



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İLERİ
OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI**

Ezgi ÜNAL YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ
İkinci Danışman: Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ
2021**

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ İLERİ OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI**

Ezgi ÜNAL YILMAZ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

İkinci Danışman: Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.



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

ÖZET

Yüksek Lisans

Tekstil Endüstrisi Atıksularının İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Arıtımı

Ezgi ÜNAL YILMAZ

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Eş Danışman: Doç.Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek kirlilik konsantrasyonuna sahip, organik ve inorganik maddelerin fazla bulunduğu atıksulardır. Ayrıca tekstil endüstrisi en çok su kullanan endüstriler arasında yer aldığından çevreye olan etkileri oldukça fazladır. Oluşan atıksuların geleneksel arıtım yöntemleriyle arıtılmalarının zorlukları nedeniyle ileri oksidasyon süreçleri ile arıtılmaları son yılların araştırma konusu haline gelmiştir. Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksuyunun karakterizasyon çalışması yapılmış ve PS/UV, H₂O₂/UV, O₃ ve O₃/H₂O₂ oksidasyon süreçlerine tabi tutulmuştur. PS/UV oksidasyon sürecinde 120 dakika sonunda %77 KOİ giderim verimi ile yasal limitler sağlanmıştır. 15 dakika sonunda %94 renk giderimi elde edilirken 5 saatin sonunda %76 TOK giderimi gözlenmiştir. H₂O₂/UV prosesinde 150 dakika sonunda %86 giderim verimi ile yasal limitler sağlanmıştır. Renk giderimi ise PS/UV sürecine kıyasla daha yavaş olmuş, 180 dakika sonunda %94 verim elde edilebilmiştir. TOK giderimi ise 5 saatin sonunda %74 olmuştur. O₃ oksidasyonu yüksek pH (11) değerinde daha etkili olmuştur ancak %27 KOİ ve %75 renk giderim verimi ile yasal limitler sağlanamamıştır. O₃/H₂O₂ sürecinde ise sisteme eklenen H₂O₂ yüksek pH'da ozonlama sürecine kıyasla KOİ gideriminde yetersiz kalmıştır. %15 KOİ ve %80 renk giderim verimi sonucunda yasal limitler sağlanamamıştır. Elde edilen veriler neticesinde en verimli sürecin PS/UV oksidasyon sürecinin olduğu ancak maliyet karşılaştırılması yapıldığında H₂O₂/UV sürecinin daha ekonomik olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Persülfat, oksidasyon, ozon, hidrojen peroksit, ileri arıtma

2021, 82 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

Treatment Of Textile Industry Wastewater With Advanced Oxidation Methods

Ezgi ÜNAL YILMAZ

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Yalçın Güneş

Co-supervisor: Assoc.Prof.Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

Wastewaters of textile industry have high pollutant content, and also includes a lot of organic and inorganic materials. Also because textile industry is one of the most pollutant industries, the effect on the environment is significant. Purification with advanced oxidation processes recently became an important topic due to the difficulties of purification with traditional methods. In this research we looked at the characterization and PS/UV, H₂O₂/UV, O₃ and O₃/H₂O₂ oxidation of wastewater which was from textile industry. During PS/UV oxidation, after 120 minutes %70 COD removal efficiency which is the legal limits were achieved. After 15 minutes, %94 colour removal was achieved and after 5 hours %76 TOC removal was observed. In H₂O₂/UV process after 150 minutes %86 removal efficiency was reached, which is the legal limit. However in PS/UV color removal was slower and after 180 minutes %94 efficiency was observed. After 5 hours TOC removal was %74. Ozone oxidation was more effective in high pH values (11) however %27 COD and %75 colour removal efficiency could not be reached. The H₂O₂ added, during the O₃/H₂O₂ was inadequate in COD removal compared to High pH ozone process. With the %15 COD and %80 colour removal efficiencies legal limits could not be reached. In the end, with the data in hand, it was observed that the most efficient process was PS/UV oxidation. However compared to H₂O₂/UV process, PS/UV was the more expensive one.

