha az aktive olmaktadır. Çünkü PMS O-O bağları çok daha kuvvetlidir.

Çizelge 2.2. PMS aktivasyon metotları

Metod	Mekanizma	Baskın Radikal Türler	Yorumlar	Referans
Sıcaklık	Homoliz peroksit bağı	Sülfat ve hidroksil radikali	S ₂ O ₈ ile karşılaştırmada daha yüksek bağ ayrıştırma enerjisiyle O-O bağına bölmek için daha yüksek sıcaklıklar gerekir.	Anipsitakis vd., 2004
UV radyasyon	Homoliz peroksit bağı	Sülfat Radikali	Genellikle $\lambda=254$ nm kullanılır, kuantum verimi 1.4	Guan vd., 2011
Homojen Geçiş Metalleri	Bir elektron transferi	Sülfat radikali	Genellikle düşük pH gerektirir	Anipsitakis vd., 2004
Heterojen Geçiş Metalleri	Bir elektron transferi	Sülfat radikali	Katalizörün hazırlanması ekonomik değildir	Rastogi vd., 2009
Alkali pH	Baz katalizli hidroliz PMS hidrojen peroksit	süperoksit radikal	-	Liu vd., 2016
Elektroliz	Elektrokimyasal olarak elektron transferi / kimyasal olarak üretilen Fe	Sülfat radikali	Elektrolizle desteklenen bir oksidan ile kirletici bozunma hızı : PMS>PDS>H ₂ O ₂	Govindan vd., 2014
Ozon	Radikallere ayrılan bir O ₃ SO ₅ eklentisinin oluşumu	Sülfat ve hidroksil radikali	-	Guan vd., 2011

2.2.2.2. UV ile aktivasyon yöntemi

PMS için UV aktivasyonu oldukça önemli bir konudur. PMS aktivasyonu UV ışınlanma enerjisiyle olmaktadır. SO bir kısmı UV aktivasyonu ile sulu çözeltisinin pH'ına etki ederek OH oluşturulur. Oluşan reaksiyonlar denklem 2.3 ve 2.4'de verilmiştir.



UV/PS ve UV/PMS için son zamanlarda organik bozulmalarda refrakter kullanılmaktadır. UV/PS organik kirleticiler için daha güçlü bir oksitleme kapasitesi göstermektedir. Bu durum UV/PMS'den daha yüksek kuantum verimi ile yakından ilişkilidir (Carlson vd., 2015). Bununla birlikte UV yalnızca küçük bir güneş ışığı oranıyla (%3-5) dalga boyu aralığıyla PS ve PMS foto aktivasyonu yakın zamanda görünür ışıkla ilgili olduğu gözlenmiştir.

PMS ultrasonik aktivasyonunun ana mekanizmaları kativasyon kabarcıklarıyla ilgisi şu şekilde özetlenebilir. Bu bağların ultrasonik sülfat radikalleri üretimi yüksek sıcaklıklarda (5000 K ve üzeri) basınçlarda O-O bağları enerji kaynaklık ısı ve UV aktivasyon mekanizmasına benzemektedir (Matzek ve Carter, 2016). Yapılan çalışmalarda hidroksil radikallerinin veriminin özellikle ultrasonik aktivasyon altındaki sülfat radikalinkini yüksek sıcaklıklarda bastırıldığı izlenmiştir. Böylece hidroksil radikallerinin konsantrasyonu ultrasonik koşullar altında milimolar seviyeye ulaşılabilir (Von Sonntag, 2008).

2.2.3. Peroksimonosülfat (PMS) Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler

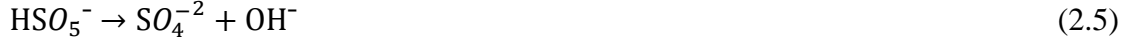
2.2.3.1. UV etkisi

UV ışınlarının gama radyasyonu gibi radyasyonların çok kapsamlı olmasada PMS'yi etkinleştirmede verimli olduğu gözlenmiştir (Alkhouraiji, 2017). Radyasyon kullanılırken iki aktivasyon yolu oluşabilir. Birincisi O-O bağı bölünmesidir ve enerji girişi ile tetiklenir. Dahası, PMS'yi aktive eden elektron üreten su molekülleri radyasyon olarak ayrışabilmektedir. Bazı kirleticiler maksimum absorpsiyonları varsa tek UV kullanılarak bir dereceye kadar bozunabilir ve nadirde olsa kullanılan dalga boyunun yakınında oluşabilir (Dhaka, 2017). Çoğu organik kirletici UV'ye dayanıklıdır ancak bunların PMS kombinasyonlarının gerçekten etkili olduğu gözlenmiştir.

2.2.3.2. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık ile aktivasyon mekanizması, radyasyon aktivasyonunkine benzer şekilde O-O bağlarının sülfat ve hidroksil radikallerine ayrılması ile eşdeğerdir. Genellikle sıcaklık ne

kadar yüksekse, radikal üretim hızı o kadar yüksektir ve bu nedenle kirleticilerin daha hızlı uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Bu korelasyon Arrhenius denkleminde tam olarak uymaktadır. Ayrıca kirletici madde giderme oranı, incelenen vakaların çoğunda ayarlanabilmektedir. Bununla birlikte aşırı derece yüksek sıcaklık daha iyi mikro kirletici bozunmaya ulaşılamaz çünkü bu koşullar radikal-radikal olanları çok daha fazla etkilemektedir.



Ek olarak benzoik asit bozunması çalışmalarında sıcaklık kontrollerinin sadece PS aktivasyon oranı değil, aynı zamanda PMS üzerinde ki etkileri de oldukça önemli olmaktadır. Sahada ve laboratuvar ortamında yapılan çoğu deneyde de ısı aktivasyonun etkili olduğu gözlenmiştir fakat bu asidik ve nötr pH koşulları için geçerli olmaktadır (Yin vd., 2018).

2.2.3.3. pH etkisi

Tüm kimyasal işlemlerde pH'ın renk giderimi üzerine etkisi kritik bir parametredir. Yapılan çalışmalar sonucunda organik bileşiklerin veya rengin giderimi için en uygun pH değerinin pH 4 olduğu kanısına varılmıştır (Guan vd., 2011).

2.2.3.4. Metal katalizör etkisi

Çeşitli çalışmalar PMS'nin geçişle verimli bir şekilde etkinleştirilebileceğini kanıtlamıştır. Metaller homojen katalizörler ve heterojen katalizörler olarak iki gruba ayrılmaktadır. Her iki katalizör içinde PMS aktivasyon mekanizması gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda analiz edilen aktivasyon yöntemlerinde olduğu gibi PS iki sülfat radikaline yol açarken, PMS aktivasyonu bir hidroksil ve sülfata yol açmaktadır. Ek olarak ise PMS oksitlenmiş metal ile reaksiyona girebilme avantajına sahiptir. Homojen katalizörler arasında Anispistakis ve Dionysious gümüşün en çok PS için verimli aktivatör olduğunu, PMS için ise kobaltın daha verimli olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Biraz daha az verimli olmasına rağmen demirin nispeten çevre dostu olmasından ötürü bu amaç için en çok çalışılan metal olmaktadır.

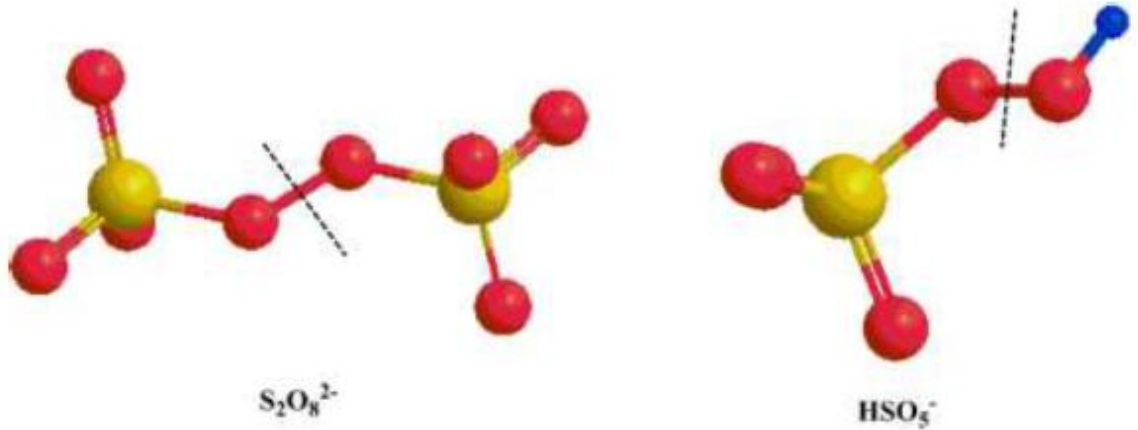
2.2.4. Persülfat (PS) İleri Oksidasyon Prosesi

Sudaki yüksek çözünürlük ve stabiliteye sahip düşük maliyetli ve tehlikesiz son ürün oluşumu için organik kirleticilerin gideriminde $\text{SO}_4^{\cdot-}$ önemi ortaya çıkmaktadır. Persülfat

genelde, amonyum, sodyum veya potasyum ile birleşmiş bir tuz olarak bulunmaktadır. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ esas olarak iki tuzdan meydana gelmektedir. Persülfat tuzları suda çözüldüğünde, kuvvetli bir oksidan olan persülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$) anyonuna dönüşmektedir. Bunlar persülfat ve peroksimonosülfattır (Xiao vd., 2018).

Persülfat genel olarak renksiz veya beyaz kristal olarak bulunmaktadır ve aynı zamanda yüksek stabiliteye sahiptir. 730 g/L çözünürlüğü ile suda kolayca çözünebilmektedir (Wang ve Wang, 2018).

Persülfatın sulu çözeltisi asidiktir. Simetrik bir yapıya sahiptir, O–O bağının uzaklığı 1.497Å ve bağ enerjisi 140 kJ/mol'dur (Wang ve Wang, 2018). Uzun ömre sahip olan persülfat yüksek çözünürlüğüyle birlikte çeşitli organik kirleticilerde kullanılabilir (Boczkaj ve Fernandes, 2017). Genel olarak deneylerde sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ve potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) kullanılmaktadır (Wang ve Wang, 2018). Şekil 2.1'de persülfat ve peroksimonosülfatın yapısı verilmiştir.



Şekil 2.1 Persülfat ve peroksimonosülfat yapısı (Wang ve Wang, 2018).

Persülfat 2.01 V redoks potansiyeline sahip güçlü bir oksitleyicidir. Fakat, düşük reaksiyon hızına sahip organik kirleticilerle doğrudan reaksiyona girmektedir. Güçlü oksitleyici olan $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve $\text{HO}\cdot$ üretmek için persülfat ve peroksimonosülfatın aktivasyonu gereklidir. Persülfat ve peroksimonosülfat özellikleri Çizelge 2.3'de listelenmiştir (Wang ve Wang, 2018).

Çizelge 2.3. Persülfat ve persoksimonosülfatın özellikleri (Whang ve Whang, 2018).

Özellikleri	Potasyum persülfat	Peroksimonosülfat
Formül	$K_2S_2O_8$	$H_3 K_5 O_{18} S_4$
Moleküler ağırlık	270.309 g/mol	614.738 g/mol
Çözünürlük	520 g/L	>250 g/L
Redoks potansiyeli	2.01 V	1.82 V

2.2.5. Persülfat (PS) Aktivasyon Yöntemleri

Organik kirleticilerin arıtımında $SO_4^{\bullet-}$ kullanımının başlıca sebepleri, sudaki yüksek çözünürlüğü ve yüksek stabilitesidir. Organik kirleticilerin arıtımında, sudaki yüksek çözünürlük ve stabiliteye sahip düşük maliyetli ve tehlikesiz son ürün oluşumu için organik kirleticilerin gideriminde $SO_4^{\bullet-}$ önemi ortaya çıkmaktadır. Çeşitli oksitleyiciler, permanganat, ozon ve hidrojen pertoksit gibi maddeler tek başına veya diğerleriyle kombinasyon halinde organik bileşiklerin parçalanması için kullanılmıştır. Aktif persülfat bozunma reaksiyonlarının etkisinin artırılması sülfat radikalinden yayılan sekonder radikallerdir. Hidroksil radikalleri çok çeşitli organik kirleticileri parçalarken zincir reaksiyonları daha reaktif ara ürünleri sentezler. Aynı zamanda tehlikesiz son ürün oluşumu ve düşük maliyeti sebebiyle öncelikli kullanım nedenlerindedir.

Persülfat genel olarak; amonyum, sodyum veya potasyum ile birleşmiş bir tuz olarak bulunmaktadır. Persülfat tuzları suda çözüldüğü zaman, kuvvetli bir oksidana yani persülfat ($S_2O_8^{2-}$) anyonuna dönüşmektedir. Persülfat anyonu yüksek oksidasyon hızına sahip ve kinetik olarak diğer oksidanlara göre organik maddelerle daha yavaş reaksiyona girmektedir (İmren, 2011). Persülfat anyonları kuvvetli bir oksidan olan serbest $SO_4^{\bullet-}$ üretmek için ısı, UV, mikrodalga, ultrason, alkali, oksidanlar ve geçiş metalleri gibi çeşitli yöntemlerle aktifleştirilebilmektedir (Xiao vd., 2018).

2.2.5.1. Isı ile persülfat aktivasyonu

Isı ile aktivasyon hem hidrojen peroksit hem de persülfat için yaygın kullanılan yöntemlerdendir. Kirleticilerin kısa sürede iyileştirilmesine izin veren oldukça basit ve verimli bir tekniktir ayrıca proses sıcaklığının artırılması ayrışmayı hızlandırır ve HO^{\bullet} ve SO_4^{\bullet} radikallerine geçmeyi sağlar (Monteagudo vd., 2016).

Reaksiyonda ısı persülfata enerji verirken aynı zamanda peroksit bağının kopmasına sebep olmaktadır ve sonuç olarak iki adet sülfat oluşturmaktadır (Denklem 2.1). Reaksiyonda aktivasyon enerjisi nötr için 119-129 kJ/mol, bazik için 134-139 kJ/mol, asidik için ise 100-116 kJ/mol'dur (Matzek ve Carter, 2016). $SO_4^{\bullet -}$ oluşum hız sabiti, pH 1.3'te 25 °C'de $1 \times 10^{-7} \text{ sn}^{-1}$ 'den 70 °C'de $5.7 \times 10^{-5} \text{ sn}^{-1}$ arasında değişmektedir (Matzek ve Carter, 2016; Liang vd., 2008):



Persülfat prosesinin ısı aktivasyonu sırasında temel radikaller HO^{\bullet} olmuştur. Denklem (2.7) bunu göstermektedir.



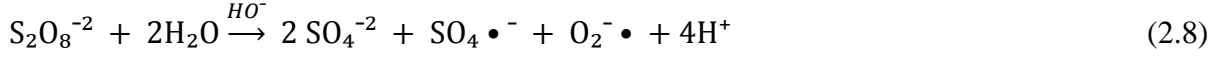
Persülfatı aktifleştirmek için ısı oldukça etkili bir yoldur. Ancak enerji ihtiyacı yüksektir ve buda aktivasyon yöntemini uygulanamaz hale getirmektedir. İlâveten, sıcaklık artışı, hedeflenen kirleticilerin giderim verimini azaltabilen, $SO_4^{\bullet -}$ veya HO^{\bullet} 'nin tekrar kombinasyonu gibi yan reaksiyonu hızlandırabilmektedir (Wang ve Wang, 2018).

Yapılan çalışmalarda TTC oksidasyonu için PS aktivasyonunda 20°C sıcaklık yeterli gelmezken, 70 °C'de asidik koşullar altında TTC tamamen giderilmiştir (Zhao vd., 2013).

2.2.5.2. Baz ile persülfat aktivasyonu

Su ve atıksularda organik kirleticilerin bozunması için en yaygın kullanılan aktive yöntemlerinden biri de alkali aktivasyondur. Persülfatın alkali ile aktivasyonu çeşitli yöntemlerle olabilmektedir. Birincisi persülfatın SO_4^{-2} ve HO_2^{\bullet} ile hidrolizi, ikincisi başka bir persülfat molekülünün SO_5^{2-} tarafından aktive edilmesi ve son olarak hidroperoksidin süperoksida oksidasyonu ile aktive edilmektedir (Furman vd., 2010).

Persülfat baz ile aktive edilmek istendiğinde genel olarak bu işlem hidroksit ilavesiyle gerçekleştirilmektedir. (Denklem 2.3) (Matzek ve Carter, 2016; Xiao vd., 2018). Reaksiyonda baz, bir persülfat molekülünün hidrolizini katalizlemekte ve başka bir persülfat molekülü ile reaksiyona giren hidroperoksit (HO_2^{\bullet}) ara maddesini oluşturmaktadır (Denklem 2.8). HO^{\bullet} daha önce (Denklem 2.7) gösterildiği gibi $SO_4^{\bullet -}$ 'den üretilmektedir (Matzek ve Carter, 2016).



$SO_4^{\bullet -}$ ve HO^\bullet radikalleri baz ile aktive edilmiş persülfat sisteminde tek başlarına ya da birbirleriyle kombinasyon halinde bulunabilmektedirler. $SO_4^{\bullet -}$ 'ün HO^\bullet 'ya dönüşümünün HO^- pH'ya bağlı olduğu ve alkali pH'da daha belirgin hale geldiği belirlenmiştir (Devi vd.,2016).

Persülfatın baz ile aktifleştirilmesi organik kirleticilerin degradasyonunda önemli bir yer tutmaktadır. Fakat ele alınması gereken bazı hususlar vardır. Yapılan bazı çalışmalara göre pH<7'de $SO_4^{\bullet -}$ 'nin, pH=9'da hem $SO_4^{\bullet -}$ hem de HO^\bullet ve pH=12'de HO^\bullet 'nin baskın olduğu ve pH = 12 de ise yalnızca HO^\bullet mevcut olduğu görülmüştür (Romero vd., 2010; Wang ve Wang, 2018). Bunlardan ilki, arıtılmış suların pH=7'ye ayarlanmış olmalıdır. Kullanılan yüksek pH kirleticinin toprak özelliğini ve mevcut formunu etkileyebilmektedir. Bazla aktive edilmiş persülfat verileri reaktör tasarımı için zorluk çıkarmaktadır. Son olarak bazla aktive edilmiş persülfatın etkisini daha iyi gösterebilmesi için başka aktifleştirici yöntemler ile birleştirilmesi gerekmektedir (Wang ve Wang, 2018). Baz ile persülfat aktifleştirme yöntemi yerinde arıtma için yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Genel olarak pH=11,12 aralığında tutulmaktadır. HO^\bullet , pH>12 olduğunda baskın reaktif türlerdir. Buda organik bozunmaya neden olmaktadır.

2.2.5.3. UV ile persülfat aktivasyonu

UV radyasyonu atıksu arıtımı için nabız radyolojisinden yararlanılmıştır. Yüksek enerjisi ve emiciliği nedeniyle kirletici maddelerin iyileştirilmesinde en etkili yöntem olarak bulunmuştur (Antoniou vd., 2010).

Persülfatı aktive eden bir diğer yöntemde UV ışığıdır. UV enerjisi, ısı ile aktifleştirilen persülfata benzer şekilde O–O bağını kırmaktadır (Matzek ve Carter, 2016).

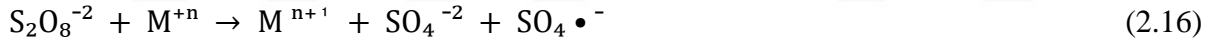


Ultraviyole yöntemi bazı organik kirleticileri parçalayabilmekte, bazıları için ise bu yöntem düşük bir giderim verimi sergilemektedir. Ultraviyole ile persülfat giderimi verimli bir performans göstermektedir.

2.2.5.4. Geçiş metalleri ile persülfat aktivasyonu

Atıksu sistemlerindeki kirletici maddelerin iyileştirilmesi için geçiş metalleri (Mn_2^+ , Ce_3^+ , Ni_2^+ , V_3^+) persülfatın aktivasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Karthikeyan vd., 2015). Fe, bu iki değerlikli metal iyonlarını aynı zamanda katalizlemek için elektron verici olarak da görev yapar.

Persülfat, $SO_4^{\bullet -}$ oluşturan çinko, bakır, demir, mangan gibi metaller kullanılarak bir elektron transferi ile aktive edilebilmektedir. Aşağıdaki denklemlerde M, metali temsil etmektedir.



Toksik olmayan, çevre dostu ve diğer metallerden daha ekonomik olan demir en çok kullanılan aktive edici metaldir. Ferro demir (Fe^{+2}), $SO_4^{\bullet -}$ 'ni oluşturmak için 50.23 kJ/mol'luk aktivasyon enerjisiyle persülfatla reaksiyona girmektedir. Fe^0 ile persülfatın aktivasyonu denklem (2.14) gösterilmektedir. Oluşan Fe^{+2} persülfatı aktive etmektedir denklem (2.17 ve 2.18).



Az olan demir konsantrasyonu etkisiz persülfat kullanımına sebep olmaktadır. Fazla Fe^{+2} , $SO_4^{\bullet -}$ 'nin temizlenmesine sebep olmakta ve degradasyon etkisini azaltmaktadır.

Elektrokimyasal persülfat aktivasyonu, platin anotlar ve katotlar demir ihtiyacını ortadan kaldırabilir. Aktive edilmiş persülfat yoluyla bozunmayan yeniden çökeltici bileşikler tek başına elektrokimyasal tekniklerin tamamen mineralize olduğu kanıtlanmıştır.

2.2.5.5. Demir ile persülfat aktivasyonu

Demir ile aktive edilen hidrojen peroksit bazlı oksidasyon süreci köklü bir yöntemdir ve genellikle fenton süreci olarak bilinmektedir (Munoz vd., 2014). Fenton süreci başarıyla uygulandığında atıksu sistemlerinde bulunan çeşitli kirleticilerin bozunmasına sebep olmaktadır. Değişken miktarlarda hidrojen peroksit ile demir bazlı aktivasyon ayrışmayı büyük ölçüde hızlandırmaktadır. (Li vd., 2014).

2.2.6. Persülfat (PS) Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler

2.2.6.1. Sıcaklık etkisi

Yapılan çalışmaların birçoğunda persülfata etki eden faktörlerin başında sıcaklığın geldiği gözlenmiştir. Kullanılan sıcaklık değeri ne kadar yüksek olursa, reaksiyon hızının da o kadar arttığı ve giderimin buna bağlı olarak yükseldiği ortaya çıkmıştır (Wang ve Wang 2018).

2.2.6.2. UV etkisi

Persülfat oksidasyonunda bir diğer önemli etken UV'dir. UV enerjisi persülfatta ki O-O bağına tıpkı sıcaklıkta olduğu gibi kırmaktadır. Kirleticilerin giderimin de UV yalnız başına pek etkili olmasa da, UV şiddetinde ki artış ile giderim verimindeki artışın doğru orantılı olduğu kanısına varılmıştır.