Key words: Persulfate, oxidation, ozone, hydrogen peroxide, advanced treatment

2021, 82 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	vi
ŞEKİL DİZİNİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TEŞEKKÜR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Problemin Tanımı	1
1.2. Amaç ve Kapsam	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1. Tekstil Endüstrisi Genel Özellikleri	3
2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri.....	3
2.2.1. Haşılama	3
2.2.2. Yıkama ve Haşıl Giderme	4
2.2.3. Merserizasyon.....	4
2.2.4. Ağartma	4
2.2.5. Boyama ve baskı.....	4
2.2.6. Apreleme.....	5
2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri	5
2.3.1. Hidrojen Peroksit – UV Prosesi.....	6
2.3.2. Ozon Prosesi	6
2.3.3. Yüksek pH’da Ozonlama.....	8
2.3.4. Ozon – Hidrojen Peroksit Prosesi.....	8
2.3.5. Persülfat Prosesi.....	9
2.3.5.1. Isı İle Aktivasyon	10
2.3.5.2. Alkali Madde İle Aktivasyon.....	10
2.3.5.3. Radyasyon İle Aktivasyon	11
2.3.5.4. Geçiş Metali İyonları İle Aktivasyon.....	11
2.3.5.5. Demir Bazlı Aktivasyon	12
2.3.5.6. H ₂ O ₂ Bazlı Aktivasyon	12
2.3.5.7. Aktif Karbon İle Aktivasyon	13

2.3.5.8. Fenol ve Kinonlar İle Aktivasyon.....	13
2.3.5.9. Elektrokimyasal Yöntemler İle Aktivasyon.....	13
2.3.5.10. Hibrit Sistemler	14
2.3.6. Diğer Prosesler.....	14
2.3.7. Etki Eden Faktörler.....	15
2.3.7.1. Oksidan Konsantrasyonu	15
2.3.7.2. pH'ın Etkisi.....	15
2.3.7.3. İyon Etkisi.....	15
2.3.7.4. Reaksiyon Ara Maddelerinin ve Diğer Süpürücülerin Etkisi	16
2.3.7.5. Oksijen Konsantrasyonunun Etkisi.....	17
2.3.7.6. Nitrit ve Nitrat.....	17
2.3.7.7. Fosfat ve Sülfat	17
2.3.7.8. Bulanık Atıksu	18
2.4. Yapılan Çalışma Örnekleri	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Üretim Süreci ve Üniteler.....	21
3.1.1. İplik Üretimi	21
3.1.2. Örme Kumaş Üretimi	21
3.1.3. Boyama, Baskı ve Yıkama Üniteleri	21
3.1.4. Son Bitirme İşlemleri.....	22
3.2. Atıksu Karakterizasyonu	22
3.3. PS/UV Oksidasyonu	22
3.4. H ₂ O ₂ /UV Oksidasyonu	24
3.5. O ₃ Oksidasyonu	25
3.6. O ₃ / H ₂ O ₂ Oksidasyonu.....	26
3.7. Ölçüm ve Analiz Yöntemleri.....	27
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	29
4.1. Atıksu Karakterizasyonu	29
4.2. PS/UV Oksidasyonu	29
4.2.1. PS Konsantrasyonunun Etkisi.....	29
4.2.2. pH'ın Etkisi.....	33
4.2.3. Oksidasyon Süresinin Etkisi	37
4.2.4. TOK ve Renk Analizleri	38

4.2.5. UV Lambanın ve Oksidanın Etkisi.....	39
4.3. H ₂ O ₂ /UV Oksidasyonu	39
4.3.1. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	39
4.3.2. pH'ın Etkisi.....	43
4.3.3. Oksidasyon Süresinin Etkisi	47
4.3.4. TOK ve Renk Analizleri	48
4.3.5. UV Lambanın Etkisi	49
4.4. O ₃ Oksidasyonu.....	49
4.4.1. pH'ın Etkisi.....	49
4.4.2. Oksidasyon Süresinin Etkisi	53
4.5. O ₃ /H ₂ O ₂ Oksidasyonu.....	53
4.5.1. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	57
5.1. Marmara Eylem Planı	59
5.2. ZDHC'ye Uygunluk	60
5.3. Sonuçların Karşılaştırılması.....	61
6. KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ	72

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 4.1. Atıksu karakterizasyonu	29
Çizelge 5.1. Arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması.....	57
Çizelge 5.2. Marmara eylem planı uyumluluk şartları	59
Çizelge 5.3. ZDHC limit değerleri	60
Çizelge 5.4. ZDHC uyumluluk durumları	61



ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.3.1. Ozonun H ₂ O ₂ ile bozunma mekanizması	9
Şekil 2.3.2. PS'in yapısı	9
Şekil 2.3.3. Kinonların PS'i aktive etme mekanizması	13
Şekil 3.3.1. PS oksidasyonu deney düzeneği	23
Şekil 3.3.2. Persülfat korelasyon eğrisi	24
Şekil 3.4.1. H ₂ O ₂ /UV oksidasyonu deney düzeneği.....	25
Şekil 3.5.1. O ₃ oksidasyonu deney düzeneği	26
Şekil 4.2.1. Farklı PS konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri	30
Şekil 4.2.2. Farklı PS konsantrasyonlarında UV ₂₅₄ giderim verimleri.....	31
Şekil 4.2.3. Farklı PS konsantrasyonlarında UV ₂₈₀ giderim verimleri.....	31
Şekil 4.2.4. Farklı PS konsantrasyonlarında UV ₄₃₆ giderim verimleri.....	32
Şekil 4.2.5. Farklı PS konsantrasyonlarında UV ₅₂₅ giderim verimleri.....	32
Şekil 4.2.6. Farklı PS konsantrasyonlarında UV ₆₂₀ giderim verimleri.....	33
Şekil 4.2.7. Farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimleri	34
Şekil 4.2.8. Farklı pH değerlerinde UV ₂₅₄ giderim verimleri.....	35
Şekil 4.2.9. Farklı pH değerlerinde UV ₂₈₀ giderim verimleri.....	35
Şekil 4.2.10. Farklı pH değerlerinde UV ₄₃₆ giderim verimleri.....	36
Şekil 4.2.11. Farklı pH değerlerinde UV ₅₂₅ giderim verimleri.....	36
Şekil 4.2.12. Farklı pH değerlerinde UV ₆₂₀ giderim verimleri.....	37
Şekil 4.2.13. Optimum şartlarda KOİ giderim verimi	38
Şekil 4.2.14. Optimum şartlarda spektrofotometre sonuçları	38
Şekil 4.2.15. Farklı PS konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde TOK giderim verimi	39
Şekil 4.3.1. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri	40
Şekil 4.3.2. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₂₅₄ giderim verimleri.....	41
Şekil 4.3.3. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₂₈₀ giderim verimleri.....	41
Şekil 4.3.4. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₄₃₆ giderim verimleri	42
Şekil 4.3.5. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₅₂₅ giderim verimleri.....	43
Şekil 4.3.6. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₆₂₀ giderim verimleri.....	43
Şekil 4.3.7. Farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimleri	44
Şekil 4.3.8. Farklı pH değerlerinde UV ₂₅₄ giderim verimleri.....	45
Şekil 4.3.9. Farklı pH değerlerinde UV ₂₈₀ giderim verimleri.....	45
Şekil 4.3.10. Farklı pH değerlerinde UV ₄₃₆ giderim verimleri.....	46
Şekil 4.3.11. Farklı pH değerlerinde UV ₅₂₅ giderim verimleri.....	46
Şekil 4.3.12. Farklı pH değerlerinde UV ₆₂₀ giderim verimleri.....	47
Şekil 4.3.13. Optimum şartlarda KOİ giderim verimi	48
Şekil 4.3.14. Optimum şartlarda spektrofotometre sonuçları	48
Şekil 4.3.15. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde TOK giderim verimi	49
Şekil 4.4.1. Farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimleri	50
Şekil 4.4.2. Farklı pH değerlerinde UV ₂₅₄ giderim verimleri.....	51
Şekil 4.4.3. Farklı pH değerlerinde UV ₂₈₀ giderim verimleri.....	51
Şekil 4.4.4. Farklı pH değerlerinde UV ₄₃₆ giderim verimleri.....	52
Şekil 4.4.5. Farklı pH değerlerinde UV ₅₂₅ giderim verimleri.....	52
Şekil 4.4.6. Farklı pH değerlerinde UV ₆₂₀ giderim verimleri.....	53
Şekil 4.4.7. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında KOİ giderim verimi.....	54

Şekil 4.4.8. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₂₅₄ giderim verimi	54
Şekil 4.4.9. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₂₈₀ giderim verimi	55
Şekil 4.4.10. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₄₃₆ giderim verimi	56
Şekil 4.4.11. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₅₂₅ giderim verimi	56
Şekil 4.4.12. Farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında UV ₆₂₀ giderim verimi	56