2.2.6.3. Persülfat konsantrasyonu etkisi

Literatürde persülfat miktarının arttıkça reaksiyonda giderim veriminin de arttığı bilinmektedir. Analit/persülfat oranı ortalama 1/2 molar arasında kullanılmakla birlikte 1/2 ve 1/250 molar arasında değişim göstermektedir. Literatürde organik maddenin optimum persülfat dozajının üzerindeki miktarı eksi yönde kullanıp reaksiyon verimini düşürdüğü ileri sürülmekte ve optimum persülfat dozajı olduğu belirtilmektedir (Maztek ve Carter, 2016)



2.2.6.4. pH etkisi

pH etkisi için gerekli olan değer aralığı, reaksiyon veriminde olması gereken değerin altında olmasına rağmen verim için ekstra giderim olduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda asidik değerlerde ki pH aktivasyon reaksiyonu için hidroksil radikalini iyileştirse de kirletici içerisindeki analit ve aktivatör tipine ve konsantrasyonuna bağlı olarak nötral ve bazik pH değerlerinin de giderime büyük etkide katkı sağladığı sonuçlanmıştır (Maztek ve Carter, 2016). UV/PS oksidasyonunda asidik koşullar altında nötr ve alkali koşullara kıyasla daha verimli kirletici giderimi olduğu belirtilmiştir (Ike vd., 2018).

2.2.6.5. İyon etkisi

Yeraltı sularında bulunan iyon türleri, aktive edilmiş persülfat reaksiyonunda kirletici maddenin giderimini etkilemektedir. Literatürde farklı aktive yöntemleri kullanılarak persülfat üzerine etki eden iyonlar (karbonat/bikarbonat) incelenmiştir ve sonuç olarak hiçbir iyon türünün nötr pH aralığında persülfatın demirle aktive edildiği durum için reaksiyonu etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Reaksiyon karışımındaki en etkili temizleyiciler HO• ve SO₄• radikallerinin varlığıyla karşılaşmaktadır. Karbonat ve bikarbonatlar en yaygın süpürme türleridir. Katalitik maddeyi etkisiz hale getirecek metaller ve minerallerle karbonat, bikarbonat ve klorürün ayrıca çökelti oluşturduğuna inanılır.



2.2.6.6. Reaksiyon süresi etkisi

Reaksiyon süresinin gerekli organik madde gideriminin sağlanabilmesi için önemli bir parametredir. Yapılan çalışmalarda, reaksiyon süresinin oksidasyon süresince proses verimliliğine katkı sağladığı gözlenmiştir (Hwang vd., 2003, Kurbus vd., 2003).

2.3. Atıksuların Persülfat (PS) ve Peroksimonosülfat (PMS) Oksidasyonu ile Yapılan Atıksu Arıtımı Çalışmaları

2.3.1. Atıksuların Persülfat Oksidasyonu ile Arıtılması

Atıksuların persülfat oksidasyon yöntemiyle arıtımıyla ilgili yapılan çalışmalar Çizelge 2.4’de kısaca anlatılmıştır.

Hilles vd. (2015) yapmış olduğu çalışmada sızıntı suyunun S_2O_8 ve H_2O_2 ’nin biyolojik olarak parçalanabilirliği incelenmiştir. pH 7 de, 60 dakika süre için ve 350 rpm çalkalama hızında 4,2 g S_2O_8 kullanıldığında KOİ gideriminin % 46 olduğu görülmüştür. pH 11 için, 350 rpm ve 120 dakikalık reaksiyon boyunca 5,88 gr S_2O_8 , 8,63 g H_2O_2 kullanıldığında KOİ gideriminin %81’e çıktığı gözlenmiştir.

Lin vd. (2016) yaptığı çalışmada hurma yağı atık suyunun persülfatın hidrojen peroksit ile kombine giderimi incelenmiştir. Çalışmada 1/4 oranda 0,82 gr S_2O_8 , pH 11 ve 20 dakikalık temas süresi boyunca KOİ giderimi %36,8, amonyak giderimi %47,6 ve AKM giderimi %90,6’ya ulaşmıştır. Bununla birlikte aynı deney düzeneğinde S_2O_8/H_2O_2 kullanıldığında KOİ gideriminin %87 ye çıktığı gözlenmiştir.

Deng ve Ezyske (2011) yapılan çalışmada tipik bir çöp sızıntı suyu üzerine çalışılmıştır. Sızıntı suyunda parçalanması zor amonyak azotu gibi organikler bulunduğu için sülfat radikali refrakter organiklerin ve amonyağın aynı anda uzaklaştırılması için sıcaklıkla aktive edilmiştir. Termal persülfat aktive edilirken pH 3-4 aralığında, 50 °C ve 1/4 S_2O_8 kullanıldığında KOİ gideriminin %91’e ulaştığı görülmüştür.

Hilles ve Abu (2016) tarafından yürütülen çalışmada stabilize edilmiş persülfatın sızıntı suyu üzerinde ki performansı değerlendirilmiştir. Optimum koşulları elde etmek için rms metodolojisi faktör tasarımı kullanılmıştır. Elde edilen optimum koşullarda pH 7, reaksiyon süresi 60 dakika ve 4,97 gr S_2O_8 olduğu bulunmuştur. Optimum deney şartlarında KOİ gideriminin %45 ve amonyak gideriminin %47 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Jorfi vd. (2017) yapmış oldukları çalışmada petrokimya endüstrisi atıksuyu termal olarak aktive edilmiş persülfat ile giderimi incelenmiştir. Deney düzeneğinde sıcaklık dahil operasyonel parametreler persülfat konsantrasyonu ve başlangıç pH aralığı değerlendirilmiştir. Deney koşullarında 4 g/L persülfat, pH 5 ve 70 °C sıcaklıkta 180 dakika

için KOİ gideriminin %94,3 olduğu gözlenmiştir. Burada asıl önemli noktanın verime etki eden pH ve sıcaklık değerleri olduğunun altı çizilmiştir.

Çizelge 2.4. Atıksu arıtımında persülfat oksidasyon prosesi ile yapılan çalışmalar

Atıksu	Başlangıç KOİ Kons. (mg/L)	İşletme Koşulları					Giderim (%)	Aktivasyon Türü	Kaynaklar
		pH	Sıcaklık (°C)	Oksidasyon Süresi (dak)	H ₂ O ₂ Kons mg/L	S ₂ O ₈ ²⁻ Kons t.mg/L			
Sızıntı Suyu	20444	11	-	120	8630	5880	%81	H ₂ O ₂	Hilles vd, 2015
Hurma Yağı Atıksuyu	3290	11	-	20	1,63	2,45	%87	H ₂ O ₂	Lin vd, 2016
Çöp Sızıntı Suyu	-	3	50	-	-	-	%91	Sıcaklık	Deng vd, 2011
Sızıntı Suyu	20400	7	-	60	-	4,97	%45	S ₂ O ₈ ²⁻	Hilles vd, 2016
Petrokimya Atıksuyu	23820	5	70	180	-	4	%94,3	Sıcaklık	Jarfi vd, 2017
Tekstil Atıksuyu	1680	3		360	-	16800	%32	UV	Kehinde vd, 2015
Şaraphane Atıksuyu	600	-		90	-	-	%59	UV	Amor vd, 2019

Kehinde ve Aziz (2015) ortam sıcaklığındaki tekstil atık suyunun persülfat ile giderimi üzerine yaptıkları çalışmada KOİ, renk ve AKM giderimi incelenmiştir. Çözelti pH'ı, ortam sıcaklığı ve temas süresi göz önüne alınarak toplu deney çalışması yapılmıştır. Optimum deney düzeneğinde pH 2-3 aralığında ve reaksiyon süresi 360 dakika olduğunda KOİ gideriminin %32, renk gideriminin ise %84 ve askıda katı madde gideriminin veriminin %71 olduğu görülmüştür. Sonuç olarak bu yöntemin KOİ giderimi için pek uygun olmadığı, ortam sıcaklığının persülfat oksidasyonuna önemli ölçüde etkili olduğu gözlenmiştir.

Ike vd. (2018) yapmış oldukları laboratuvar çalışmasında, tekstil endüstrisinden gelen atık ısının yüksek bir inorganik konsantrasyonun yokluğunda veya varlığında, ana organik

prob bileşimi kullanılan tipik bir azo boyası olan G'nin hızlı bozunması ve mineralizasyonu için yeterli olduğu gösterilmiştir. Çalışmada ilk kez kirletici maddelerin mineralizasyonunun oranını ve etkilendiğini belirlemede radikal kirletici enerjinin önemli rolü vurgulanmaktadır. Katalize edilmemiş persülfat aktivasyonu için hedef kirleticiden bağımsız olarak optimum sıcaklık 90 °C olarak belirlenmiştir.

Acero ve vd. (2018) çeşitli kirletici maddelerin UV ile aktifleştirilen persülfat ile sulu çözeltiler üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmada pH 7 de iken persülfat dozunun ortaya çıkan kirleticiler üzerinde pozitif bir etki yaptığı gözlemlenmiştir. Persülfatın ve hidrojen peroksitin UV/PS sisteminde araştırılan kirleticilerin gideriminin de büyük oranda katkı sağladığı görülmüştür.

Amor vd. (2019) sülfat radikal esaslı ileri oksidasyon proseslerinin organik maddenin uzaklaştırılmasına vurgu yaparak şaraphane atık suyu arıtımında uygulanması araştırılmıştır. Sodyum persülfatın termal ve fotolitik/fotokolitik aktivasyonunda sıcaklık, UV-C radyasyonu ve çeşitli geçiş metalleri için deneyler yapılmıştır. KOİ giderimi için, UV-C/S₂ O₈²⁻ işleminde 15/ S₂ O₈²⁻ işleminden daha yüksek olduğu izlenmiştir. pH 7 de 90 dakikalık süre için 15 Mm S₂ O₈²⁻ kullanılması %59 KOİ giderimi sağlarken, 15/S₂ O₈²⁻ işleminde yalnızca %41 KOİ giderimi olduğu gözlenmiştir.

Babaei ve Ghanbari (2016) petrokimyasal atık suyu üzerine çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada H₂O₂ ve PS için pH 3 değerinin uygunken yalnızca PS için pH 7 değerinin en uygun olduğu izlenmiştir. İyonlardaki demir varlığının UV/PS durumunda uzaklaştırma veriminde artış gözlenmiştir. Bununla birlikte KOİ giderimi için UV/H₂O₂ daha etkili olduğu görülmüştür. Tüm UV oksidan sistemler için tam renk giderimi için reaksiyon süresi 30 dakikadır. Sonuç olarak UV/H₂O₂ petrokimya atıksuyu arıtımı için etkili, uygulanabilir ve temiz bir süreç sergilemiştir.

KOİ giderimi için persülfat oksidasyon yöntemlerinde kullanılan S₂O₈ miktarı arttıkça giderim verimi de artmaktadır. Ancak belirli bir noktadan sonra giderime etkisi olmamaktadır. Aynı şekilde sıcaklık değeri arttıkça KOİ giderimi artmakta fakat bu da fayda/maliyet oranını ortaya koymaktadır. Yukarıda ki tabloda görüldüğü üzere persülfat prosesi için giderime etki eden faktörlerin çeşitliliği sebebiyle hepsi için ortalama bir optimum değer söylemek zordur. Çünkü arıtılan su yapısına göre ve persülfatı aktive etme yöntemine göre parametrelerin optimum değerleri değişiklik göstermektedir.

2.3.2. Atıksuların Peroksimonosülfat Oksidasyonu ile Arıtılması

Atıksuların peroksimonosülfat oksidasyonu ile arıtımı çalışmaları Çizelge 2.5’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. Atıksu arıtımında peroksimonosülfat oksidasyon prosesi ile yapılan çalışmalar

Atıksu	pH	Başlangıç KOİ Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	Oksidasyon Süresi (dak)	PMS Miktarı (g/L)	Giderim %	Aktivasyon Türü	Kaynaklar
Şaraphane Atıksuyu	6,5	5000	50	90	2,5	75	UV	Radriquez-Chueca vd, 2017
Kağıt Atıksuyu	8,2	-	-	33,7	-	61	UV	Jaafarzadeh vd, 2016
Kağıt Hamuru Atıksuyu	2,7	1450	-	-	-	95	UV	Jaafarzadeh vd, 2017
Yakma Sızıntı Suyu	8,6	-	-	-	10	70	UV	Jiang vd, 2018
Biyolojik İşlem Görmüş Atıksu	5	-	25	300	-	75,5	UV	Song vd, 2018b
Tekstil Atıksuyu	4	-	-	-	-	-	UV	Ghanbari vd, 2014
Antibiyotik Amoksisilin	6	-	60	45	-	%91	UV	Guo vd, 2012

Rodriguez-Chueca vd. (2017) şaraphane atık suyundan UV, pH, sıcaklık gibi çalışma koşullarının optimizasyonu ve organik maddenin bozunmasına karşı araştırmalarını yapmışlardır. Genel olarak PMS ve geçiş metallerinin konsantrasyonları araştırılmıştır. Başlangıçta farklı geçiş metalleri için çalışmalarını sürdürmüşlerdir. Kullanılan düzenekte farklı UV kaynakları EEO açısından değerlendirilecek UV kullanılan sistemler yerine daha düşük basınçlı cıvalı lambalar UV-A LED kullanılmıştır. Optimum koşul olarak pH= 6,5 sıcaklık 323 K, PMS= 2,5 Mm, Mn⁺= 1 Mm (burada Mn⁺ = Fe II veya Co II olacaktır) Atıksularda 5000 mg/L KOİ için 90 dakika sonra %75 KOİ ve %56 TOK giderimi elde

edildiği gözlenmiştir. UV-A LED radyasyonlar hem çevre dostu hemde düşük işletme maliyetine sahiptir aynı zamanda yüksek enerji verimliliği sağlamaktadır.

Jaafarzadeh vd. (2016), çalışmalarında kağıt atıksuyu arıtılabilirliği için elektrokoagülasyon (EC) ve ardından UV/oksidant sistemi yöntemleriyle kağıt atıksuyundaki emovalo organik bileşikleri için çalışmalarını yapmışlardır. Optimum koşulların doğal pH, zaman 33,7 dakika ve akım yoğunluğu 5,55 mA/cm² ile yaklaşık %61 KOİ giderimi elde edilmiştir. Elde edilen atıksu UV/PMS ile giderilmiştir. Doğal pH=8,2 değerinde aşırı PS değerinde temizleyici etki gösterirken UV/PMS de tam tersine asidik pH değerinde etkili giderim gözlenmiştir. PMS dozajındaki artış oradaki etkinliği artırmaktadır. Parametler, zamanında artmasıyla birlikte toplam oksidasyonun baskın bir mekanizma olduğunu göstermektedir.

Jaafarzadeh vd. (2017), selüloz ve kağıt atıksuyu giderimi için pemanganat (PM), elektro-Fenton (EF) ve UV/PMS yöntemlerini deşarj standartlarına ulaşmak için kullanmışlardır. Her proste ana çalışma prensipleri KOİ giderimi üzerine çalışılmıştır. Standart olarak KOİ 1450 mg/L'den 62 mg/L'ye düşürülmüştür. İlk işlemde nihai olarak pH nötr duruma ulaştıktan sonra atıksuların fitotoksitesi her işlemde elde edilen çimlenme indeksi ile değerlendirilmiştir. Sülfat radikali bazlı işlemler PPW için KOİ gideriminde etkili yöntemler olduğu sonucuna varılmıştır. pH=2,7 değerinde EF prosesi için uygun değerde olduğu gözlenmiştir. Bu işlemler yapılırken KOİ gideriminin %95 olduğu görülmüştür.

Jiang vd. (2018), yaptıkları çalışmada, biyolojik işlemde kalan refrakter kirleticileri parçalamak için UV/PMS yöntemi kullanılmıştır. Optimal koşullar için pH=8,96'da 10 g/L PMS kullanıldığında maksimum giderim elde edilmiştir. KOİ, optimum reaksiyon koşullarıyla 60 dakika içerisinde bozulmuştur. KOİ'nin %70'den fazlası giderilmiştir ve neredeyse tümü refrakter organiklerin %'si düşük olan ara ürünlere dönüşmüştür.

Song vd. (2018b), biyolojik arıtmadan sonra, koklaşan atıksu yüksek konsantrasyonlarda toksik ve organik kirleticiler içerir ve bu nedenle daha fazla işlem yapmak gerekebilir. Biyolojik olarak işlenmiş koklaşma atıksuyunun (BTCW) PMS oksidasyon katalizli gelişmiş arıtımı ortam sıcaklığında (25C°) granül aktif karbon (GAC) ile kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. BTCW'den toplam organik karbon (TOK) giderimi için yalnızca PMS kullanılmıştır. TOK'un %75,7'si yaklaşık pH=5 değerinde 2 g/L KHSO₅ ve 10 g/L GAC ile 5

saatlik sürede uzaklaştırılmıştır. GAC tarafından katalize edilen en iyi kimyasal PMS'dir. Sonuç olarak GAC/PMS sistemi BTCW için umut verici bir ileri teknoloji yöntemlerindedir.

Ghanbari vd. (2014), yaptıkları çalışmada gerçek tekstil atıku giderimi incelenmiştir. PMS ile ZVI varlığında çözelti dozları araştırılmıştır. Optimal koşullar için pH 4 ve PMS 20 mM'dir. Deney sonuçlarına göre atıksuda PMS aktivasyonunu ZVI'ya göre daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. PMS ile H₂O₂ eş zamanlı kullanıldığında sinerjik olarak giderimin arttığı izlense de giderimlerin karşılaştırıldığında PMS'nin daha yüksek giderim sağladığı görülmüştür. Ortalama oksidasyon işlemlerinden sonra önemli ölçüde artmıştır. Bu dolaylı sonuç gerçek tekstil atık suyunun biyolojik olarak parçalanabilirlik gelişimini artırmaktadır.

Guo vd. (2012), sulu ortamlarda organik kirleticileri parçalamak için sülfat radikalinin yüksek oksitleme yeteneği üzerine çalışmalarını yapmışlardır. Bu çalışmada SR-AOP'ler kullanılarak antibiyotik amoksisilin araştırılmıştır. Aynı zamanda Co₃O₄ ile PMS aktivasyonu ile antibiyotiğin bozunmasını etkileyen çeşitli parametreler incelenmiştir. Optimal koşullar için 0,01 mol/L, 0,06 g Co₃O₄ dozajı, pH=6, sıcaklık 60 °C ve reaksiyon süresinin 45 dakika olduğu gözlenmiştir. KOİ gideriminin verimliliği %91 olarak gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmada Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyu

Çalışmada kullanılan tekstil endüstrisi atıksuyu iplik ve örme kumaş faaliyeti gösteren bir tekstil endüstrisinin atıksu arıtma tesisi girişinden alınmıştır. Alınan tekstil endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu Çizelge 3.1’de verilmiştir. Tekstil endüstrisi atıksuyu 1012 mg/L KOİ ve 232 mg/L TOK konsantrasyonuna sahiptir. Tekstil endüstrisi atıksuyunda 207 mg/L AKM ve 159 mg/L UAKM bulunmaktadır.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan tekstil endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu

Parametre	Birim	Tekstil Endüstrisi Atıksuyu
pH	-	7,87
KOİ	mg/L	1012±38
TOK	mg/L	232
AKM	mg/L	207±9
UAKM	mg/L	159±8
TKN	mg/L	10,9±1
NH ₄ -N	mg/L	2,8±1
UV ₂₅₄	Abs	1,72
UV ₂₈₀	Abs	1,18
RES ₄₃₆	Abs	0,33
RES ₅₂₅	Abs	0,26
RES ₆₂₀	Abs	0,21

3.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Persulfat (PS) ve Peroksimonosülfat (PMS) Oksidasyonu ile Arıtım Çalışmaları

Bu çalışmada persülfat ileri oksidasyon çalışmalarında sıcaklık ve UV aktivasyonu ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ancak UV aktivasyonu ile yapılan tekstil atıksuyu arıtımında daha iyi giderim elde edildiğinden çalışmalar UV aktivasyonu ile devam etmiştir.

3.2.1. Sıcaklık/PS Oksidasyon Prosesi Çalışmaları

Sıcaklık/PS oksidasyon prosesi ile tekstil endüstrisi atıksuyu arıtım çalışmaları 250 mL beher içerisinde 200 mL aktif atıksu numunesi ile yapılmıştır. Kullanılan sıcaklık/PS deneysel düzeneği Şekil 3.1’de verilmiştir. Sıcaklık sabitlemesi termometreli karıştırıcı ile sağlanmış olup, öncelikle tekstil endüstrisi atıksuyu 70°C sıcaklığa ısıtılması sağlanmıştır. Daha sonra gerekli olan S_2O_8 , $Na_2S_2O_8$ (Merck) kullanılarak ilave edilmiş ve pH 7 değerine pH metre (WTW 3210i) ile 1 N NaOH ve 1 N H_2SO_4 ilavesi ile ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalarda 15, 30, 45, 60, 90, 120 ve 150. dakikalarda numune alınarak $KOİ$, UV_{254} , UV_{280} ve renk (RES_{436} , RES_{525} ve RES_{620}) analizi yapılmıştır. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtım çalışmalarında 70°C’de 4 farklı $KOİ/S_2O_8$ (1/2, 1/4, 1/6 ve 1/8) oranı ile arıtım gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Sıcaklık/PS oksidasyon düzeneği

3.2.2. UV/PS ve UV/PMS Oksidasyon Prosesi Çalışmaları

UV/PS ve UV/PMS oksidasyon prosesi ile tekstil endüstrisi atıksuyu arıtım çalışmaları 250 mL mezür içerisinde 200 mL aktif atıksu numunesi ile yapılmıştır. Kullanılan UV/PS ve UV/PMS deneysel düzeneği Şekil 3.2'de verilmiştir. UV aktivasyonu için 11 W UV-C lambası kullanılmıştır. UV/PS oksidasyon çalışmalarında, tekstil endüstrisi atıksuyuna gerekli olan persülfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck) kullanılarak ilave edilmiştir. UV/PMS oksidasyon çalışmalarında, tekstil endüstrisi atıksuyuna gerekli olan peroksimonosülfat, $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$ (Merck) kullanılarak ilave edilmiştir. UV/PS ve UV/PMS oksidasyonu çalışmalarında gerekli PS veya PMS ilavesi yapıldıktan sonra, pH 7 değerine pH metre (WTW 3210i) ile 1 N NaOH ve 1 N H_2SO_4 ilavesi ile ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalarda 15, 30, 45, 60, 90, 120 ve 150. dakikalarda numune alınarak KOİ, UV_{254} , UV_{280} ve renk (RES_{436} , RES_{525} ve RES_{620}) analizi yapılmıştır. UV/PS oksidasyonu ile tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtım çalışmalarında pH 7 değerinde farklı KOİ/PS (1/4, 1/5, 1/6 ve 1/8) oranı ile arıtım gerçekleştirilmiştir. UV/PMS oksidasyonu ile tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtım çalışmalarında pH 7 değerinde farklı KOİ/PS (1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12) oranı ile arıtım gerçekleştirilmiştir.

UV/PS ve UV/PMS oksidasyonu çalışmalarında en iyi giderim elde edilen KOİ/PS veya KOİ/PMS oranı belirlendikten sonra pH etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde oksidasyon çalışmaları gerçekleştirilerek en iyi giderim elde edilen pH değeri belirlenmiştir. Bu deneysel çalışmalarda da 15, 30, 45, 60, 90, 120 ve 150. dakikalarda numune alınarak KOİ, UV_{254} , UV_{280} ve renk (RES_{436} , RES_{525} ve RES_{620}) analizi yapılmıştır.



Şekil 3.2. UV/PS ve UV/PMS oksidasyon düzeneği

3.3. Analiz Metodları

Çalışma yapılan tekstil endüstrisi atıksuyu üzerinde kirlilik miktarının belirlenmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunların başında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), Toplam organik karbon miktarı (TOK), pH, askıda katı madde miktarı (AKM), uçucu askıda katı madde miktarı (UAKM), toplam Kjeldahl azotu (TKN) değerlerine bakılmış ve atıksuyun karakterizasyonu çıkarılmıştır.

Atıksu karakterizasyon çalışmalarında KOİ giderimini ölçmek için yapılan deneyler kapalı reflux-titrimetrik metod (APHA 5220C) metoduna uygun olarak yapılmıştır. Deney sırasında önce giriş suyundan 5'er ml alınarak balon jöjelere konulmuş, üzerine 20 ml distile su konularak atıksu 5 kat seyreltilmiştir. Ardından seyreltilen atıksuların her birinden 2,5 ml alınarak (3'er adet olacak şekilde) KOİ tüplerine konulmuştur. Set için 3 adette 2,5 ml olan distile su hazırlandıktan sonra üzerlerine sülfirik asit ve dikromat konularak KOİ tüplerinin ağızları sıkıca kapatılmış ve önceden ısıtılmış 150 derecelik etüvde 2 saat bekletilmiştir. Daha

sonra KOİ tüpleri soğutulup titratör yardımıyla titre edilmiştir. Çıkan sonuçlara bakılarak atıksuyun KOİ değeri ölçülmüştür.

Atıksu karakterizasyon çalışmalarında AKM ve UAKM analizleri APHA 2540B ve E metodlarına göre yapılmıştır. Deney için AKM filtreleri önceden 550 derecede 30 dakika etüvde bekletilmelidir. Sonrasında filtreleri desikatöre koyup 30 dakika bekletip filtrelerin darasını ölçmek gerekmektedir. Sonrasında filtreleri temiz bir cımbız yardımıyla süzme setine koyup üzerlerine 50 ml numune boşaltılır. Ardından vakum pompası süzme hunisinde bulunan numune bitene kadar çalıştırılır ve işlem sonunda filtre kağıdı yine bir cımbız yardımıyla hassas bir şekilde süzme setinden alınır ve etüve yerleştirilir. 105 derecede 1 saat etüvde kuruyan filtre kağıdı tekrar tartılır ve ilk tartım değeri ikinci tartım değerinden çıkarılır ve aradaki fark bize AKM değerini vermektedir.

UAKM deneyinde ise ilk olarak, 550 derecede 30 dakika bekletilen filtre desikatörde soğutulduktan sonra tekrar tartılacak ve bu değer bize UAKM sonuçlarını verecek.

Atıksudaki pH değeri WTW marka (3210i) pH metre ile ölçülmüştür.

Atıksuda UV₂₅₄, UV₂₈₀ ve RES(436, 525, 620) belirlenmesi için UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-2401) kullanılmıştır. UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ değerleri atıksudaki organik maddeleri ile aromatik bileşikleri ve lignin benzeri bileşikler hakkında bilgi vermektedir (Arslan-Alaton ve Balcioglu, 2002, Uyguner ve Bekbolet, 2005, Rizzo vd., 2008). Deney için spektrofotometrede 4000 rpm 5 dakika santrifüj olan numuneler 1'er ml olacak şekilde ölçülmüştür. Çoğu zaman renk skalası yüksek olduğu için her tüp 2-3 kez seyreltilmiş ve tekrar renk giderimine bakılmıştır.

Atıksu karakterizasyon çalışmalarında TKN APHA-4500-NorgB metoduna göre ve NH₄-N ise APHA-4500-NH₃C metoduna göre analiz edilmiştir. Deney düzeneğinde ilk olarak balon jojelerin 2'sine 50 ml, diğerine 100 ml numune konulmuştur. Balon jojelerin içlerine 3'er adet boncuk atılmıştır. Balon jojelerin içerisindeki her bir numunenin üzerine 50 ml Hazım Ayrırıcı dökülmüş ve jojelerin ağız kısımları pamukla sarılmıştır. Daha sonra erlenlere 50 ml barik asit konulup üzerlerine 2-3 damla indikatör damlatılmıştır. Büyük erlenlerin üzerine 300 ml distile su konulmuştur. Daha sonra üzerlerine 50'şer ml nötralizasyon çözeltisi eklenmiş ve renk maviye dönmüştür. Balon jojeler yukarıda, erlenler aşağıda olacak şekilde deney düzeneğinde yerleştirilmiş ve erlenlerdeki sıvı miktarı 250 ml

olana kadar kaynama işlemi devam etmiştir. Erlenlerdeki sıvı miktarı 250 ml olduğunda düzenek kapatılmış ve erlenlerdeki renk pembe oluncaya kadar titre edilmelidir.

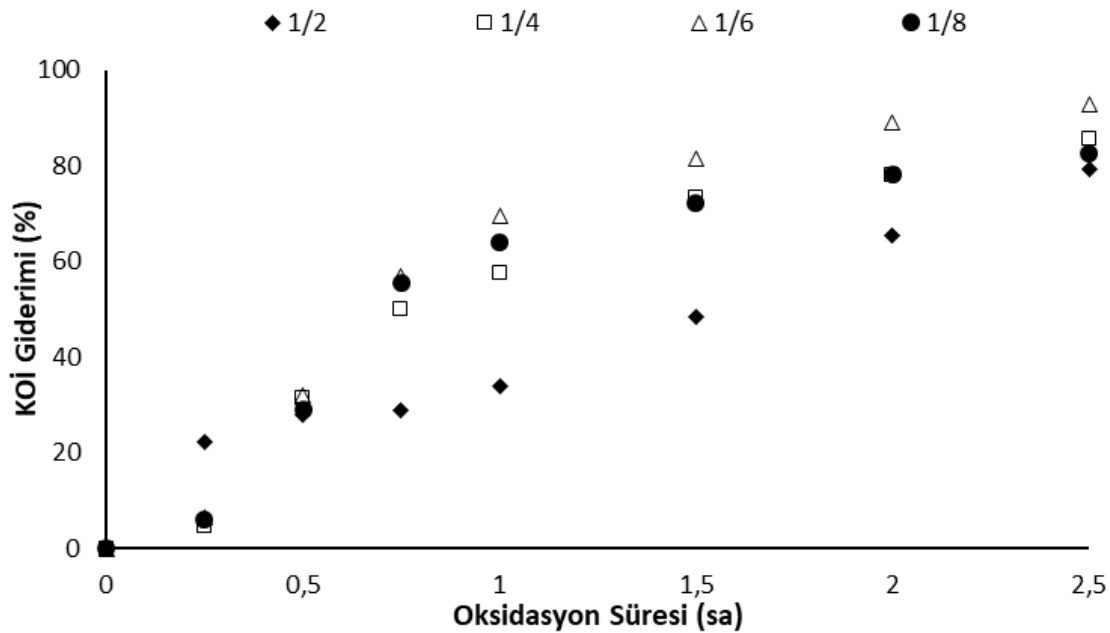
Atıksuda TOK analizleri NABİLTEM’de bulunan TOC-L CPH/CPN marka TOK analiz cihazı ile ölçülmüştür.



4. DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR

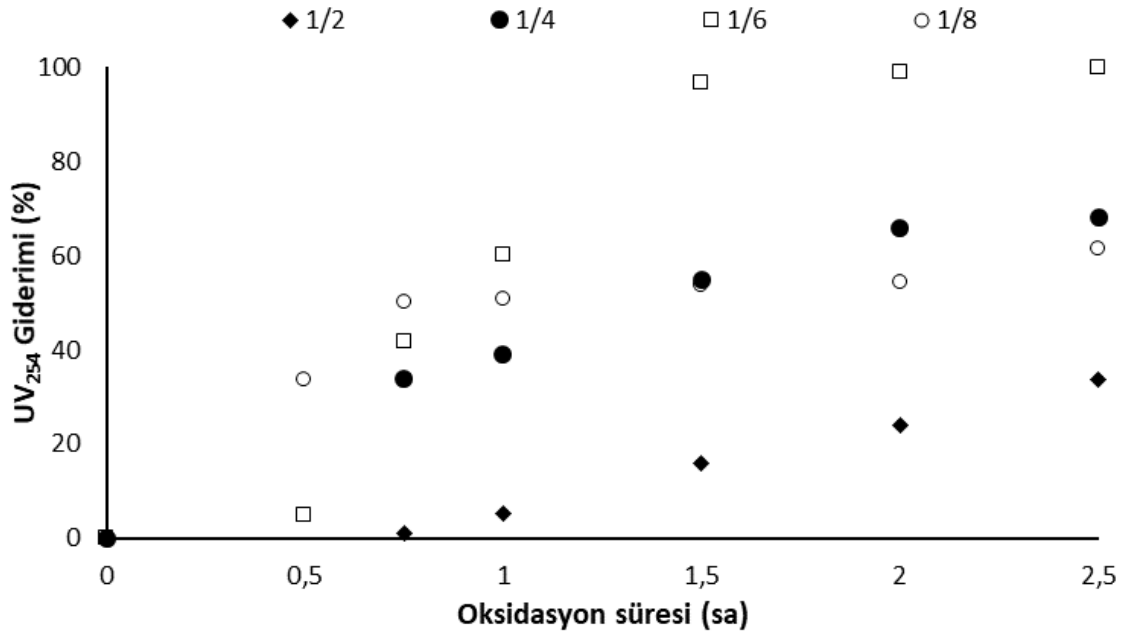
4.1. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Sıcaklık/PS Oksidasyon Prosesi ile Arıtım Çalışmaları

Tekstil endüstrisi atıksuyunun sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtım çalışmaları 70°C sıcaklıkta ve pH 7 değerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 4 farklı KOİ/PS (1/2, 1/4, 1/6 ve 1/8) oranı ile arıtım gerçekleştirilmiş olup, elde edilen KOİ giderimi Şekil 4.1’de verilmiştir. KOİ/PS oranı 1/2 uygulandığında KOİ giderimi ilk 1 saatte %33,9 iken, 2,5 saat sonunda KOİ giderimi %79,4 değerine artmıştır. KOİ/PS oranı 1/4 değerine arttırıldığında KOİ giderimi ilk 1 saatte %57,7 iken, 2,5 saat sonunda KOİ giderimi %85,5 değerine artmıştır. KOİ/PS oranı 1/6 değerine, KOİ giderimi ilk 1 saatte %69,6 iken, 2,5 saat sonunda KOİ giderimi %92,8 değerine artmıştır. KOİ/PS oranı 1/8 değerinde, KOİ giderimi ilk 1 saatte %64,4 iken, 2,5 saat sonunda KOİ giderimi %82,7 değerine artmıştır. KOİ/PS oranı 1/2 değerinden 1/6 değerine kadar arttırıldığında KOİ gideriminde artış gözlenirken, 1/8 oranında KOİ gideriminde azalma gözlenmiştir. Bu yüzden en iyi KOİ giderimi 1/6 oranında elde edilmiştir.



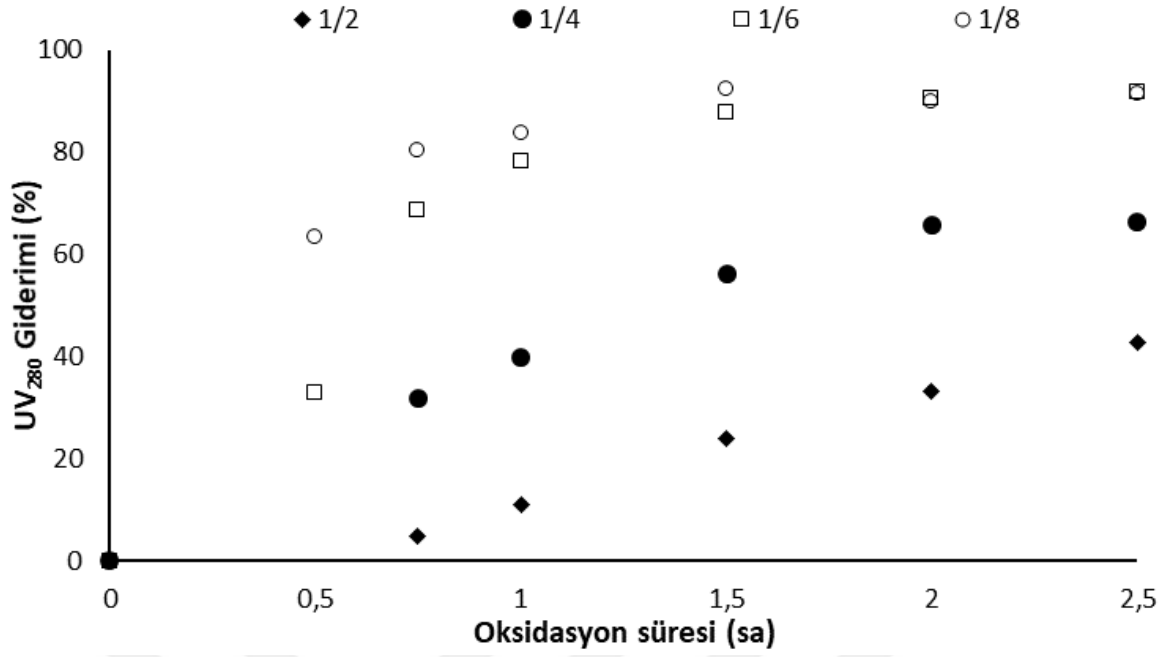
Şekil 4.1. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C)

Farklı KOİ/PS (1/2, 1/4, 1/6 ve 1/8) oranlarında elde edilen UV₂₅₄ giderimi Şekil 4.2’de verilmiştir. Tüm KOİ/PS oranlarında organik madde giderimine paralel UV₂₅₄ dalga boyunda giderim gözlenmeye başlanmıştır. KOİ/PS oranı 1/2, 1/4 ve 1/6 değerlerinde ilk 1 saatte sırasıyla %5,4, %39,1 ve %60,1 giderim gözlenirken, 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda UV₂₅₄ giderimi sırasıyla %33,8, %68,0 ve %99,8’dir. KOİ/PS oranı 1/8 değerinde ise 1 ve 2,5 saatlerde UV₂₅₄ giderimi %50,7 ve %61,5 olarak elde edilmiştir. KOİ giderimine paralel olarak UV₂₅₄ giderimi de en yüksek KOİ/PS oranı 1/6 değerinde elde edilmiştir.



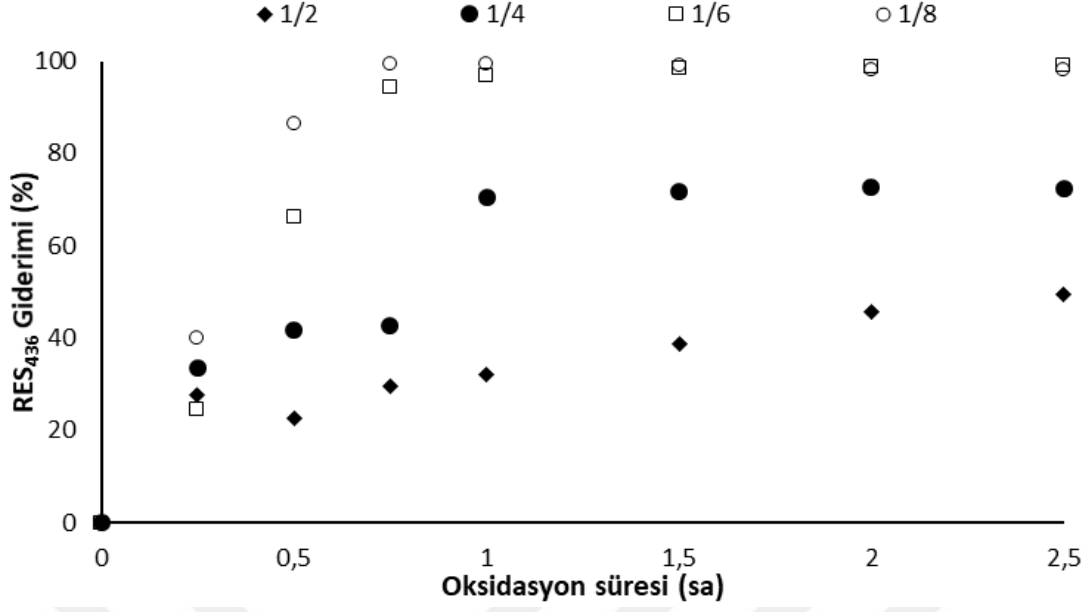
Şekil 4.2. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile artımında farklı KOİ/PS oranlarında UV₂₅₄ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C)

Farklı KOİ/PS (1/2, 1/4, 1/6 ve 1/8) oranlarında elde edilen UV₂₈₀ giderimi Şekil 4.3’de verilmiştir. Tüm KOİ/PS oranlarında organik madde gideriminden dolayı UV₂₈₀ giderimi UV₂₅₄ giderimine paralel olarak 30. dakikadan sonra gözlenmeye başlanmıştır. UV₂₈₀ giderimi KOİ/PS oranı 1/2, 1/4 ve 1/6 değerlerinde ilk 1 saatte sırasıyla %10,9, %40,0 ve %78,1 olarak elde edilmiştir ve 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda UV₂₈₀ giderimi sırasıyla %42,7, %66,5 ve %91,8 değerlerine artmıştır. KOİ/PS oranı 1/8 değerinde ise 1 ve 2,5 saatlerde UV₂₈₀ giderimi %83,9 ve %91,5 olarak elde edilmiştir. KOİ ve UV₂₅₄ giderimine paralel olarak en yüksek UV₂₈₀ giderimi de KOİ/PS oranı 1/6 değerinde elde edilmiştir.

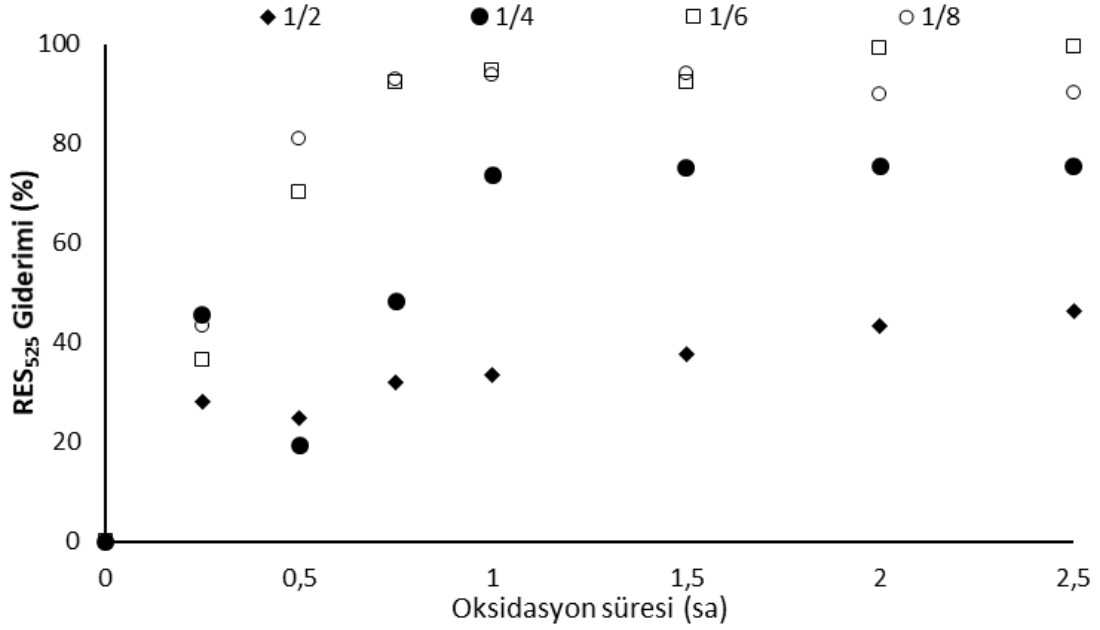


Şekil 4.3. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında UV₂₈₀ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C)

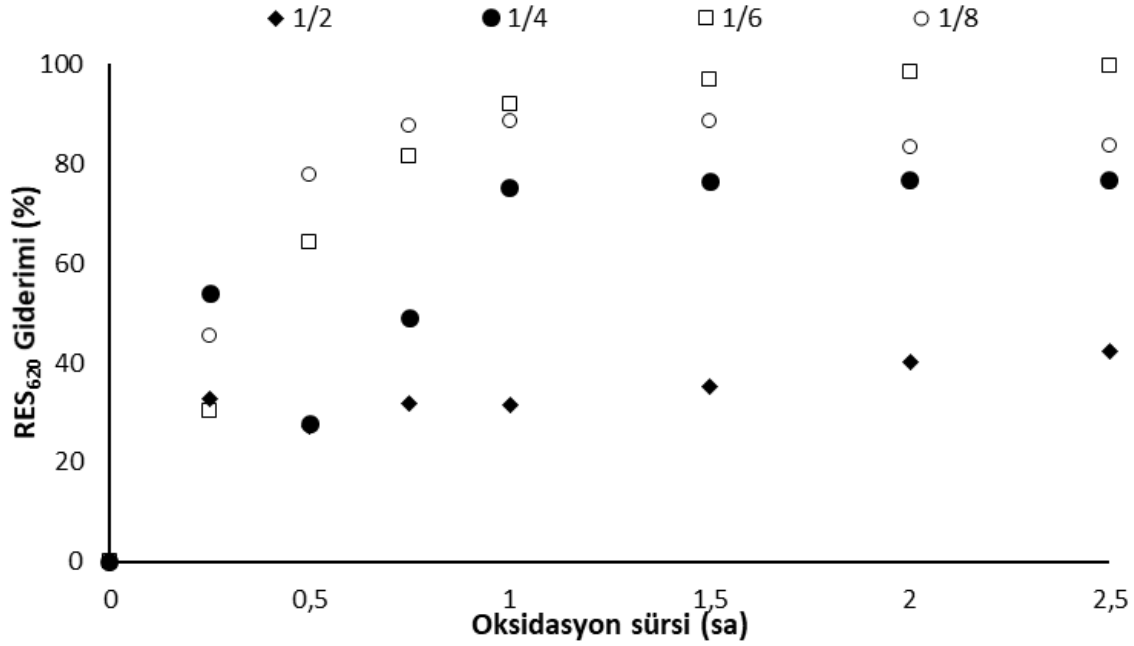
Deneysel çalışmalarda renk giderimi RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderimi olarak analiz edilmiştir. Farklı KOİ/PS (1/2, 1/4, 1/6 ve 1/8) oranlarında elde edilen RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderimi sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verilmiştir. RES₄₃₆ incelendiğinde KOİ/PS oranı 1/2, 1/4, 1/6 ve 1/8 oranlarında 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda sırasıyla %49,3, %72,5, %99,0 ve %98,1 RES₄₃₆ giderimi elde edilmiştir. KOİ/PS oranı 1/2, 1/4, 1/6 ve 1/8 oranlarında 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda sırasıyla %46,2, %75,6, %99,6 ve %90,2 RES₅₂₅ ve %42,3, %76,6, %99,5 ve %83,6 RES₆₂₀ giderimi elde edilmiştir. En yüksek RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderimi olarak renk giderimi 1/6 KOİ/PS oranında elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile artımında farklı KOİ/PS oranlarında RES₄₃₆ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C)



Şekil 4.5. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile artımında farklı KOİ/PS oranlarında RES₅₂₅ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C)



Şekil 4.6. Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES₆₂₀ giderimi (Başlangıç pH: 7, sıcaklık: 70°C)

4.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun UV/PS Oksidasyon Prosesi ile Arıtım Çalışmaları

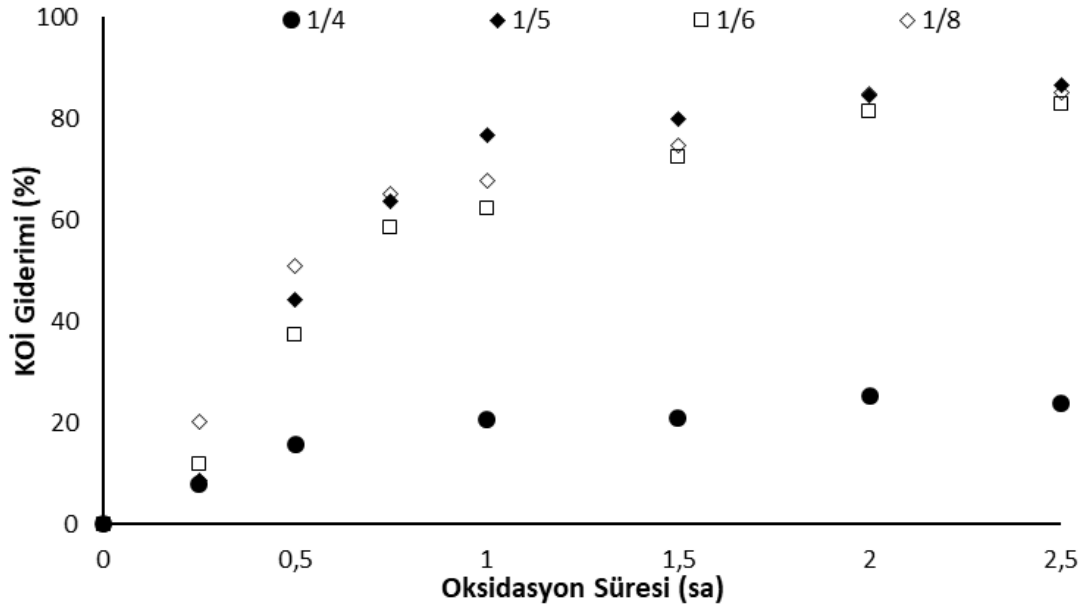
Tekstil endüstrisinden çıkan atıksuların UV/PS oksidasyonu yöntemiyle arıtılması için yapılan çalışmalarda en iyi giderim gösteren KOİ/PS değeri belirlenmiş olup sonrasında bu değer için en uygun pH değerinin etkisi incelenmiştir.