SİMGELER VE KISALTMALAR

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	: Toplam Organik Karbon
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
O ₃	: Ozon
UV	: Ultraviyole
PS	: Persülfat
PMS	: Peroksi Monosülfat
VUV	: Vakum Ultraviyole
.SO ₄ • ⁻	: Sülfat Radikali
OH•	: Hidroksil Radikali
S ₂ O ₈	: Peroksidisülfat
Fe	: Demir
EC	: Elktro Koagülasyon
KF	: Koagülasyon-Flokülasyon
Rb5	: Remazol Black
DF	: Dietil Ftalat
H ₂ SO ₄	: Sülfirik Asit
AKM	: Askıda Katı Madde
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
NH ₄ -N	: Amonyum Azotu
Na ₂ S ₂ O ₈	: Sodyum Peroksidisülfat
KI	: Potasyum İyodür
Na ₂ S ₂ O ₃	: Sodyum Tiyosülfat
SUVA	: Spesifik Ultraviyole Emilim
DFK	: 2,4-Diklorofenol
T-BuOH	: Tert-Butanol

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezinde tekstil endüstrisi atıksuyunun ileri oksidasyon prosesleriyle arıtılabilirliği araştırılmış ve en uygun işletme şartları belirlenmiştir. Çalışmalar Namık Kemal Üniversitesi Çevre Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Atıksuyu numunesinin alınması, çalışmaların yürütülmesi ve tezin yazılma süreci Ekim 2020-Haziran 2021 tarihleri arasında olmuştur.

Öncelikle Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve her zaman destek olan danışmanım Yalçın GÜNEŞ'e, laboratuvar çalışmalarındaki desteği ve bilgi paylaşımı için eş danışmanım Deniz İzlen ÇİFÇİ'ye teşekkürlerimi borç bilirim. Çalışma sürecinde tüm imkanlarından faydalanmama olanak sağlayan üniversiteme ve özellikle Çevre Mühendisliği bölümüne teşekkürlerimi sunarım. Son olarak tüm eğitim öğrenim hayatımda benden desteklerini esirgemeyen, hep yanımda olan aileme ve özellikle yüksek lisans sürecimdeki yardımları ve desteği için eşim Nazım Onur YILMAZ'a çok teşekkür ederim.

Haziran, 2021

Ezgi ÜNAL YILMAZ
Çevre Mühendisi

1. GİRİŞ

1.1. Problemin Tanımı

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Organik Karbon (TOK) ve renk konsantrasyonuna sahip, organik ve inorganik maddelerin fazla bulunduğu atıksular olarak karakterize edilirler (Dokuzoğlu, Alkan ve Yentürk, 2008). Ayrıca en çok su kullanan endüstriler arasında yer aldıklarından çevreye olan etkileri oldukça fazladır. Boyama, diğer proseslere nazaran daha fazla su ve kimyasal kullanılan bir prostestir. Boya banyo kalıntıları ve fikse olmamış boyarmadde kalıntıları önemli miktarda atıksu içerisinde bulunur (Grau, 1991). Kullanılan bu kimyasallar kalıcı ve biyolojik olarak ayrışması zor olan kimyasallar olduğundan biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleriyle giderilemezler (Pagga ve Brown, 1986; İnce ve Gönenç, 1989). Bu durumda kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil ikincil arıtma ünitelerinin performansının etkilenmesine neden olmakla kalmaz, alıcı ortamdaki hayatı da olumsuz yönde etkilerler. Ayrıca yönetmeliklerle belirlenen deşarj standartları günden güne daha katı hale gelmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksularının etkili ve uygun yöntemlerle arıtılması sektör için aşılması gereken önemli bir problem haline gelmiştir.

Bu problemin çözümü için yeni bir arıtma teknolojisi ile arıtılmaları son yılların araştırma konusu haline gelmiştir. Yapılan çalışmalar ileri oksidasyon süreçlerinin tekstil atıksularının arıtılmasında başarılı olduğunu gösterse de atıksu karakterizasyonunun farklı olması nedeniyle hangi sistemin daha uygun ve kullanılabilir olduğu hakkında net bir kanıya varmak oldukça zordur. Böylelikle tekstil atıksularının ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılması hedeflendiğinde, hangi süreçlerin kullanılması gerektiğine karar vermek ikinci bir problem haline gelmiştir.

1.2. Amaç ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı tekstil endüstrisinde oluşan yüksek kirlilik düzeyindeki atıksuların oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır. Sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) bazlı oksidasyon yöntemi, Hidroksil radikali (OH^{\bullet}) bazlı oksidasyon yöntemi ve Ozon ile oksidasyon yöntemleri kullanılacak olup, en etkili olan arıtım yöntemi belirlenecektir.

Çalışma kapsamında öncelikle literatür araştırması yapılmış ve sonraki aşamalarda atık suyun arıtılması için düzenekler kurulmuştur. Deneysel çalışmalar sırasında sülfat radikali bazlı

oksidasyon (Persülfat oksidasyonu), hidroksil radikali bazlı oksidasyon (Hidrojen peroksit – UV) ve ozon ile oksidasyon yöntemleri denenmiş ve bu yöntemlerin kombinasyonu kullanılmıştır. Atıksu numunelerinden deney öncesinde ve belirlenen zaman aralıklarında numuneler alınarak KOİ, renk ve TOK bazında giderim verimleri tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarla elde edilen verilerin maliyet karşılaştırılması da yapılarak uygulanabilirlikleri de tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada yapılan deneylerin, gözlemlerin ve elde edilen verilerin bu alandaki pratik uygulamalara ve literatüre katkı sağlaması amaçlanmıştır.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Tekstil Endüstrisi Genel Özellikleri

Tekstil endüstrisi, Türkiye'deki en fazla ihracat payına sahip ve en gelişmiş endüstrilerden bir tanesidir. Yün, pamuk ve sentetik liflerden kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üretilen endüstriye tekstil endüstrisi denir (Gençoğlu, 1991; EPA, 1997). Günlük yaşamımızın her anında kullandığımız ürünler neticesinde tekstil hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. İhtiyaç duyulan ürünlerin çeşitliliği proses çeşitliliğini de doğurmuştur. Bu nedenle çok farklı üretim prosesi ve proses çıktıları mevcuttur. Temel olarak doğal ve sentetik elyafları eğirme, örme, dokuma, son işlemler ve dikim gibi prosesleri içermektedir.

Tekstil endüstrisi, boyama ve terbiye işlemlerinde yüksek miktarda su kullanımından ötürü sanayide en çok su tüketenler arasında yer almaktadır. Bir kilogram tekstil ürünü üretmek için kullanılan su miktarı 95 ile 400 litre arasında değişebilmektedir. Dolayısıyla da oluşan atıksu miktarı oldukça fazladır. Oluşan atıksular, bu proseslerde kullanılan katkı maddelerini, boyarmaddeleri ve yüzey aktif maddeleri içeren, potansiyel kanserojen nitelikteki karmaşık atıksulardır (Birgül ve Akal Solmaz, 2007). Atıksuyun karakterizasyonu ve hacmi göz önüne alındığında diğer sektörlerle kıyasla tekstil endüstrisi atıksularının daha fazla kirletici özellikte olduğu kabul edilmiştir (Vandervivere, Bianchi ve Verstraete, 1998).

2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Genellikle yün, pamuk ve sentetik elyaf kullanılır. Kullanılan elyaf türüne bağlı olarak proseslerin isimleri değişiklik gösterebilir. Örnek olarak, yünlü ürünlerde karbonizasyon işlemi olarak adlandırılan proses pamuklu ürünlerde merserizasyon olarak adlandırılır (Birgül, 2006). Tüm elyaf tiplerini kapsayan genel prosesler haşılama, merserizasyon, ağartma, yıkama, boyama ve apreleme olarak gösterilebilir.

2.2.1. Haşılama

İnce kumaşların üretimi sırasında çok ince iplikler kullanılır ve dokuma sırasında bu iplerde kopmalar olur. Bu kopmaların engellenmesi için çözgü ipliklere nişasta ve dekstrin gibi kumaşa sağlamlık özelliği kazandıran maddeler kullanılır. Bu işleme haşılama denir (Kırdar 1995, EPA 1997, EPA 2000).

Çoğunlukla selülozlar, doğal nişastalar ve sentetikler haşılama maddesi olarak kullanılır. Sentetik ipliklerin haşılانmasında ise polivinil alkol, karboksi metil ve poliakrilik asit gibi maddelerin kullanımı yaygındır.