4.2.1. UV/PS oksidasyon Prosesinde KOİ/PS Oranı Etkisi

Tekstil endüstrisinden gelen atıksuların UV/PS oksidasyon yöntemiyle arıtım deneylerinde ilk olarak pH 7 değeri için farklı KOİ/PS değerleri incelenmiş olup, etkileri üzerine çalışmalar yapılmıştır. KOİ/PS değerleri için 1/4, 1/5, 1/6 ve son olarakta 1/8 oranları denenmiştir. Deney sonuçları Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Deneylerle gözlemlendiği üzere 1/4 KOİ/PS oranı denendiğinde 2,5 saatin sonunda %23,8 giderim varken, 1/5 KOİ/PS oranında ise 1 saatin sonunda %76, 2,5 saatin sonunda ise giderimin %86,5 olduğu gözlenmiştir.

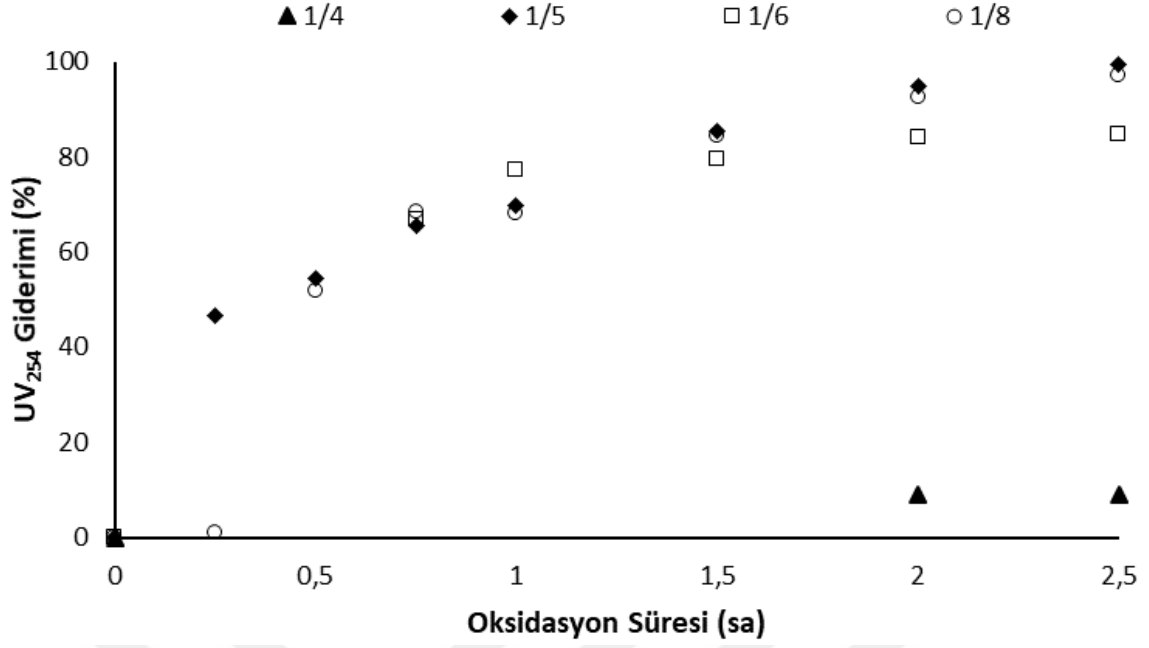
KOİ/PS oranı için 1/6 değerinde KOİ giderimi 1. saatte %62,2 olduğu, 2,5 saatin sonunda ise KOİ gideriminin %82,6'ya yükseldiği gözlenmiştir. 1/8 oranı denendiğinde ise ilk 1 saatin sonunda KOİ gideriminin %67,8 olduğu, 2,5 saatin sonunda ise giderim miktarının %85,1'e yükseldiği gözlenmiştir. Sonuç olarak ise KOİ giderimi açısından oranlar

değerlendirildiğinde 1/4 ve 1/5 için artım gözlenirken diğer oranlarda bu kadar yüksek giderim gözlenmemiştir ve en iyi giderimin 1/5 oranında olduğu elde edilmiştir.



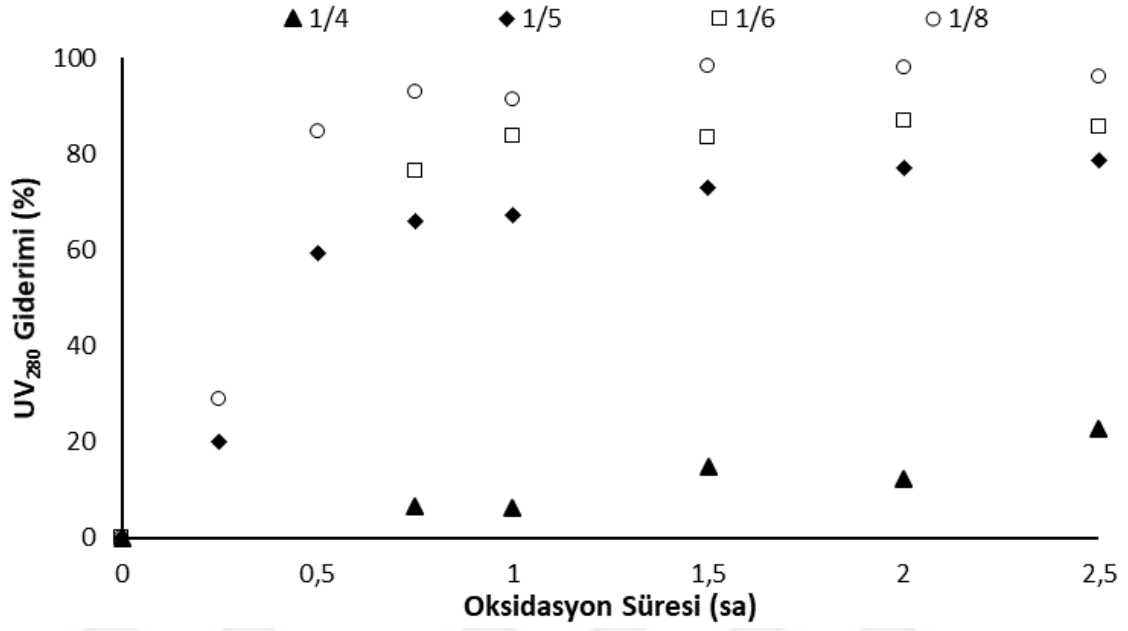
Şekil 4.7. UV/PS oksidasyonu ile artımında farklı KOİ/PS oranlarında KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7)

Yapılan deneylerde KOİ/PS oranları için çıkan sonuçlar Şekil 4.8'de gösterilmiştir. KOİ/PS 1/4 oranı için ilk saatlerde giderim gözlenmemiş, ancak 2 saatin sonunda giderim olduğu gözlenmiştir. 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda ise yalnızca %9 giderim elde edilmiştir. KOİ/PS 1/5 oranı için ise, ilk 1 saatte %69,7 giderim gözlenirken, 2,5 saat deneyin sonunda ise %99,3 giderim elde edildiği gözlenmiştir. Aynı şekilde 1/6 ve 1/8 oranları için UV₂₅₄ giderimi 2 saat oksidasyon süresince artmış ancak 2 ila 2,5 saat oksidasyon aralığında önemli miktarda değişmemiştir. UV₂₅₄ giderimi 2,5 saatin sonunda 1/6 ve 1/8 oranları için sırasıyla %84,7 ve %92 olduğu gözlenmiştir. Böylelikle en iyi KOİ/PS oranının 1/5 olduğu görülmüştür.



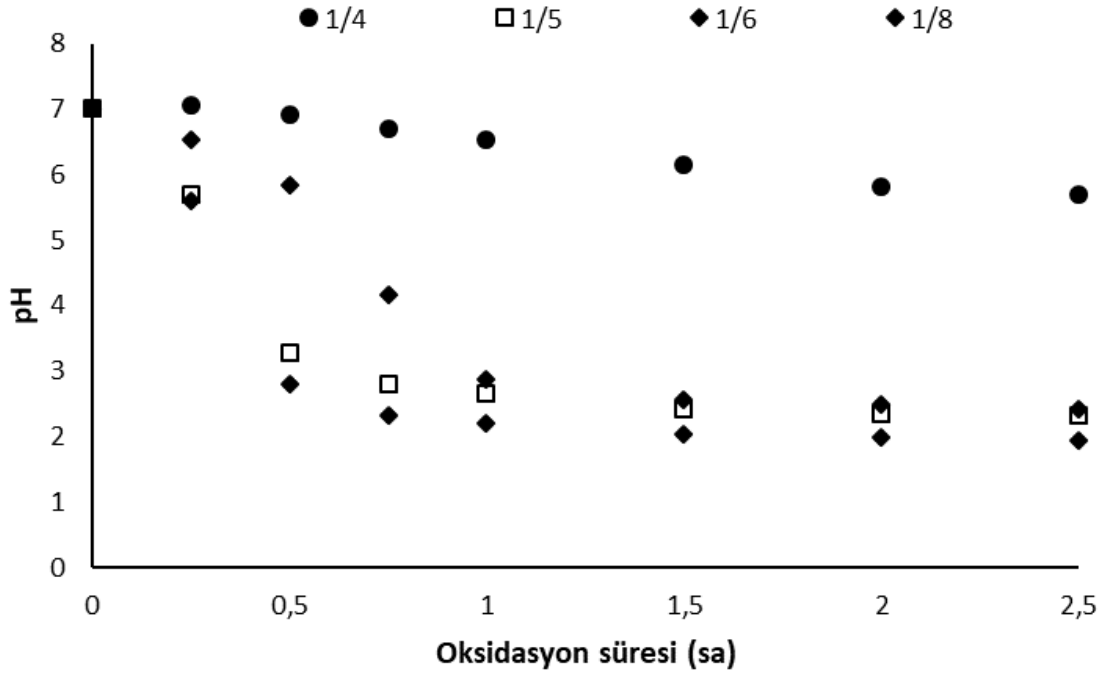
Şekil 4.8. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında UV₂₅₄ giderimi (Başlangıç pH: 7)

UV₂₈₀ giderimleri için yine aynı KOİ oranları kullanılmış ve Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Tüm oranlar aynı olduğundan UV₂₅₄’te görüldüğü gibi UV₂₈₀ değerlerinde KOİ/PS 1/4 oranında ilk 30 dakika oksidasyon süresinde giderim gözlenmemiş ve sonraki sürelerde UV₂₈₀ giderimi olduğu gözlenmiştir. KOİ/PS 1/4 oranı için 2,5 saatlik deney sonunda toplam UV₂₈₀ gideriminin %22,8 olduğu, 1/5 değeri için ise 2,5 saat sonunda toplam %78 UV₂₈₀ giderimi olduğu gözlenmiştir. 1/6 ve 1/8 oranları için ise toplam UV₂₈₀ giderimlerinin sırasıyla %85 ve %96 olduğu görülmüştür.



Şekil 4.9. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında UV₂₈₀ giderimi (Başlangıç pH: 7)

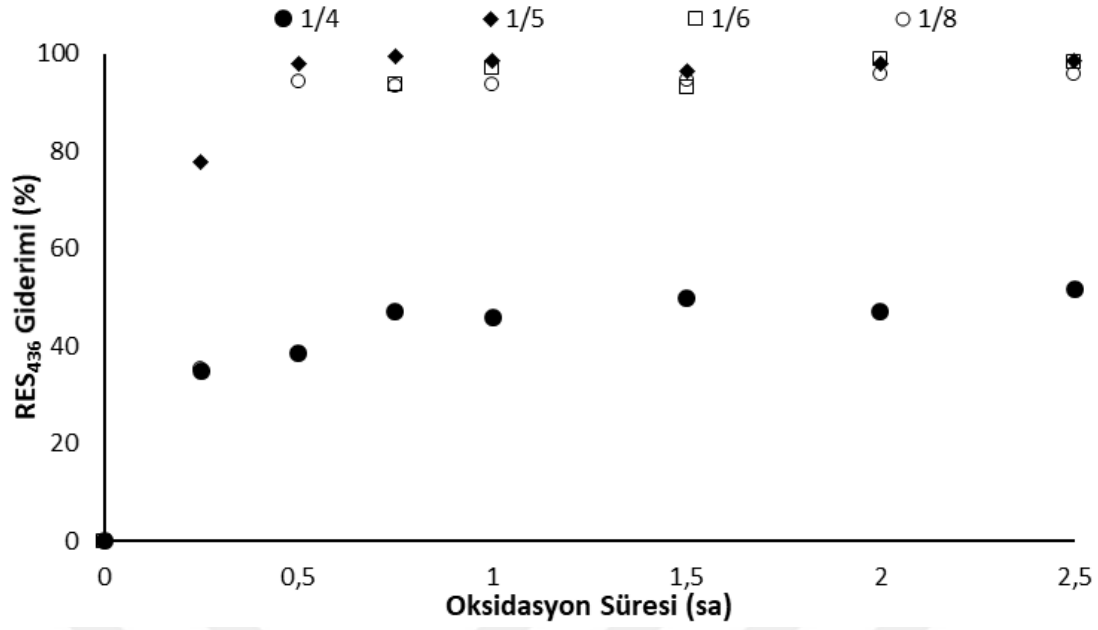
Yapılan çalışmalarda farklı KOİ/PS oranları için (1/4, 1/5, 1/6, 1/8), elde edilen pH değişimleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Yapılan çalışmada 1/4 oranı için 2,5 saatlik deney sonuçlarında pH 7 değeri ile başlanmış olup, deneyin sonundaki pH değerinin 5,7'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Sırasıyla 1/5, 1/6, 1/8 KOİ/PS oranları için pH 7 ile deneylere başlanmış olup, 2,5 saatin sonunda 2,33, 2,43 ve 1,95 değerlerine düşüş gözlenmiştir. KOİ/PS oranları için 1/5 ve 1/8'de ilk 1 saatlik oksidasyon boyunca pH 3 değerinin altına düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlarda ki pH azalmasının diğer oranlara göre az olması, organik madde oksidasyonunun da daha az olduğunun bir göstergesidir.



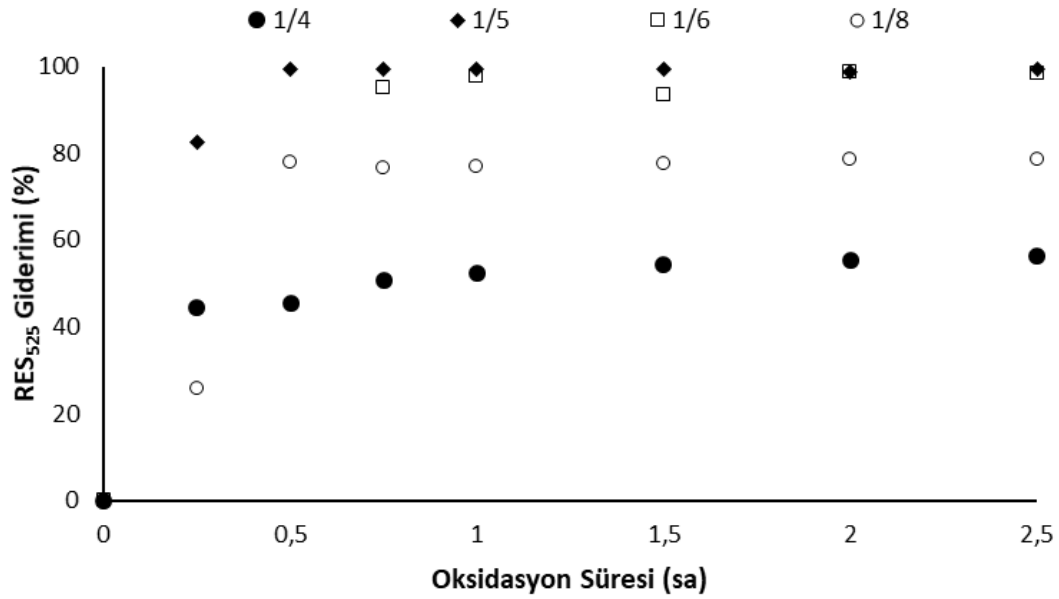
Şekil 4.10. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında pH değişimi (Başlangıç pH: 7)

Yapılan deneysel çalışmalar için renk giderimi RES_{436} , RES_{525} ve RES_{620} giderimi olarak analiz edilmiştir. Farklı KOİ/PS (1/4, 1/5, 1/6 ve 1/8) oranlarında elde edilen RES_{436} , RES_{525} ve RES_{620} giderimi sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. Çalışmalardaki renk giderimi RES_{436} için incelendiğinde yalnızca 1/4 KOİ/PS oranı için giderimin düşük olduğu, diğer oranlarda ise (1/5, 1/6, 1/8) benzer RES_{436} giderimi elde edilmiştir. Yapılan 2,5 saatlik deney sonucunda sırasıyla KOİ/PS 1/4, 1/5, 1/6, 1/8 için RES_{436} giderimler %51,8, %98,5, %98,3, %95,9 olmuştur. RES_{525} ve RES_{620} için giderim değerlerine bakıldığında ise, 1/4 oranında giderim düşükken, 1/5 ve 1/6 değerlerinde giderimin arttığı gözlenmiştir. 1/8 oranında ise tekrar giderimin azaldığı gözlenmiştir.

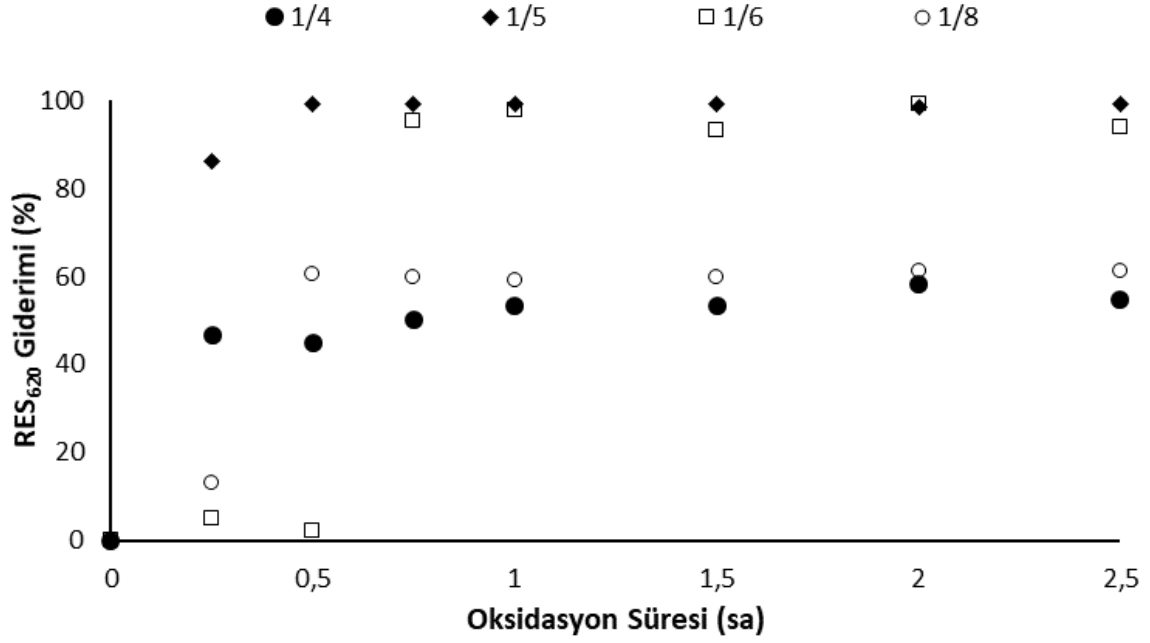
Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere göre KOİ/PS oranı 1/4, 1/5, 1/6 ve 1/8 oranlarında 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda sırasıyla %56,2, %99,4, %98,4 ve %78,7 RES_{525} ve %54,6, %99,3, %93,8 ve %61,1 RES_{620} giderimi elde edilmiştir. Deney sonuçlarına göre en yüksek RES_{436} , RES_{525} ve RES_{620} giderimi olarak renk giderimi 1/5 KOİ/PS oranında elde edilmiştir.