2.2.2. Yıkama ve Haşıl Giderme

Boya, baskı ve apreleme gibi prosesler için kumaşın hazırlanması ve haşıl maddesinin kumaştan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem için sodyum hidroksit, sodyum bisülfıt, deterjanlar, asitler ve enzimler kullanılır. Tekstil endüstrisi atıksularından kaynaklanan kirliliğin %50'si bu aşamada oluşur.

2.2.3. Merserizasyon

Kullanılacak malzemenin özelliklerinin geliştirilmesi için ipliklerin veya kumaşların işlem görmesidir. Pamuk ipliği düşük sıcaklıklarda (15°C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve durulanır.

2.2.4. Ağartma

Ham kumaşında rengi tam beyaz değildir ve dalgalı renk geçişleri mevcuttur. Boyama ve baskı gibi renklendirme işlemlerinin daha iyi sonuç vermesi için tamamen beyaz renk elde edilmesi gerekmektedir. Kumaşın üzerinde bulunan pisliklerinde giderildiği bu proste güçlü oksitleyiciler olan hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit kullanımı yaygındır. Ağartma prosesi 3 aşamada gerçekleşir;

1. Kumaş, ağartıcı maddeler, stabilizatör, aktifleştirici katkı maddeleri ve diğer gerekli kimyasallarla doyurulur.
2. Yeterli sıcaklık ve sürede ağartma işlemi gerçekleştirilir
3. Kumaş yıkanır ve kurutulur (Kırdar 1995, EPA 1997).

2.2.5. Boyama ve baskı

Kumaş veya ipliğin renklendirilmesi prosesidir. İplikler kumaş haline gelmeden de boyanabilirken kumaş haline geldikten sonra da renklendirme işlemi yapılabilir. Çok çeşitli boya malzemeleri ve metodları bulunmaktadır. Boyarmadde çeşitlerine örnek olarak direkt boyalar, reaktif boyalar, pigment boyalar ve dispersiyon boyalar verilebilir. Boyama

işlemlerinde genelde sıcak boya çözeltileri kullanılır. İşlem sırasında kumaş veya iplikle reaksiyona girmemiş boyarmaddeler çıkış suyunda kirliliği yükselten parametreler olarak karşımıza çıkar. Özellikle azo boyalar olarak adlandırılan boya çeşitleri biyolojik olarak parçalanmaya dirençlidir ve canlılar üzerinde toksik etkisi olduğu kanıtlanmıştır (Becenen, 2017).

Baskı prosesi aslında kumaş yüzeyinin belli bir bölgesinin renklendirilmesinden veya bu bölgedeki boyarmaddenin aşındırılmasından ibarettir. Boyama prosesinden farklı olarak kumaşın belli bölgelerinin renklendirilmesidir.

2.2.6. Apreleme

Uygulanan prosesler neticesinde fiziksel veya kimyasal özellikleri değişen kumaşın özelliklerini geliştirmek için yapılan işlemlere denir. Kumaşa yumuşaklık, çekmezlik, su geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler kazandırılır. Nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, amonyum ve çinko klorit, sentetik reçineler, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar kullanılır (Kırdar 1995, EPA 1997, EPA 2000).

2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yıllarda sanayileşmesinin artmasıyla çevre üzerindeki olumsuz etkileri de artmıştır. Endüstriyel üretim sonucu oluşan atıksuların kanalizasyon sistemleri ve alıcı ortamda çevresel problemlere yol açmamaları için Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirlenen limit değerlerde arıtılmaları gerekmektedir. Özellikle toksik, kalıcı ve biyolojik olarak bozunamayan kirleticilerin varlığı çevreyi tehdit eden unsurlar haline gelmiştir. Kullanılan geleneksel arıtma yöntemlerinin yetersiz kalması ve maliyetlerin artması yeni bir teknolojinin geliştirilmesi konusunda ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

Geleneksel ileri oksidasyon prosesi (İOP) mekanizması hidroksil radikalinin organik birleşiklerinin yapısını bozan bir oksidan olmasına dayanır. OH•'nin toksik ve biyolojik olarak bozunamayan kirleticilerin arıtılmasında iyi performans gösterdiği görülmektedir (Wang ve Wang, 2018). 2,8 V redoks potansiyaline sahip olan OH•, toksik ve kalıcı organik maddeleri zararsız yan ürünlere kadar oksitleyebilir. Optimum koşullar ve sürenin sonunda hiçbir organik madde ayrımı yapmada tam mineralizasyon sağlayıp CO₂ ve H₂O son ürünlerini elde edilebilir. Bu radikallerin elde edilmesi için farklı reaksiyon mekanizmaları kullanılmaktadır.

2.3.1. Hidrojen Peroksit – UV Prosesi

Hidrojen peroksit (H_2O_2), soluk mavi renklidir ancak su ile karıştırıldığında renksizleşir. Oldukça zayıf bir asittir ve kağıt endüstrisinde beyazlatma işleminde kullanılır. Ayrıca temizlik ürünlerinde de çokça kullanılmaktadır. H_2O_2 , Atıksu arıtma sistemlerinde organik maddenin parçalanması için en çok kullanılan oksidandır. Hem oksidan hem de indirgeyici özellikler sergilerler. Oksidasyon potansiyeli moleküler oksijenden daha yüksektir ve kuvvetli bir oksidan olduğu kanıtlanmıştır (Xu ve Li, 2010).

Fotokimyasal süreçlerin gerçekleşebilmesi için ışık ve radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddeye ihtiyaç vardır. H_2O_2 -UV reaksiyonu sonucunda 2 adet $OH\bullet$ oluşmaktadır. Oluşan bu radikaller kirleticilerle reaksiyona girer veya H_2O_2 oluşma-parçalanma döngüsüne girerler (Crittenden., Hu, Hand, ve Gren, 1999).



H_2O_2 'nin O-O bağlarının parçalanması için Planck yasasına göre gerekli olan enerji 213 kJ'dür (Bolton, 2001). Denklem 2.1'deki gibi bir parçalanmanın olabilmesi için absorblanan fotonun maksimum dalga boyu 561,6 nm'dir (Birgül ve Akal Solmaz, 2007).

Hidrojen peroksit $OH\bullet$ oluşumunda oldukça etkilidir. Ancak, kullanılan doz direkt olarak sistemi etkilemektedir. Az kullanılması durumunda oluşacak radikaller yetersiz kalacaktır. Fazla dozda kullanılması sonucunda ise oluşan radikaller fazla oksidan tarafından kullanılacak ve kirleticilerin oksitlenmesi engellenecektir (Yu, Bao ve Barker, 2004; Drzewicz, Perez-Estrada, Alpatova, Martin, ve El-Din, 2012; Shih, Putra, Huang, ve Tsai, 2012; Moghaddam, Rasoulifard, Vahedpour, ve Eskandarian, 2014).

2.3.2. Ozon Prosesi

Oksijenin bir allotropu olan ozon (O_3), normal sıcaklıkta ve basınçta gaz halindedir. Kararlı olmayan bir yapıya sahiptir ve oksijene dönüşme eğilimindedir. Oksijene göre

yoğunluğu 1,5 kat, suda çözünürlüğü ise şartlara bağlı olarak 10 kat daha fazladır (Evans, 1972). Ozonun oksijen atomlarından birici kolayca ayrılabilir ve başka bir oksijen atomuyla birleşme eğilimindedir. Bu durumda ozonun fenoller gibi organik bileşiklere karşı güçlü bir oksitleyici olmasını ortaya çıkartır. Ozonun sulu çözeltilerdeki oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Oksidasyon potansiyeli ise 2,07 V'dir (Uzun, 2011).

Ozon organik maddelerin karbon bağlarını parçalayabilir ve hatta aromatik halkayı kırabilir. Buna rağmen KOİ azaltımı ve toplam mineralizasyon gerektiren atıksularda uzun reaksiyon süreleri gereklidir (Arslan Alaton ve Seremet, 2006). Bunun nedeni ise ozon bazı organik maddeleri kısmen oksitleyebilir ve oluşan yan ürünler ozon ile daha fazla oksitlenemez (Uzun, 2011). Arıtma işlemlerinde sisteme verilen ozonun bir kısmı sudaki kirleticilerin oksidasyonunda kullanılır, diğer kısım ise reaksiyona girmeden bozunur. Ozonun bozunması, kompleks zincir reaksiyonlar sonucunda ve pH, UV, ozon konsantrasyonu, iyonik kuvvet ve ortamdaki radikallerin etkisinde gerçekleşir.