Şekil 4.11. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES₄₃₆ giderimi (Başlangıç pH: 7)

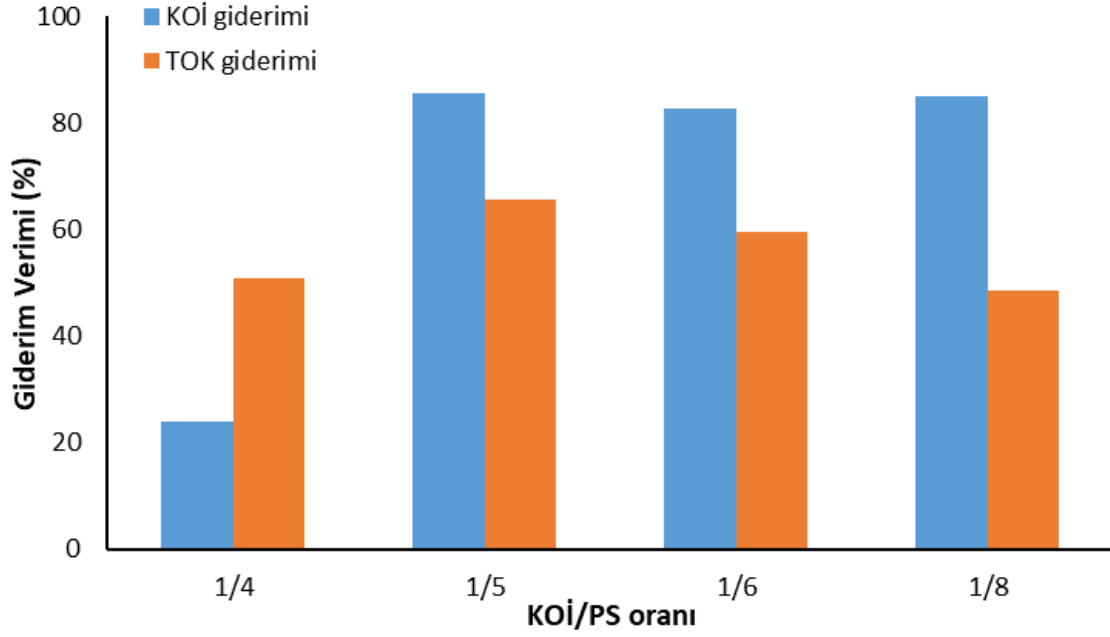


Şekil 4.12. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES₅₂₅ giderimi (Başlangıç pH: 7)



Şekil 4.13. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında RES₆₂₀ giderimi (Başlangıç pH: 7)

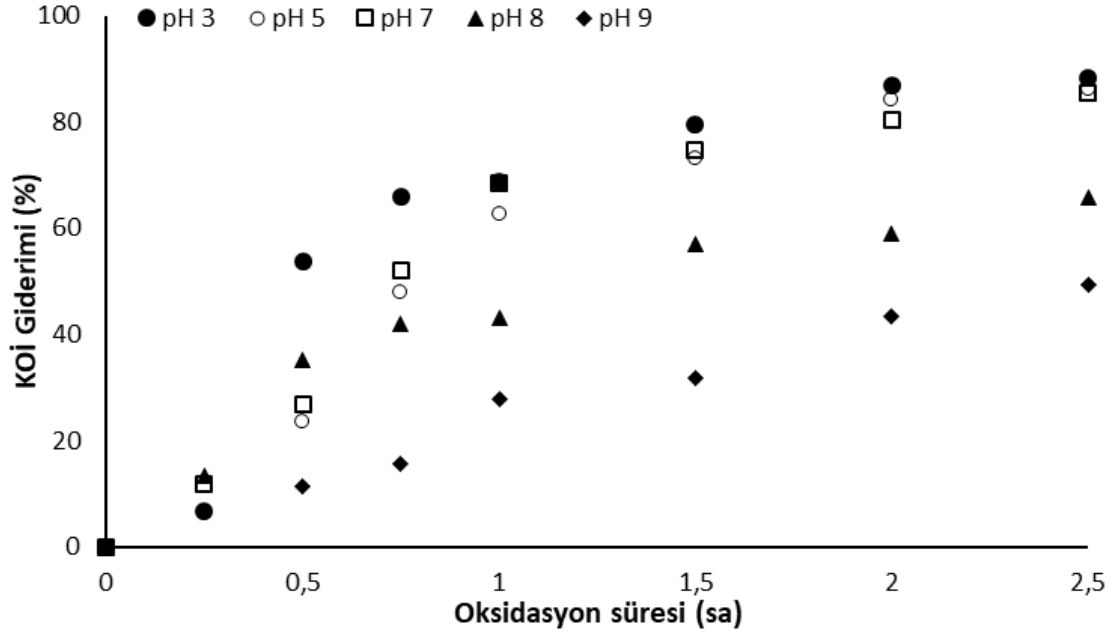
Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PS oksidasyonu ile arıtım çalışmalarında yapılan deneylerde 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda alınan numunelere TOK analizi yapılmış olmuştur, elde edilen TOK giderimi Şekil 4.14’de verilmiştir. KOİ/PS oranı 1/4, 1/5, 1/6 ve 1/8 oranlarında TOK giderimi sonuçları sırasıyla %50,9, %65,7, %59,6 ve %48,4 olarak elde edildiği görülmüştür. TOK giderimi KOİ/PS oranı 1/4 değerinden 1/5 değerine arttırıldığında giderim artmış olup, sonrasında giderim verimi azalmıştır. KOİ giderimi de KOİ/PS oranı 1/4 değerinden 1/5 değerine arttırıldığında artmış olup, sonraki uygulamalarda düşüş gözlenmiştir. Sonuç olarak en yüksek KOİ, TOK giderimi KOİ/PS 1/5 oranında elde edilmiştir. Yine KOİ ve TOK giderimine paralel olarak en yüksek RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ olarak renk giderimi de KOİ/PS 1/5 oranında elde edilmiştir.



Şekil 4.14. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PS oranlarında TOK ve KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7)

4.2.2. UV/PS Oksidasyon Prosesinde pH Etkisi

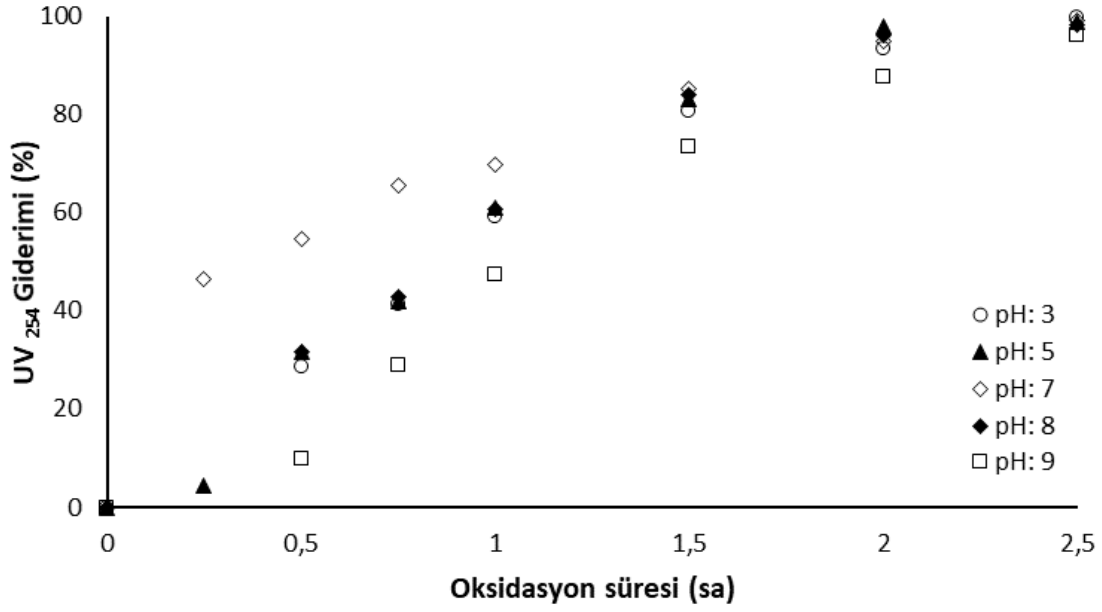
Tekstil endüstrisindeki atıksuyun UV/PS oranında en iyi giderim sağlayan KOİ/PS (1/5) oranı belirlendikten sonra bunu etkileyen pH 3, 5, 7, 8, ve 9 değerlerinin arıtıma olan etkileri incelenmiştir. KOİ/PS 1/5 oranında farklı pH değerlerinde elde edilen KOİ giderimi Şekil 4.15’de verilmiştir. Deney sonuçlarına göre ilk 45 dakikalık süre zarfında en yüksek giderimin pH 3 değerinde olduğu gözlenmiştir. Ancak toplama bakıldığında 1-2,5 saatlik deney sırasında pH 3, 5, ve 7 değerlerindeki giderim yüzdelerinin birbirine benzer oldukları gözlenmiştir. pH 8 ve 9 değerlerinde ise KOİ giderimi azalmaya başlamıştır. KOİ/PS 1/5 oranı için pH 3, 5, 7, 8, ve 9 değerlerinde sırasıyla %86,2, %85,5, %65,9 ve %49,2 KOİ giderimi elde edildiği gözlenmiştir. En yüksek KOİ giderimi pH 3 değerinde gözlenmiştir.



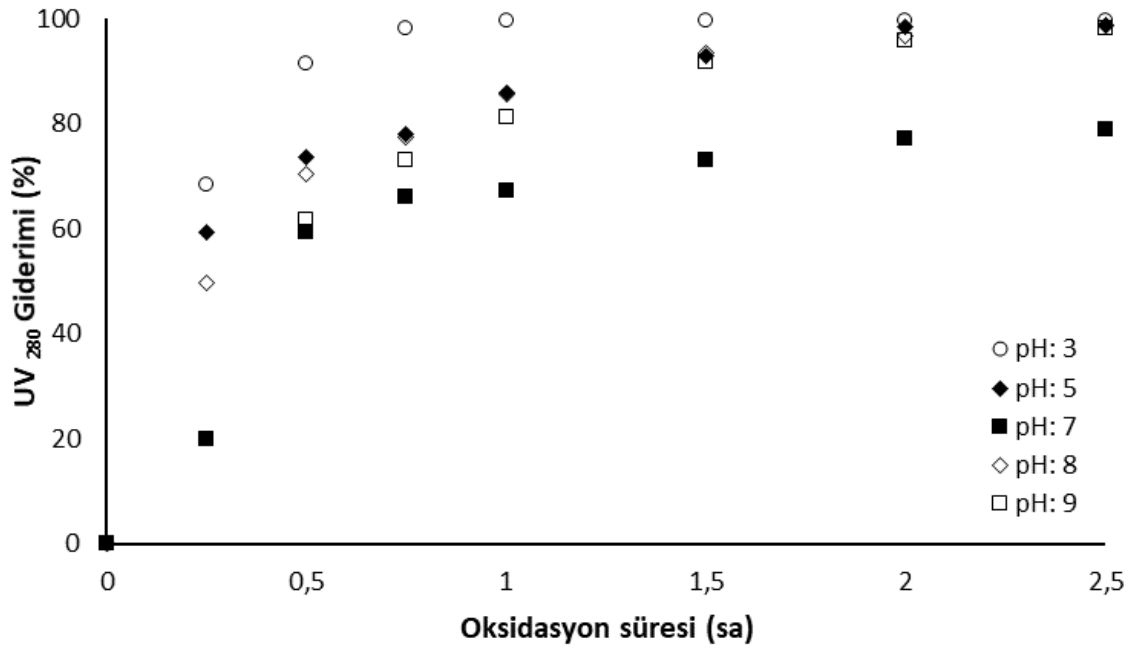
Şekil 4.15. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde KOİ giderimi (KOİ/PS: 1/5)

Yapılan çalışmalar sonucunda KOİ/PS 1/5 oranında farklı pH değerleri için elde edilen UV_{254} giderimi Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda tüm pH değerlerinde birbirine benzer UV_{254} giderimi elde edilmiştir. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda sırasıyla %99,8, %98,7, 99,3 %98,2 ve %96,1 UV_{254} giderimi elde edilmiştir.

Çalışmalar sırasında farklı pH değerlerinde elde edilen UV_{280} giderimi Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere pH 7 değeri hariç tüm pH değerlerinde birbirine benzer UV_{280} giderimi elde edilmiştir. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde yapılan çalışma için 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda sırasıyla %99,6, %98,9, %78,8, %98,9 ve %98,2 UV_{280} giderimi elde edilmiştir.

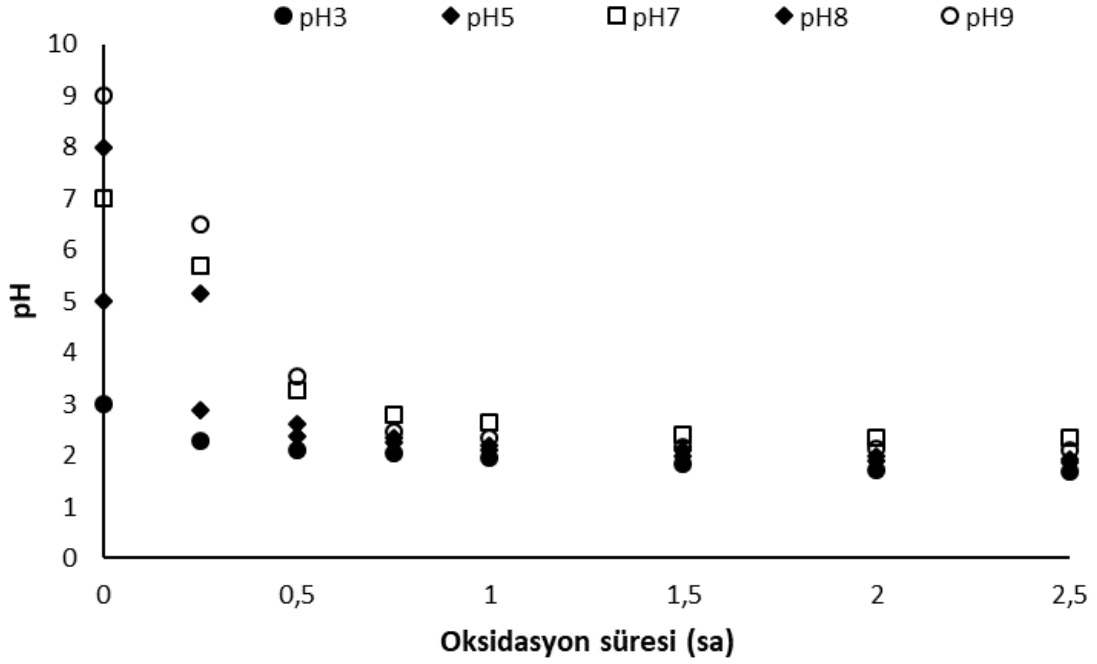


Şekil 4.16. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV₂₅₄ giderimi (KOİ/PS: 1/5)



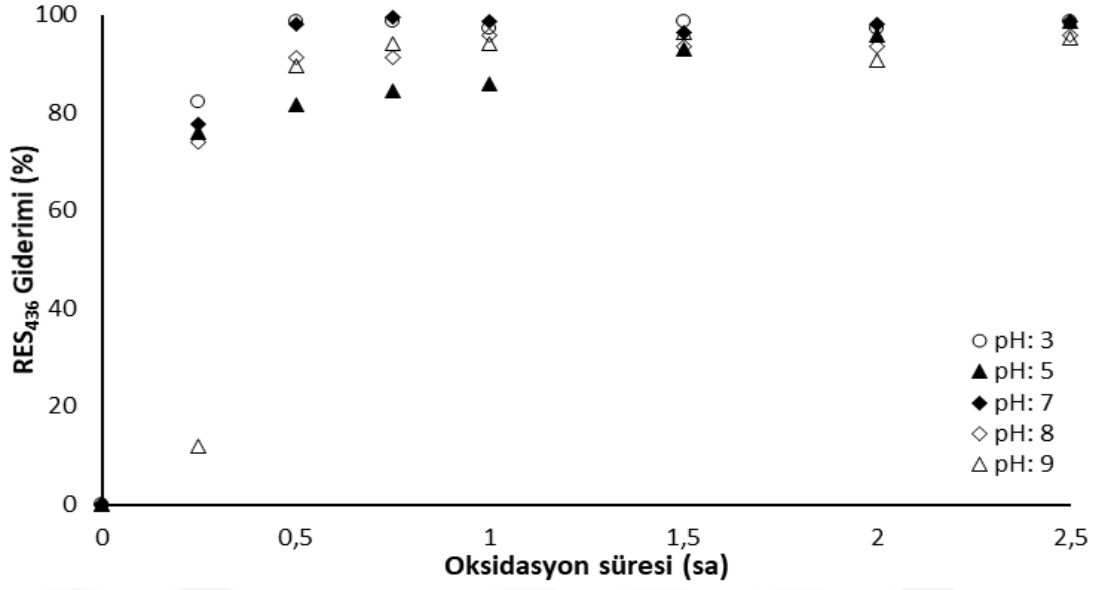
Şekil 4.17. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV₂₈₀ giderimi (KOİ/PS: 1/5)

KOİ/PS 1/5 oranı için farklı pH değerlerinde elde edilen pH değişimi Şekil 4.18’de verilmiştir. Tüm pH değerleri için ilk 1 saat içerisinde pH azalması gerçekleştiği gözlenmiştir. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda pH değerleri sırasıyla 1,70, 1,94, 2,33, 1,87 ve 2,10 olarak elde edilmiştir. Tüm oksidasyon süresince bütün pH değerlerindeki pH’ın azalması organik maddenin oksidasyonunun gerçekleşmesinin bir göstergesidir.

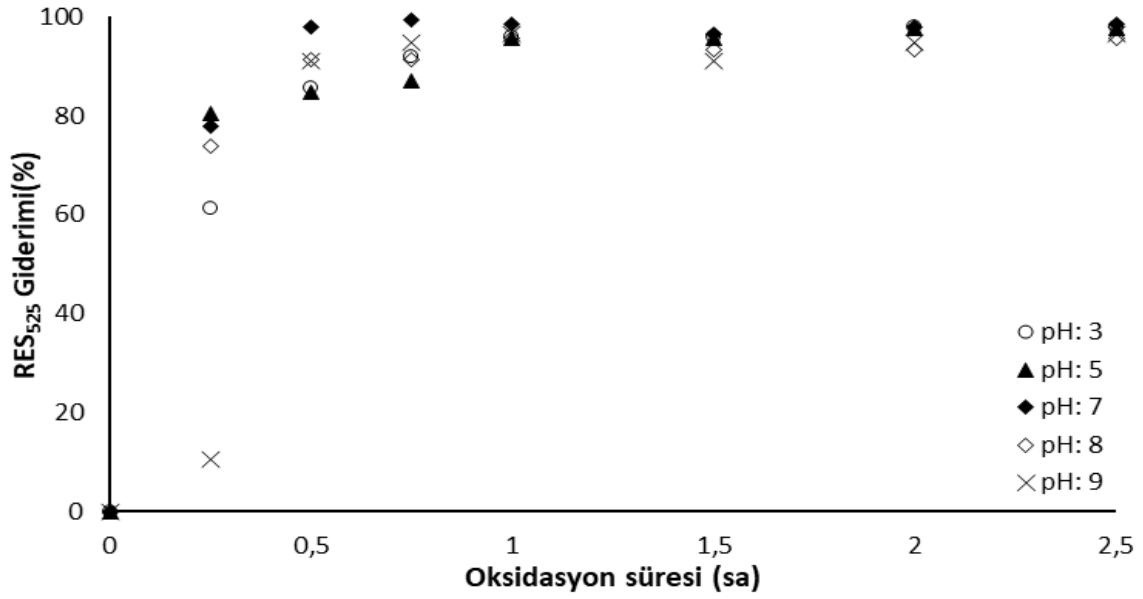


Şekil 4.18. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde pH değişimi (KOİ/PS: 1/5)

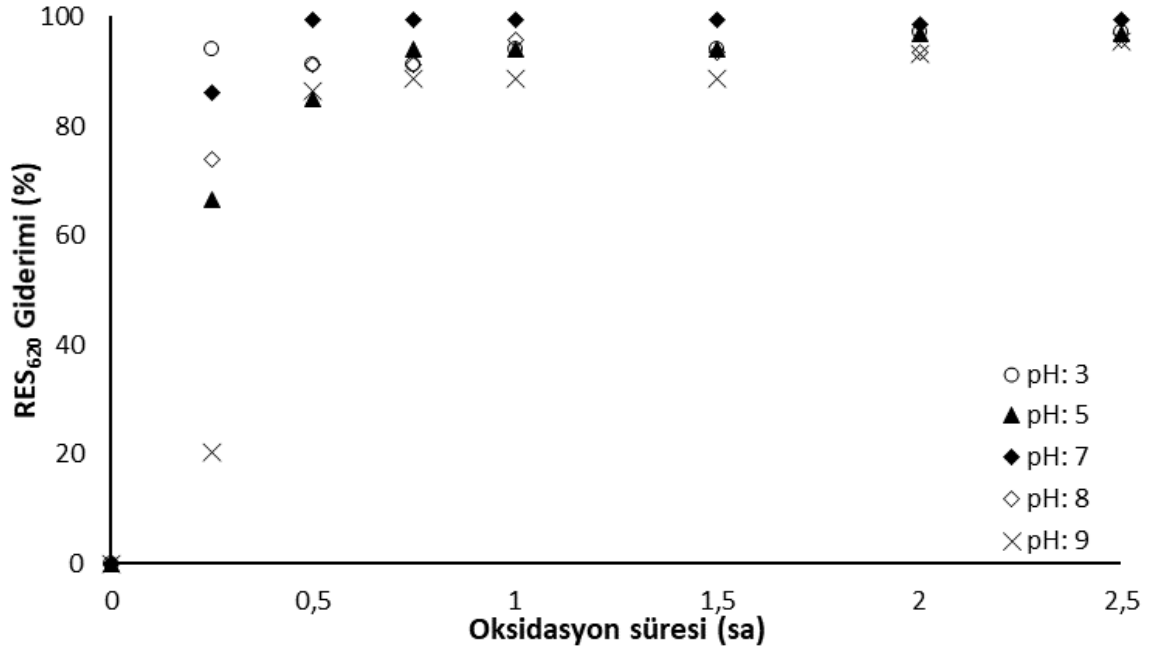
Deneysel çalışmalarda renk giderimi RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderimi olarak analiz edilmiştir. Deneysel çalışmalarda farklı pH değerlerinde elde edilen RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ giderimi sırasıyla Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere pH değerinin renk giderimi üzerine önemli bir etkisi olduğu görülmemektedir. pH 3-7 aralığında RES₄₃₆ giderimi %98 civarında iken, pH 8 ve 9 değerlerinde bu değer %95-97 civarında RES₄₃₆ giderimi elde edilmektedir. Yapılan deneylerde pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda sırasıyla %98,6, %98,6, %98,5, %97,8 ve %95,2 RES₄₃₆ giderimi elde edilmiştir. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda sırasıyla %98,0, %97,8, %99,4, %95,6 ve %96,5 RES₅₂₀ giderimi elde edilirken, RES₆₂₀ giderimi sırasıyla %97,1, %97,0, %99,3, %97,0 ve %95,5 olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.19. UV/PS oksidasyonu ile artırımında farklı pH değerlerinde RES₄₃₆ giderimi (KOİ/PS: 1/5)

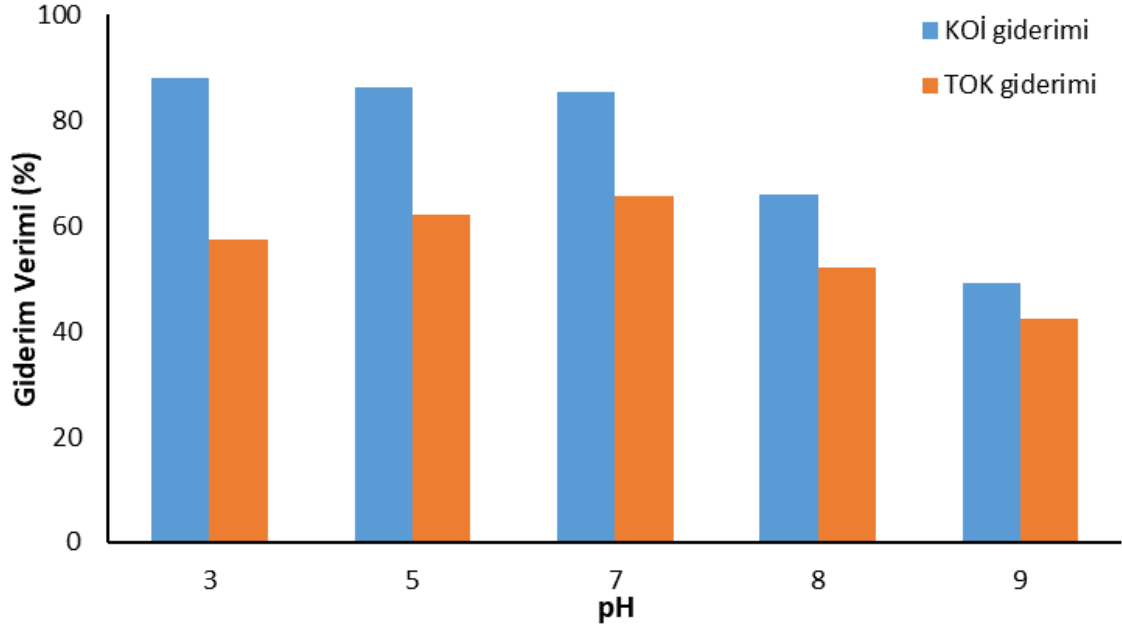


Şekil 4.20. UV/PS oksidasyonu ile artırımında farklı pH değerlerinde RES₅₂₅ giderimi (KOİ/PS: 1/5)



Şekil 4.21. UV/PS oksidasyonu ile artımında farklı pH değerlerinde RES₆₂₀ giderimi (KOİ/PS: 1/5)

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PS oksidasyonu ile artım çalışmalarında 2,5 saatlik deney süresi sonunda alınan numuneler TOK analizi yapılmış olmuş, farklı pH değerlerinde elde edilen TOK giderimi Şekil 4.22’de gösterilmiştir. TOK giderimi pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde sırasıyla %57,5, %62,2, %65,7, %52,0 ve %42,4 olarak elde edilmiştir. TOK giderimi pH 7 değerine kadar artış gösterirken, pH 8 ve pH 9 değerinde azalma göstermiştir. KOİ giderimi ise pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde sırasıyla %88,2, %86,2, %85,5, %65,9 ve %49,2 olarak elde edilmiştir. KOİ ve TOK giderimleri beraber incelendiğinde ise tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PS oksidasyonu ile artımında, en iyi giderimin pH 3-7 aralığında olduğu görülmüştür. RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ olarak renk gideriminde ise pH’ın önemli bir etkisi gözlenmemiş olup, tüm pH değerlerinde 2,5 saat oksidasyon sonunda %95’in üzerinde renk giderimi sağlanabilmektedir.



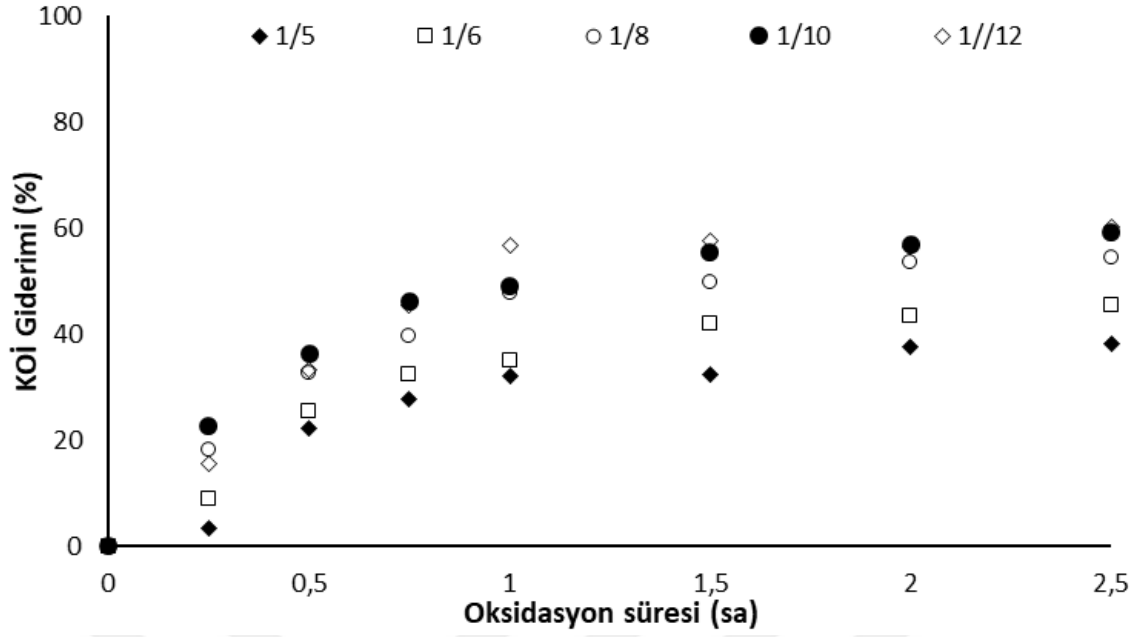
Şekil 4.22. UV/PS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde TOK ve KOİ giderimi (KOİ/PS: 1/5)

4.3. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun UV/PMS Oksidasyon Prosesi ile Arıtım Çalışmaları

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtım çalışmalarında öncelikle en iyi giderim sağlanan KOİ/PMS oranı belirlenmiş olup, sonrasında bu KOİ/PMS oranında pH etkisi araştırılmıştır.

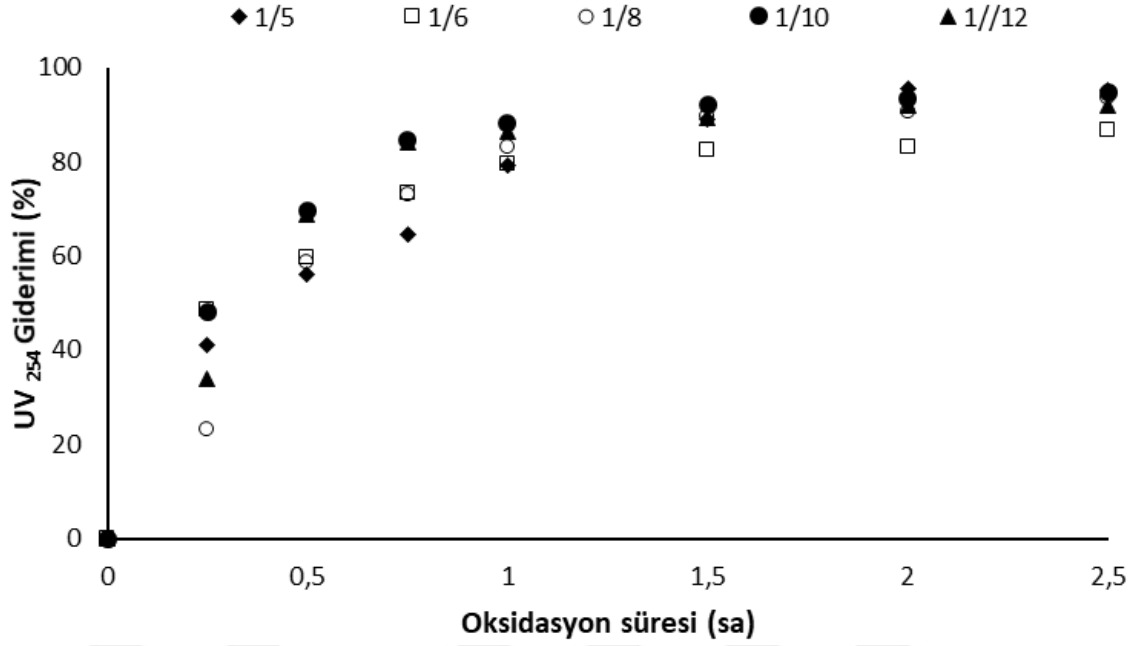
4.3.1. UV/PMS Oksidasyon Prosesinde KOİ/PMS Oranı Etkisi

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtım çalışmaları pH 7 değerinde ve 5 farklı KOİ/PMS (1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12) oranı ile arıtım gerçekleştirilmiş olup, elde edilen KOİ giderimi Şekil 4.23'de verilmiştir. KOİ/PMS 1/5 oranında 1 saat sonunda %32,0 KOİ giderimi elde edilirken, 2,5 saat sonunda KOİ giderimi %38,3 değerine artmıştır. KOİ/PMS oranı 1/6 değerine arttırıldığında 2,5 saat oksidasyon sonunda %45,5 KOİ giderimi elde edilirken, oran 1/8 değerine arttırıldığında KOİ giderimi de %54,5 değerine artmıştır. En yüksek KOİ giderimi elde edilen KOİ/PMS 1/10 oranında ise 1 saat sonunda %49,1 ve 2,5 saat sonunda %59,3 KOİ giderimi elde edilmiştir. KOİ/PMS oranı 1/12 uygulandığında ise 2,5 saat oksidasyon sonunda %60,3 KOİ giderimi elde edilmiştir. KOİ/PMS oranı 1/10 değerinden 1/12 değerine arttırıldığında KOİ gideriminde önemli bir değişim gözlenmediğinden, en uygun KOİ/PMS oranının 1/10 olduğu belirlenmiştir.



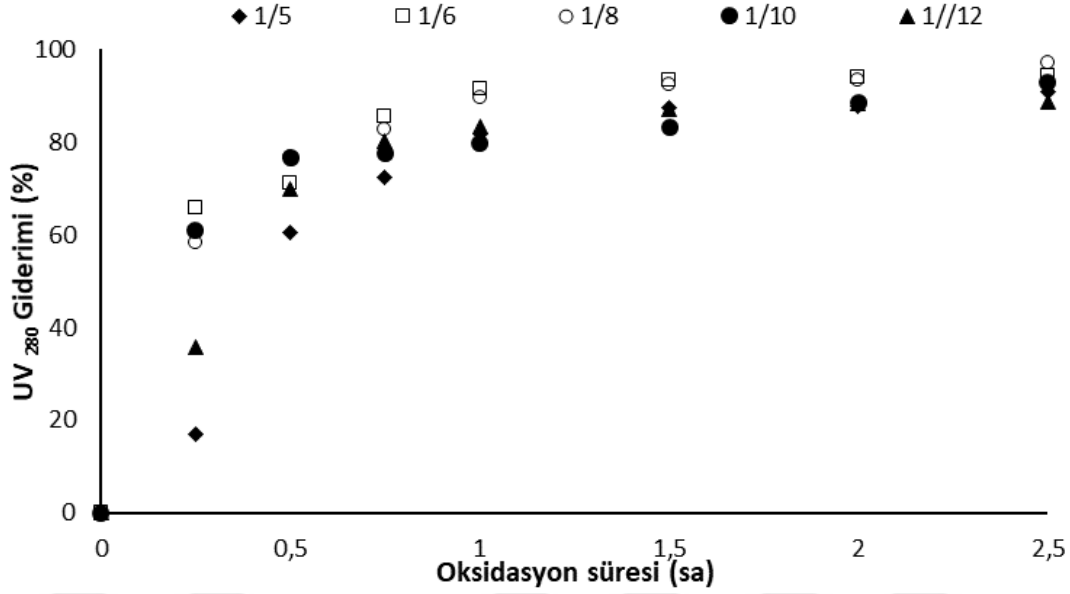
Şekil 4.23. UV/PMS oksidasyonu ile artımında farklı KOİ/PMS oranlarında KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7)

Farklı KOİ/PMS (1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12) oranlarında elde edilen UV_{254} giderimi Şekil 4.24'de verilmiştir. KOİ/PS oranı 1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12 değerlerinde 1,5 saat oksidasyon sonunda %89,1, %82,5, %89,6, %88,9 ve %89,4 UV_{254} giderimi elde edilmiştir. UV_{254} giderimi 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %95,3, %86,7, %93,6, %93,7 ve %91,9 değerlerine artmıştır. Tüm KOİ/PMS oranlarında ilk 1,5 saat içerisinde UV_{254} giderimi artmış olup, 1,5-2,5 saat aralığında UV_{254} gideriminde yavaşlama gözlenmiştir.



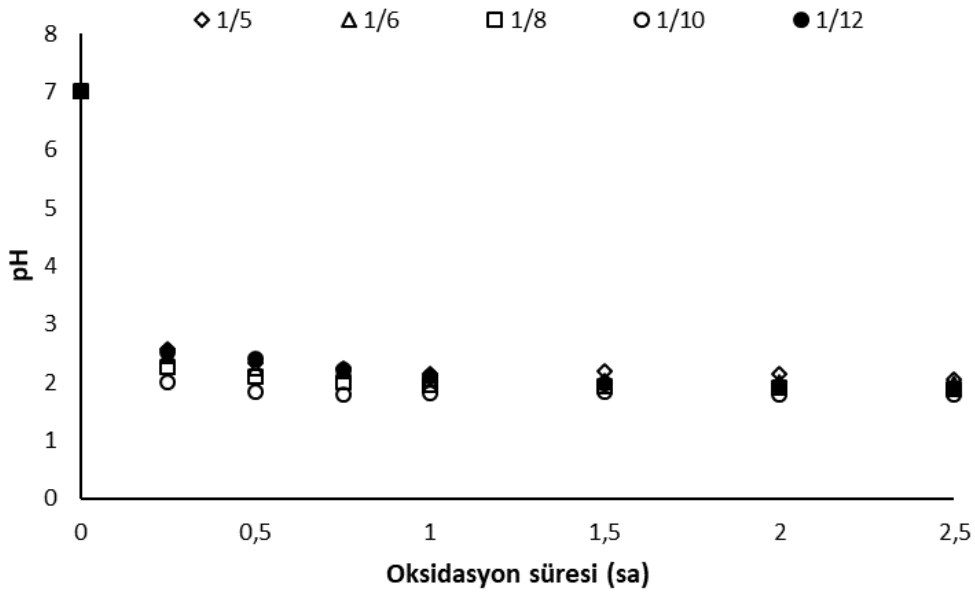
Şekil 4.24. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında UV₂₅₄ giderimi (Başlangıç pH: 7)

Farklı KOİ/PMS (1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12) oranlarında elde edilen UV₂₈₀ giderimi Şekil 4.25’de verilmiştir. KOİ/PS oranı 1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %90,9, %94,3, %97,3, %92,9 ve %88,7 UV₂₈₀ giderimi elde edilmiştir. Oksidasyon süresi 1,5 saat sonrasında ise KOİ/PS oranı 1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12 değerlerinde sırasıyla %87,5, %93,5, %92,6, %89,4 ve %87,2 UV₂₈₀ giderimi gözlenmiştir. KOİ, UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri beraber değerlendirildiğinde, en iyi giderimin KOİ/PMS 1/10 oranında gözlendiği anlaşılmıştır.



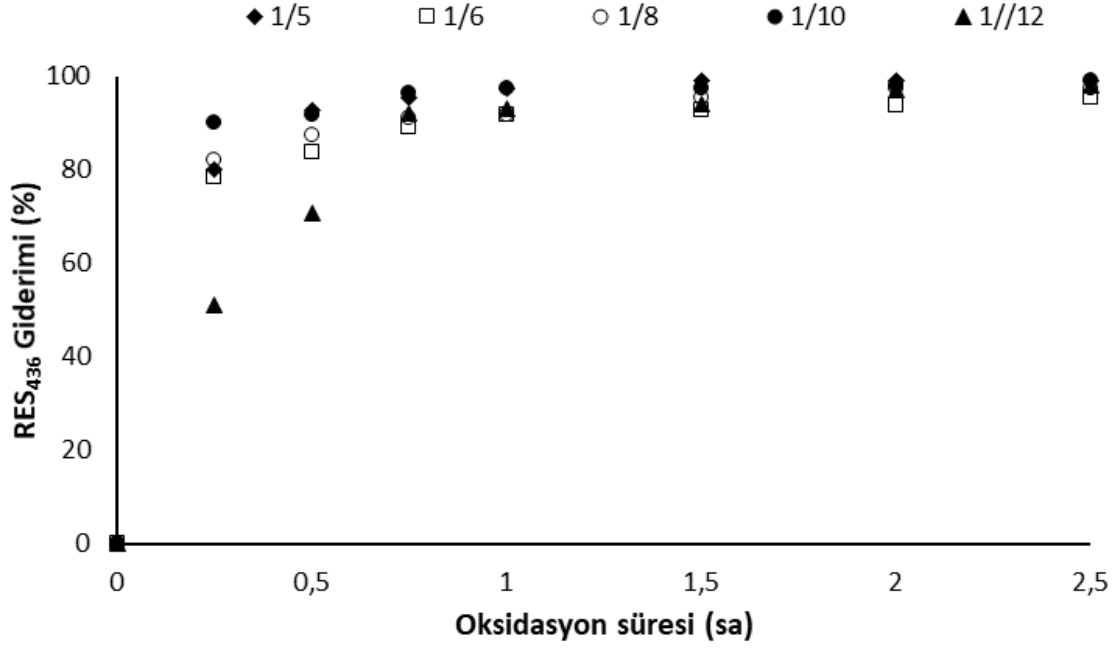
Şekil 4.25. UV/PMS oksidasyonu ile artımında farklı KOİ/PMS oranlarında UV₂₈₀ giderimi (Başlangıç pH: 7)

Farklı KOİ/PS KOİ/PMS (1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12) oranlarında elde edilen pH değişimleri Şekil 4.26’da verilmiştir. Tüm KOİ/PMS oranlarında pH 1,5-2,0 değerlerine kadar azalmıştır. KOİ/PMS 1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12 oranlarında 2,5 saat oksidasyon sonunda pH değeri 7’den sırasıyla 2,05, 1,98, 1,89, 1,79 ve 1,89 değerine düşmüştür.



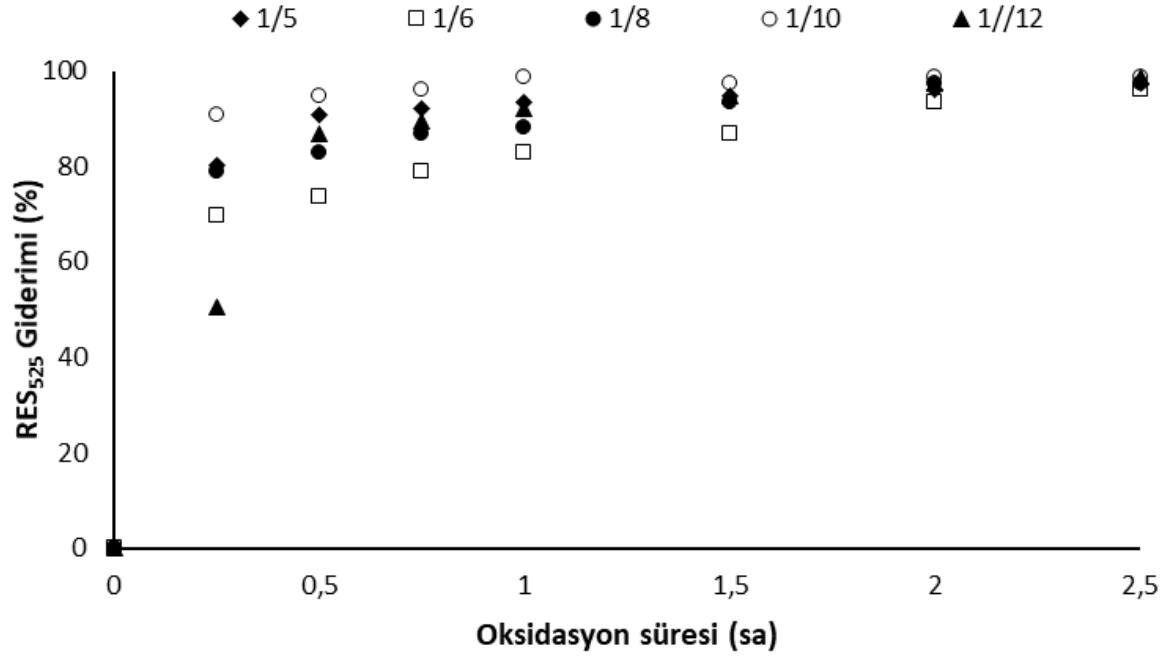
Şekil 4.26. UV/PMS oksidasyonu ile artımında farklı KOİ/PMS oranlarında pH değişimi (Başlangıç pH: 7)

Farklı KOİ/PMS (1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12) oranlarında elde edilen RES₄₃₆ giderimi Şekil 4.27’de verilmiştir. İlk 1 saat oksidasyon süresi içerisinde RES₄₃₆ giderimi hızla artarak %90’nın üzerine çıkmıştır. KOİ/PS oranı 1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %99,1, %95,5, %97,3, %98,2 ve %98,0 RES₄₃₆ giderimi elde edilmiştir. Tüm KOİ/PMS oranlarında RES₄₃₆ giderimi birbirine benzer olup RES₄₃₆ renk giderimi açısından yeterli olduğu görülmüştür.



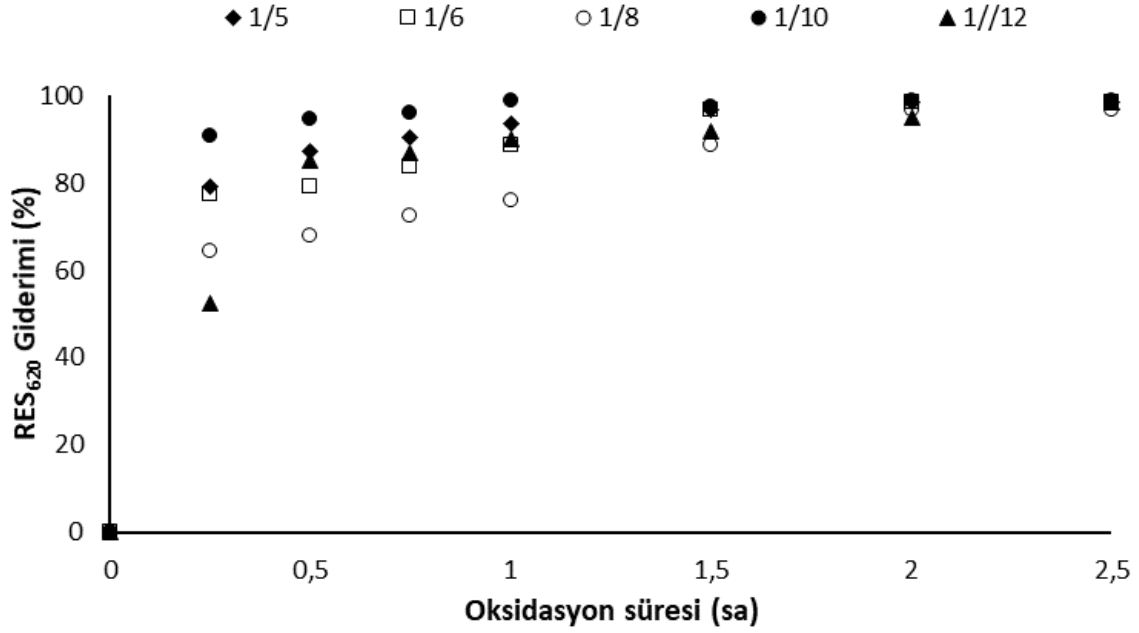
Şekil 4.27. UV/PMS oksidasyonu ile artırımında farklı KOİ/PMS oranlarında RES₄₃₆ giderimi (Başlangıç pH: 7)

Farklı KOİ/PMS (1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12) oranlarında elde edilen RES₅₂₅ giderimi Şekil 4.28’de verilmiştir. İlk 1-1,5 saat oksidasyon süresi içerisinde RES₅₂₅ giderimi hızla artarak %90’nın üzerine çıkmıştır. KOİ/PS oranı 1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %97,4, %96,1, %97,4, %98,7 ve %98,7 RES₅₂₅ giderimi elde edilmiştir. Tüm KOİ/PMS oranlarında RES₅₂₅ giderimi birbirine benzer ve yeterli olduğu görülmüştür.



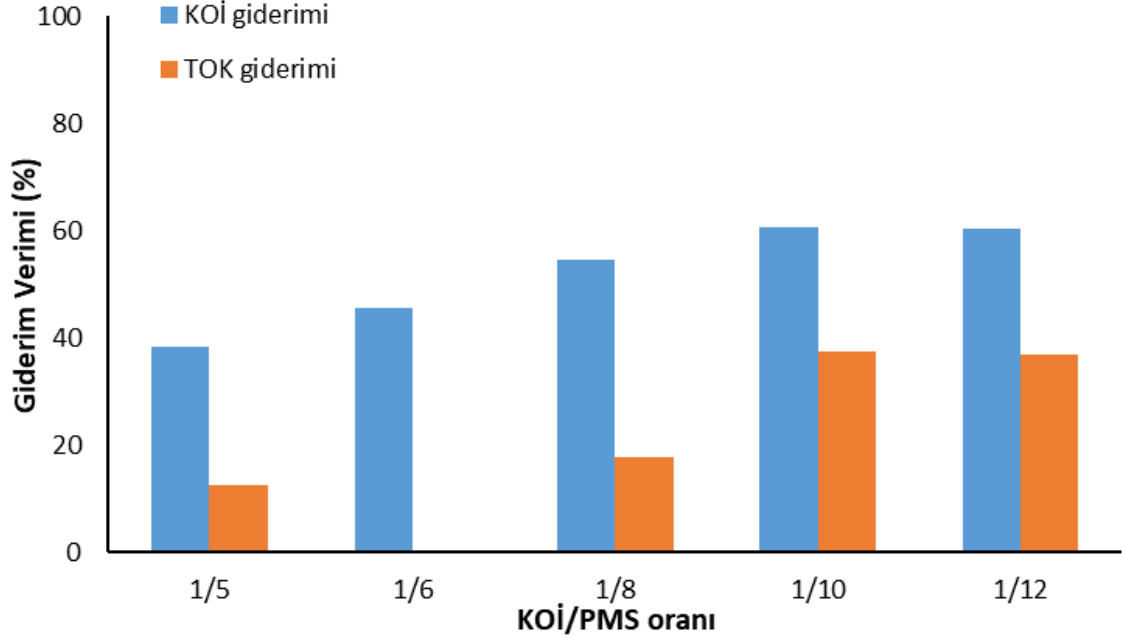
Şekil 4.28. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında RES₅₂₅ giderimi (Başlangıç pH: 7)

Farklı KOİ/PMS (1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12) oranlarında elde edilen RES₆₂₀ giderimi Şekil 4.29'da verilmiştir. İlk 1,5 saat oksidasyon süresi içerisinde RES₄₃₆ ve RES₅₂₅ giderimine benzer olarak RES₆₂₀ giderimi de hızla artarak %90'nın üzerine çıkmıştır. KOİ/PS oranı 1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %98,4, %98,4, %96,8, %98,4 ve %98,4 RES₆₂₀ giderimi elde edilmiştir. Tüm KOİ/PMS oranlarında RES₆₂₀ giderimi birbirine benzer ve yeterli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.29. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında RES₆₂₀ giderimi (Başlangıç pH: 7)

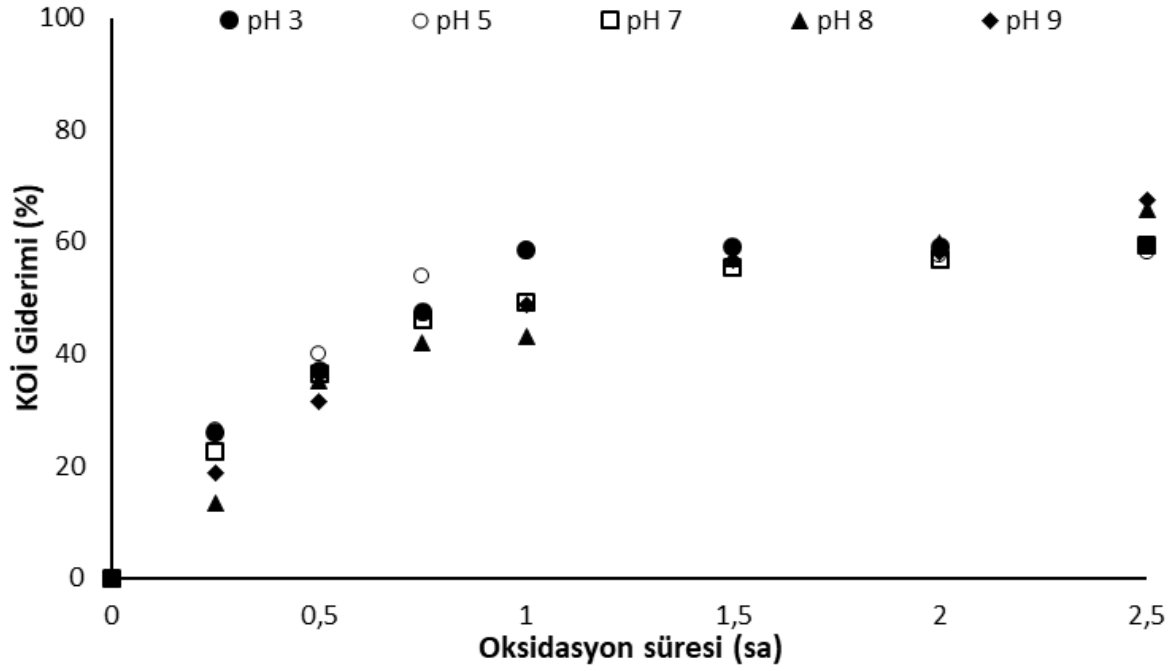
Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtım çalışmalarında 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda alınan numuneler TOK analizi yapılmış olmuş, farklı KOİ/PMS oranlarında elde edilen TOK giderimi Şekil 4.30’da verilmiştir. TOK giderimi KOİ/PMS 1/5, 1/8, 1/10 ve 1/12 oranlarında sırasıyla %12,7, %17,9, %37,6 ve %36,8 olarak elde edilmiştir. TOK giderimi KOİ/PMS 1/5-1/8 oranı aralığında %10-20 arasında iken, 1/10 oranında %37,6 değerine artmıştır ve 1/12 oranında ise TOK gideriminde önemli bir değişim gözlenmemiştir. KOİ giderimi ise KOİ/PMS 1/5, 1/6, 1/8, 1/10 ve 1/12 oranlarında sırasıyla %38,3, %45,5, %54,5, %60,7 ve %60,3 olarak elde edilmiştir. TOK ve KOİ giderimleri beraber incelendiğinde ise tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında KOİ/PMS 1/10 oranının en iyi arıtım gözlemlendiği oran olduğu görülmüştür. RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ olarak renk gideriminde ise tüm KOİ/PMS oranlarında %95’in üzerinde olup önemli bir farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 4.30. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı KOİ/PMS oranlarında TOK ve KOİ giderimi (Başlangıç pH: 7)

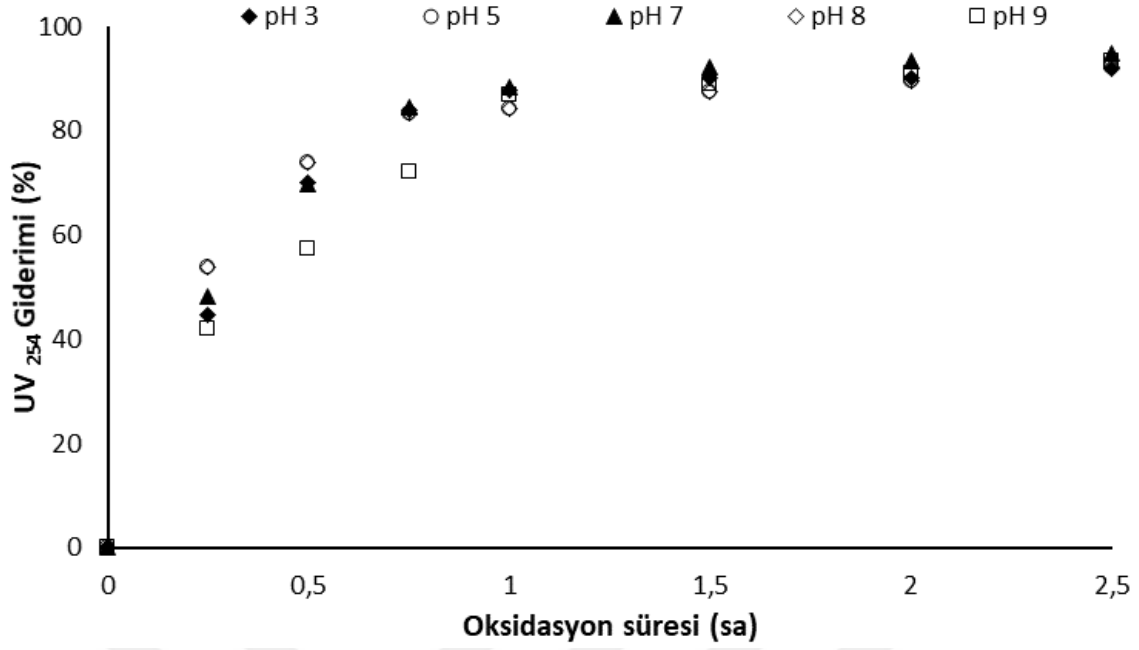
4.3.2. UV/PMS Oksidasyon Prosesinde pH Etkisi

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında en iyi giderim sağlanan KOİ/PS (1/10) oranı belirlendikten sonra pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde arıtım çalışmaları gerçekleştirilerek UV/PMS oksidasyonu prosesi arıtımda pH etkisi belirlenmiştir. KOİ/PS 1/10 oranında farklı pH değerlerinde elde edilen KOİ giderimi Şekil 4.31’de verilmiştir. Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile farklı pH değerlerinde arıtımında KOİ giderimi açısından önemli bir değişim gözlenmemiştir. Tüm pH değerlerinde ilk 1 saat oksidasyon süresinde KOİ giderimi artmış ve 1-2,5 saat oksidasyon süresi aralığında değişmemiştir. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda KOİ giderimi sırasıyla %59,5, %58,1, %59,3, %65,9 ve %67,9 olarak elde edilmiş olup, 2,5 saat oksidasyon sonunda pH 8-9 değerlerinde KOİ giderimi biraz artmış görünmektedir.



Şekil 4.31. UV/PMS oksidasyonu ile artımında farklı pH değerlerinde KOİ giderimi (KOİ/PMS: 1/10)

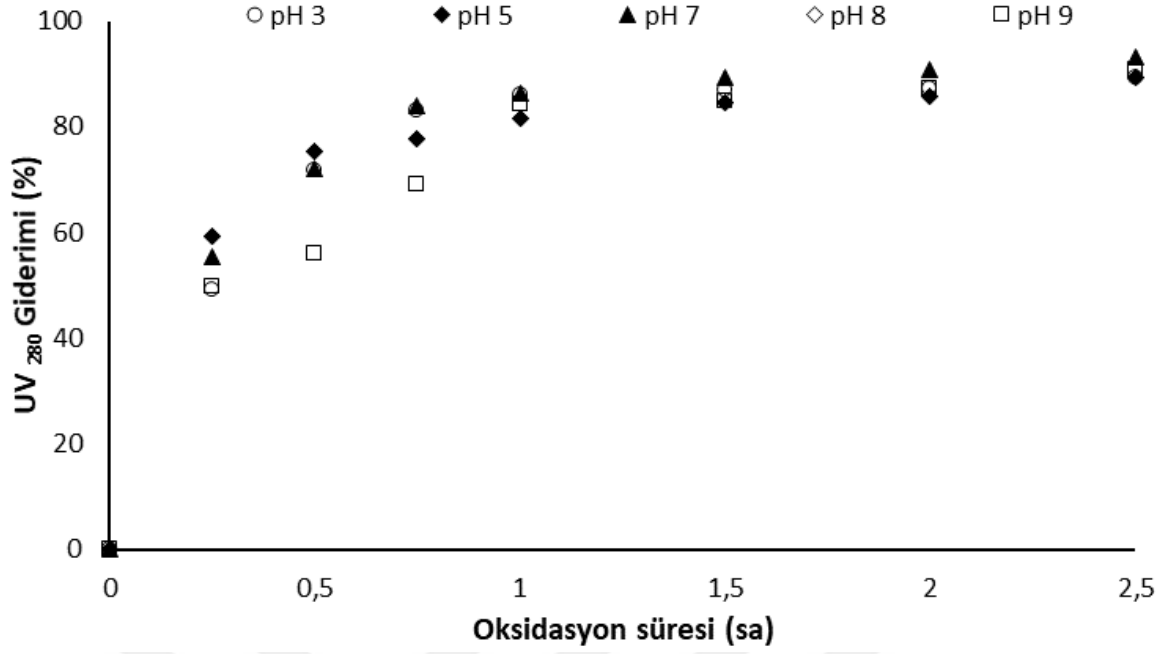
Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile artımında farklı pH değerlerinde elde edilen UV_{254} giderimi Şekil 4.32’de verilmiştir. KOİ/PMS 1/10 oranında farklı pH (3, 5, 7, 8 ve 9) değerlerinde UV_{254} gideriminde önemli bir değişim görülmemektedir. İlk 1,5 saat oksidasyon süresinde tüm pH değerlerinde UV_{254} giderimi artarak %90’nın üzerine çıkmış olup, 1,5-2,5 saat oksidasyon süresinde UV_{254} gideriminde önemli bir değişim olmamıştır. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde, 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %92,0, %92,1, %93,7, %92,1 ve %93,3 UV_{254} giderimi elde edilmiştir.



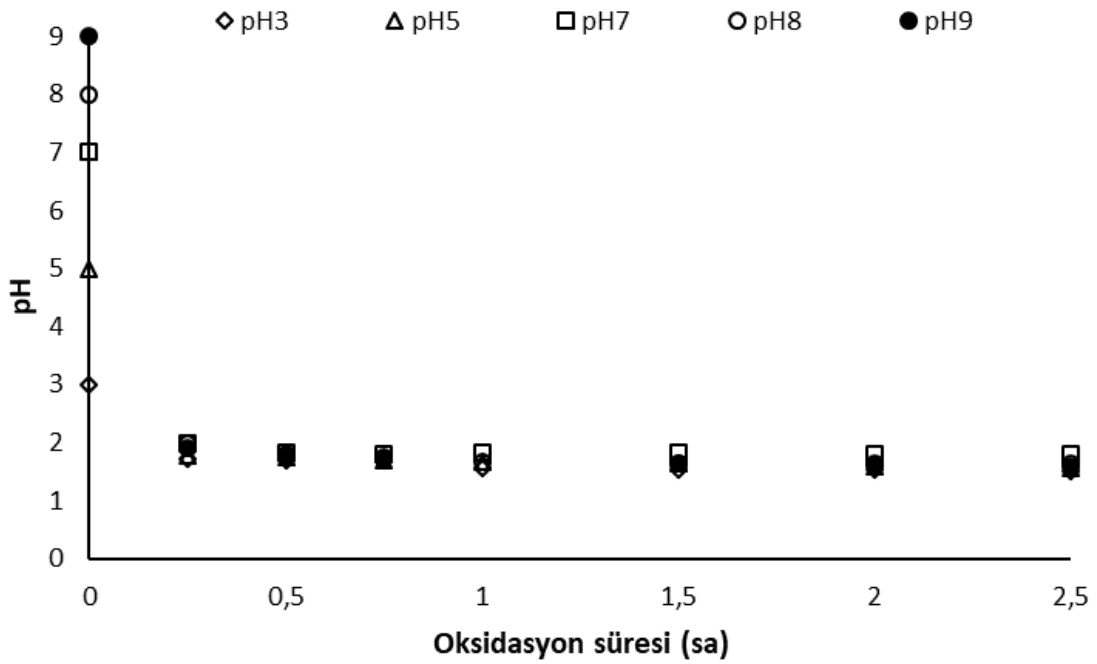
Şekil 4.32. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV₂₅₄ giderimi (KOİ/PMS: 1/10)

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde elde edilen UV₂₈₀ giderimi Şekil 4.33’de verilmiştir. KOİ/PMS 1/10 oranında farklı pH (3, 5, 7, 8 ve 9) değerlerinde UV₂₈₀ gideriminde, UV₂₅₄ gideriminde olduğu gibi önemli bir değişim görülmemiştir. İlk 1,5 saat oksidasyon süresinde tüm pH değerlerinde UV₂₈₀ giderimi artarak %85’in üzerine çıkmış olup, 1,5-2,5 saat oksidasyon süresinde UV₂₅₄ gideriminde önemli bir değişim olmamıştır. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde, 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %89,5, %89,4, %92,9, %89,4 ve %90,9 UV₂₈₀ giderimi elde edilmiştir.

KOİ/PMS 1/10 oranında farklı pH değerlerinde elde edilen pH değişimi Şekil 4.34’de verilmiştir. Tüm pH değerlerinde ilk 15 dakika içerisinde pH azalması gerçekleşmiştir. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda pH değerleri sırasıyla 1,50, 1,57, 1,79, 1,63 ve 1,60 olarak elde edilmiştir.

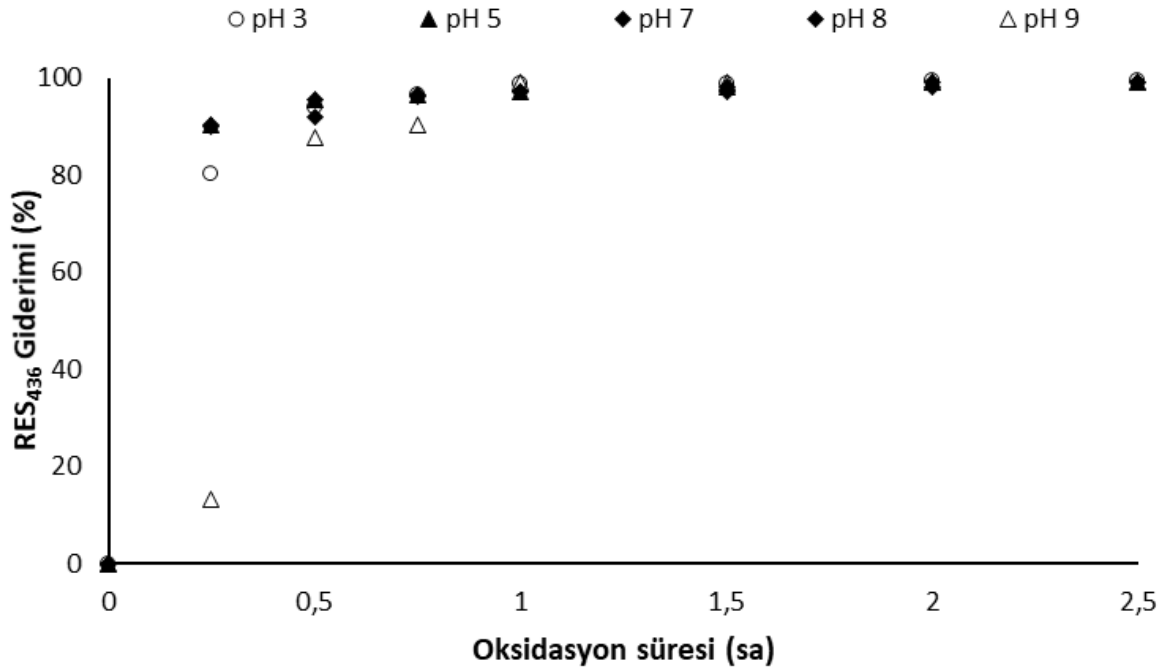


Şekil 4.33. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde UV₂₈₀ giderimi (KOİ/PMS: 1/10)



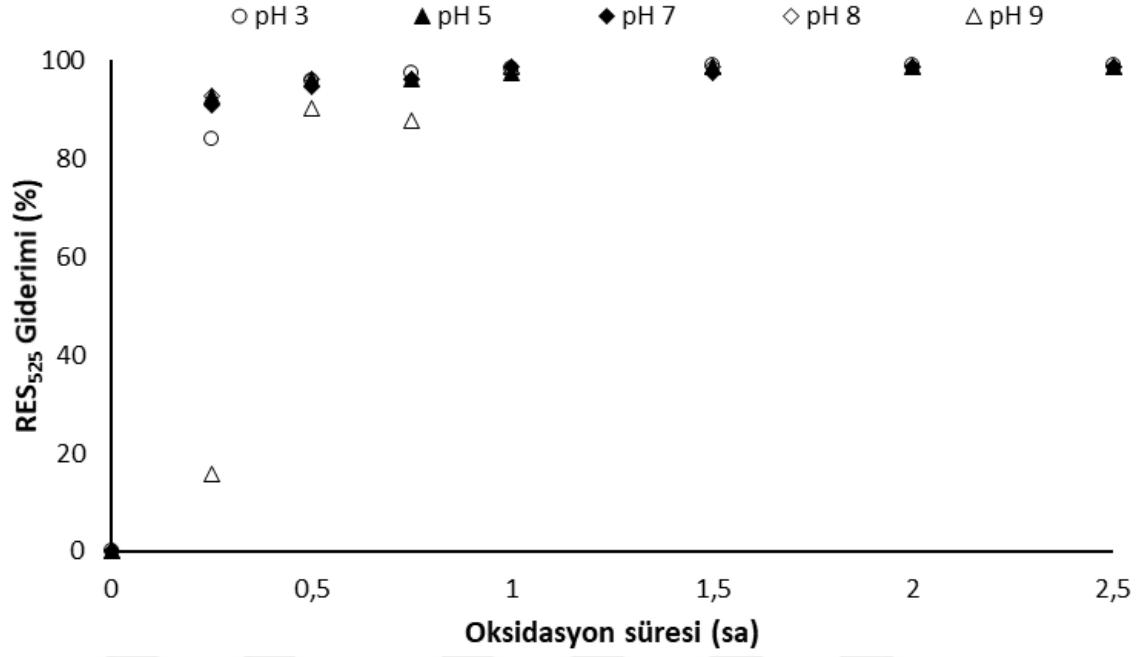
Şekil 4.34. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde pH değişimi (KOİ/PMS: 1/10)

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde elde edilen RES_{436} giderimi Şekil 4.35’de verilmiştir. KOİ/PMS 1/10 oranında farklı pH (3, 5, 7, 8 ve 9) değerlerinde RES_{436} gideriminde önemli bir değişim görülmemiştir. İlk 15 dakika oksidasyon süresinde tüm pH değerlerinde (pH 9 hariç) RES_{436} giderimi artarak %80’nin üzerine çıkmıştır. Tüm pH değerlerinde 1 saat oksidasyon süresi sonunda ise RES_{436} giderimi %95’in üzerine çıkmış olup, pH’nın RES_{436} giderimi üzerinde bir etkisi görülmemektedir. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde, 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %99,3, %99,1, %98,2, %99,1 ve %99,1 RES_{436} giderimi elde edilmiştir.



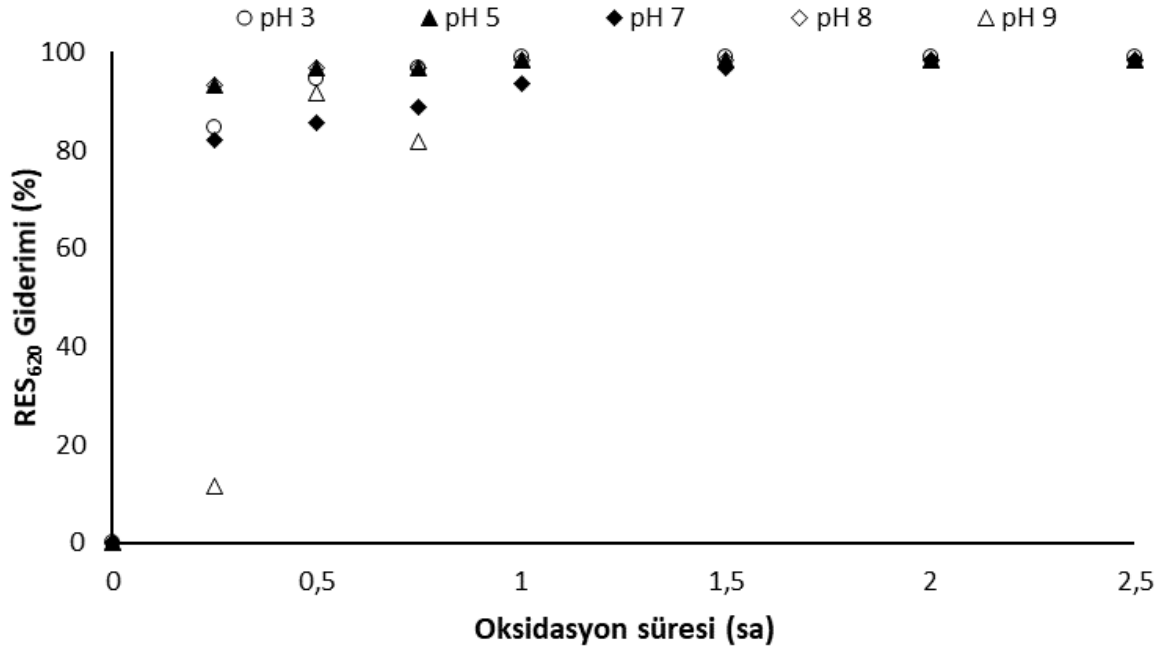
Şekil 4.35. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde RES_{436} giderimi (KOİ/PMS: 1/10)

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde elde edilen RES_{525} giderimi Şekil 4.36’da verilmiştir. KOİ/PMS 1/10 oranında farklı pH (3, 5, 7, 8 ve 9) değerlerinde RES_{525} gideriminde önemli bir değişim görülmemiştir. İlk 15 dakika oksidasyon süresinde tüm pH değerlerinde (pH 9 hariç) RES_{525} giderimi artarak %80’nin üzerine ve tüm pH değerlerinde 1 saat oksidasyon süresi sonunda ise %95’in üzerine çıkmıştır. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde, 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %99,2, %98,8, %98,7, %98,8 ve %98,8 RES_{525} giderimi elde edilmiştir.



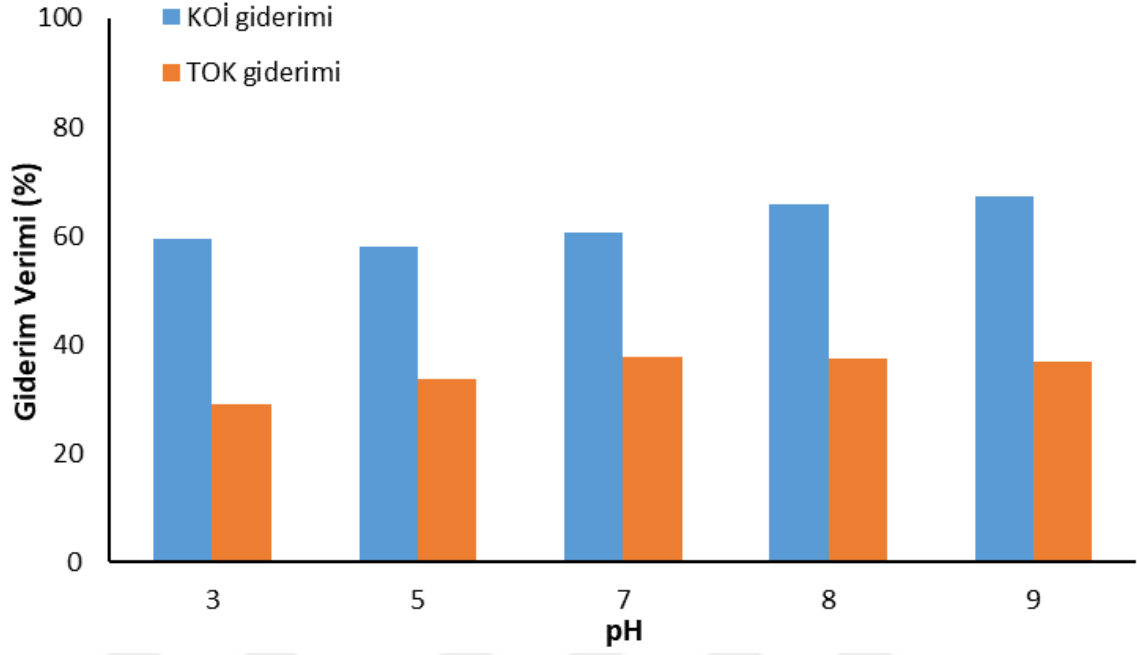
Şekil 4.36. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde RES₅₂₅ giderimi (KOİ/PMS: 1/10)

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde elde edilen RES₆₂₀ giderimi Şekil 4.37’de verilmiştir. KOİ/PMS 1/10 oranında farklı pH (3, 5, 7, 8 ve 9) değerlerinde RES₆₂₀ gideriminde önemli bir değişim görülmemiştir. Tüm pH değerlerinde 1 saat oksidasyon süresi sonunda ise %95’in üzerine çıkmıştır. pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde, 2,5 saat oksidasyon sonunda sırasıyla %98,9, %98,3, %98,4, %98,3 ve %98,3 RES₆₂₀ giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.37. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde RES₆₂₀ giderimi (KOİ/PMS: 1/10)

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtım çalışmalarında 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda alınan numuneler TOK analizi yapılmış olmuş, farklı pH değerlerinde elde edilen TOK giderimi Şekil 4.38’de verilmiştir. TOK giderimi pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde sırasıyla %29,0, %33,6, %37,6, %37,3 ve %36,9 olarak elde edilmiştir. TOK giderimi pH 7-9 aralığında daha yüksek olup, bu aralıkta TOK gideriminde önemli bir değişim olmamıştır. KOİ giderimi ise pH 3, 5, 7, 8 ve 9 değerlerinde sırasıyla %59,5, %58,1, %60,7, %65,9 ve %67,3 olarak elde edilmiştir. TOK ve KOİ giderimleri beraber incelendiğinde ise, tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında pH 7-9 aralığında TOK gideriminin %37 civarında olduğu ancak KOİ gideriminin pH 8-9 değerinde daha yüksek olduğu görülmüştür. RES₄₃₆, RES₅₂₅ ve RES₆₂₀ olarak renk gideriminde ise tüm pH değerlerinde %95’in üzerinde olup önemli bir farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 4.38. UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında farklı pH değerlerinde TOK ve KOİ giderimi (KOİ/PMS: 1/10)

4.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun UV/PS ve UV/PMS Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımının Karşılaştırması

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PS ve UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında giderim verimlerinin karşılaştırması Çizelge 4.1’de verilmiştir. Her iki proses ile %98-99 seviyelerinde renk giderimi elde edilmiş olup, UV/PS ve UV/PMS oksidasyonları arasında renk giderimi açısından önemli bir değişim görülmemiştir. Ancak KOİ ve TOK cinsinden organik madde giderimi incelendiğinde UV/PS oksidasyonu ile daha yüksek KOİ ve TOK giderimi elde edilmiştir. Ayrıca atıksudaki aromatik bileşiklerin ve lignin varlığını belirten UV₂₅₄ giderim verimi de UV/PS oksidasyonunda daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında UV/PS ve UV/PMS oksidasyonunun karşılaştırması

Parametre	UV/PS oksidasyonu (KOİ/PS: 1/5, pH: 7, süre: 2,5 sa)	UV/PMS oksidasyonu (KOİ/PMS: 1/10, pH: 9, süre: 2,5 sa)
KOİ giderimi (%)	86,5	67,3
TOK giderimi (%)	65,7	36,9
UV ₂₅₄ giderimi (%)	99,3	93,3
UV ₂₈₀ giderimi (%)	78,8	90,9
RES ₄₃₆ giderimi (%)	98,5	99,1
RES ₅₂₅ giderimi (%)	99,4	98,8
RES ₆₂₀ giderimi (%)	99,3	98,3

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada ileri oksidasyon yöntemlerinden olan persülfat ve peroksimonosülfat oksidasyon proseslerine etki eden faktörler araştırılmıştır.

Tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımı için persülfat oksidasyonu için sıcaklık ve UV aktivasyonu ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Persülfat oksidasyonu çalışmalarında, tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında en iyi giderim sağlanan KOİ/PS oranı ve pH değeri belirlenmiştir. Tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımı için peroksimonosülfat oksidasyonu için UV aktivasyonu ile çalışmalar gerçekleştirilmiş ve tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında en iyi giderim sağlanan KOİ/PMS oranı ve pH değeri belirlenmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun Sıcaklık/PS oksidasyonu ile arıtımında 70 °C ve pH 7 değerinde yapılan çalışmalarda KOİ, UV₂₅₄, UV₂₈₀ ve renk açısından en iyi giderim verimi 1/6 KOİ/PS oranında elde edilmiştir. Çalışmada 2,5 saat oksidasyon sonunda %92,8 KOİ, %99,8 UV₂₅₄, %91,8 UV₂₈₀, %99,0 RES₄₃₆, %99,6 RES₅₂₅ ve %99,5 RES₆₂₀ giderimi elde edilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PS oksidasyonu ile arıtımında pH 7 değerinde yapılan çalışmalarda KOİ, TOK, UV₂₅₄, UV₂₈₀ ve renk açısından en iyi giderim verimi 1/5 KOİ/PS oranında elde edilmiştir. Çalışmada 2,5 saat oksidasyon sonunda %86,5 KOİ, %65,7 TOK, %99,3 UV₂₅₄, %78,8 UV₂₈₀, %98,5 RES₄₃₆, %99,4 RES₅₂₅ ve %99,3 RES₆₂₀ giderimi elde edilmiştir. UV/PS oksidasyon ile tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında pH etkisi incelendiğinde ise pH 3-7 aralığında yani asidik koşullarda daha yüksek KOİ, TOK, UV₂₅₄, UV₂₈₀ ve renk giderimi elde edildiği ve pH 8 ve 9 değerlerine arttırıldığında organik madde gideriminde azalma gözlemlendiği ve renk gideriminin ise tüm pH değerlerinde benzer olduğu tespit edilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PMS oksidasyonu ile arıtımında pH 9 değerinde yapılan çalışmalarda KOİ, TOK, UV₂₅₄, UV₂₈₀ ve renk açısından en iyi giderim verimi 1/10 KOİ/PS oranında elde edilmiştir. Çalışmada 2,5 saat oksidasyon sonunda %67,3 KOİ, %36,9 TOK, %93,3 UV₂₅₄, %90,9 UV₂₈₀, %99,1 RES₄₃₆, %98,8 RES₅₂₅ ve %98,3 RES₆₂₀ giderimi elde edilmiştir. UV/PMS oksidasyon ile tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında pH etkisi incelendiğinde ise tüm pH değerlerinde renk gideriminin %95'in üzerinde olduğu ve renk giderim veriminin pH değişiminden etkilenmediği tespit edilmiştir. Organik madde

gideriminde pH etkisi incelendiğinde ise pH 8-9 değerlerinde daha yüksek KOİ ve TOK giderimi elde edilmiştir. pH 8 ve 9 değerlerinde KOİ giderimi sırasıyla %65,9 ve %67,3 iken, TOK giderimi ise %37,3 ve %36,9 olarak elde edilmiştir.

Tekstil endüstrisi atıksuyunun UV/PS ve UV/PMS oksidasyonu ile arıtımı karşılaştırıldığında renk giderimi açısından her iki proseste de %95'in üzerinde renk giderimi sağlanmıştır. Ancak organik madde giderimi karşılaştırıldığında UV/PMS oksidasyon prosesinde UV/PS oksidasyon prosesine göre daha düşük KOİ, TOK, UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderimi elde edilmiştir. Bu yüzden tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında UV/PS oksidasyon prosesinin daha etkili olduğu söylenebilir.

Çalışmanın sonucunda biyolojik olarak arıtılabilirliği zor olan ve renk içeren çeşitli tekstil atıksuların gideriminde, elde edilen sonuçlar da göz önünde tutularak persülfat ile oksidasyon yönteminin hem organik madde hem de renk giderimi açısından daha verimli bir giderim yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Acero, J., Benitez, F.J., Real J.F., Rodriguez, E. (2018). Degradation of selected emerging contaminants by UV-activated persulfate kinetics and influence of matrix constituents. *Separation and Purification Technology*, 201, 41-50.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*, 261, 3-18.
- Ali-Zada, Z. (2019). *Dispers boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyon yöntemi ile artırılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Alkhurajji, T.S., Boukari, S.O.B., Alfadhl, F.S. (2017). Gamma irradiation-induced complete degradation and mineralization of phenol in aqueous solution: Effects of reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 328, 29-36.
- Amor, C., Rodriguez, J., Fernandes, J., Dominguez, J. (2019). Winery wastewater treatment by sulphate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOP): Thermally vs UV-assisted persulphate activation. *Process Safety and Environmental Protection*, 122, 94-101.
- Anipsitakis, G.P. Dionysiou, D.D. (2004). Transition metal/UV-based advanced oxidation Technologies for water decontamination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 155-163.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., (2004). Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science and Technology*, 38, 3705-3712.
- Antoniou, M.G., de la Cruz, A., Dionysiou, D.D. (2010). Degradation of microcystin LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, 290-298.
- Arslan-Alaton, I., Akmehmet Balcioglu, I. (2002). Biodegradability Assessment of Ozonated Raw and Biotreated Pharmaceutical Wastewater. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43, 425-431.
- Babaei, A.A., Ghanbari, F. (2016). COD removal petrochemical wastewater by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/percarbonate: biodegradability improvement and cost evaluation. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 484-494.

- Boczka, G., Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608-633.
- Bulut, F.B. (2011). *Tekstil endüstrisinde atıksuların entegre membran arıtma sistemi ile arıtımı ve geri kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Carlson, J.C., Stefan, M.I., Parnis, J.M., Metcalfe, C.D. (2015). Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Research*, 84, 350-361.
- Deng, Y., Ezyske, C. (2011). Sulfate radical – advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Sciverse Sciencedirect*, 45, 6189-6194.
- Devi, P., Das, U., Dalai, A.K. (2016). In-situ v-chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environmental*, 571, 643-657.
- Dhaka, S., Kumar, R., Khan, M.A., Paeng, K.J., Kurade, M.B., Kim, S.J., Jeon, B.H. (2017). Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. *Chemical Engineering Journal*, 321, 11-19.
- Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., van Lier, J.B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic technology. *Bioresource Technology*, 98, 2369-2385.
- Fu, K., Lu, D. (2014). Reaction kinetics study of α -amylase in the hydrolysis of starch size on cotton fabrics, *The Journal of the Textile Institute*, 105, 203-208.
- Furman, O.S., Teel, A.L., Watts, R.J. (2010). Mechanism of base activation of persulfate. *Environmental Science and Technology*, 44, 6423-6428.
- Ghanbari, F., Moradi, M. (2017). Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chemical Engineering Journal*, 310, 41-62.
- Ghauch, A.M.T. (2012). Oxidation of bisoprolol in heated persulfate / H₂ O systems: kinetics and products. *Chemical Engineering Journal*, 183, 162-171.
- Govindan, K., Raja, M., Noel, M., James, E.J. (2014). Degradation of pentachlorophenol by hydroxyl radicals and sulfate radicals using electrochemical activation of

- peroxomonosulfate peroxodisulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 42-51.
- Grau, P. (1991). Textile industry wastewater treatment. *Water Science and Technology* 24, 97-103.
- Guan, Y.H., Ma, J., Li, X.C., Fang, J.Y., Chen, L.W. (2011). Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/Peroxymonosulfate system. *Environmental Science and Technology*, 45, 9308-9314.
- Hilles, A.H, Abu, A. (2016). Factorial design and optimization of leachate treatment using persulfate oxidation. *Global Nest Journal*, 18, 1-13.
- Hilles, A.H, Abu, A., Hussein, R., Arafa, A., Sebaie, O. (2015). Effect of persulfate and / $H_2 O_2$ on biodegradability of on anaerobic stabilized landfill leachate. *Waste Management*, 44, 172-177.
- Hwang, S., Bouwer, E., Larson, S.L. (2003). Decolorization of alkaline TNT hydrolysis effluents using UV/ $H_2 O_2$, *Journal of Hazardous Materials*, 108, 61-67.
- Ike, A., John, D., Dube, M. (2018). Feasibility, mechanisms, and optimisation of organic pollutant degradation by thermally activated persulphate. *Chemical Engineering Research and Design*, 136, 304-314.
- Ike, I.A., Linden, K.G., Orbell J.D., Duke, M. (2018). Critical review of the science and sustainability of persulfate advances oxidation processes, *Chemical Engineering Journal*, 338, 651-669.
- Jorfi, S., Pourfadakari, S., Ahmadi, M., Akbari, H. (2017). Thermally activated persulfate treatment and mineralization of a recalcitrant high TDS petrochemical wastewater. *Polish Journal of Chemical Technology*, 19, 72-77.
- Karthikeyan, S., Boopathy, R., Sekaran, G (2015). In situ generation of hydroxyl radical by cobalt oxide supported porous carbon enhance removal of refractory organics in tannery dyeing wastewater. *Journal of Colloid Interface Science*, 448, 163-174.
- Kurbus, T., Slokar, Y.M., Le Marechal, A.M., Voncina, D.B. (2003). The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the $H_2 O_2$ /UV treatment of model textile waste water, *Dyes and Pigments*, 58, 171-178.

- Li, R., Jin, X., Megharaj, M., Naidu, R., Chen, Z., 2014. Heterogeneous Fenton oxidation of 2, 4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. *Chemical Engineering Journal*, 264, 587-594.
- Liang, C, Wang, Z. S. Bruell, C.J. (2008). Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, 66(1), 106-113.
- Lin C. K, Bashir M. J. K, Abu A, Sim L. C (2016). Post-treatment of palm oil mill effluent (POME) using combined persulphate with hydrogen peroxide ($S_2 O_8^{2-} / H_2 O_2$) oxidation. *Water Science Technology*, 2675-2682.
- Lin, S.H., Lai, C.L. (2000). Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation influedized and fixed activated carbon beds. *Water Research* 34, 3, 763-772.
- Matzek, L.W., Carter, K.E. (2016). Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*, 151, 178-188.
- Monteagudo, J.M., Duran, A., Latorre, J., Ecposito, A.J (2016). Application of activated persulfate for removal of intermediates from antipyrine wastewater degradation refractory towards hydroxyl radical. *Journal of Hazardous Materials*, 306, 77-86.
- Munoz, M., Pliego, G. de Pedro Z.M, Casas, J.A, Rodriguez, J.J. (2014). Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. *Chemosphere*, 109, 34-41.
- Patel, H., Vashi, R.T. (2015). *Characterization and treatment of textile wastewater* (1st ed.). Elsevier, United States.
- Pagga, U., Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs. Part II. Behaviours of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15, 479-491.
- Qi, C., Liu, X., Ma, J., Lin, C., Li, X., Zhang, H. (2016). Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants. *Chemosphere* 151, 280-288.
- Rastogi, A., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D.D. (2009). Sulfate radical-based ferrous peroxymonosulfateoxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 171-179.
- Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M., Belgiorno V. (2008). Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes, *Separation and Purification Technology*, 63, 648-653.

- Romero, A., Santos, A., Vicente, F., González, C. (2010). Diuron abatement using activated persulfate: effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal*, 162, 257-265.
- Sevimli, M.F. (2000). Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi (Doktora Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Shukla, P.R., Wang, S., Sun, H., Ang, H.M., Tade, M. (2010). Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 529-534.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbaek, H., Siegrist, R.L., Bjerg, P.L. (2010). In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40, 55-91.
- Uyguner, C.S., Bekbolet M., (2005). Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy, *Catalysis Today* 101, 267-274.
- Von Sonntag, C. (2008). Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. *Water Science & Technology*, 58, 1015-1021.
- Wang, J., Wang, S. (2018). Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502-1517.
- Xiao, R., Luo, Z., Wei, Z., Luo, S., Spinney, R., Yang, W., Dionysiou, D.D. (2018). Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation Technologies. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 19, 51-58.
- Zhao, D., Liao, X., Yan, X., Huling, S. G., Chai, T., Tao, H. (2013). Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 228-235.