Ozonun direkt reaksiyonları ise dipol, elektrofilik ve nükleofilik olarak 3 tipte davranış göstermektedir (Dore 1985). Hangi davranış tipini gösterirse göstereceği başlangıç reaksiyonları oldukça seçicidir ve alifatik bileşiklerle, doymamış aromatik bileşiklerle ve özel fonksiyonel gruplarla reaksiyonları oldukça sınırlıdır (Langlais vd. 1991; Dore, 1985).

Ozonun bozunması sonucunda oluşan serbest radikaller aracılığıyla gerçekleşen reaksiyonlara ise ozonun indirekt reaksiyonları denir. Bozunma sonucunda sadece OH• oluşmaz. Ara ürün olarak hidroperoksit, ozonid iyon, süperoksit iyon ve oksit iyon radikalleri de oluşur. Oluşan bu radikallerin aktiviteleri birbirlerinden farklıdır ancak ozon direkt reaksiyonundan çok daha az seçicidirler. Ozonun bozunması daha önce de anlatıldığı gibi temelde 3 yolla olmaktadır.

- Artan pH ile ortamdaki OH• iyonlarının oluşması
- Ortamda H₂O₂ bulunması
- UV radyasyonu ile fotoliz

2.3.3. Yüksek pH'da Ozonlama

Ozonlama prosesi yüksek pH değerlerinde değişir ve kompleks zincir reaksiyonlar sonucunda OH• oluşumu gözlenir (Staelin ve Hoigne, 1982). OH⁻ iyonlarıyla olan tam reaksiyon aşağıdaki denklemle ifade edilir.



Oluşan OH• sürekli ozonla reaksiyona girerek ozonun bozunmasını hızlandırır. Artan pH ile ozonun bozunma hızı da artar (Peleg, 1976).

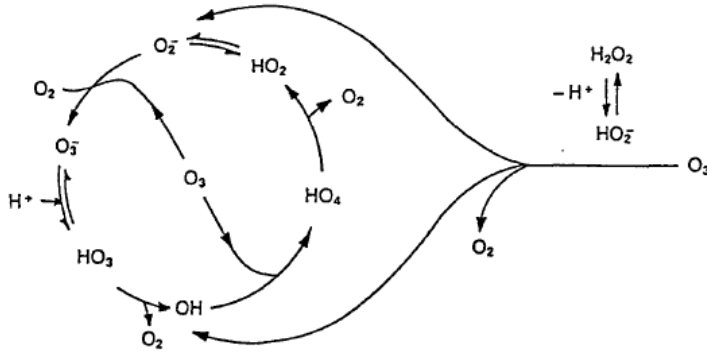
2.3.4. Ozon – Hidrojen Peroksit Prosesi

H₂O₂ ozonun bozunmasına etki eden bir diğer parametredir. Zayıf bir asit olan H₂O₂ suda kısmen çözünerek hidroperoksit iyonuna (HO₂•) dönüşür. H₂O₂ iyonları ozonla yavaş reaksiyona girerler ancak HO₂• iyonu oldukça reaktiftir. Bozunma hızı ise pH arttıkça artar (Uzun, 2011). Yüksek dozda H₂O₂ ise reaksiyonun bozulmasına neden olmaktadır. Temel reaksiyon basamakları ise aşağıdaki gibidir.



Bu prosesin kısaltılmış hali aşağıda verilmiştir (Arslan, 2000).

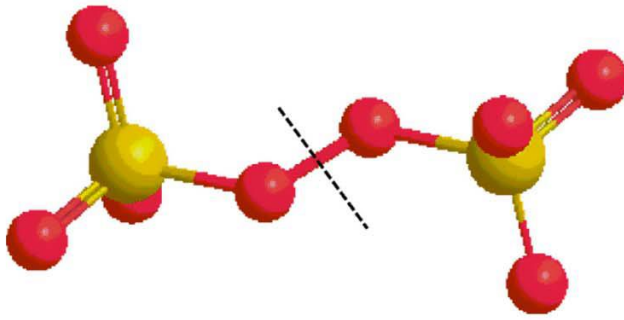




Şekil 2.3.1. Ozonun H_2O_2 ile bozunma mekanizması

2.3.5. Persülfat Prosesi

Persülfat (PS), renksiz veya beyaz kristaldir. Yüksek stabiliteyi sahiptir ve suda kolaylıkla çözünür (Liang, Bruell, Marley ve Sperry, 2003). Redoks potansiyeli ise 2.01 V olan güçlü bir oksidandır. Sülfat radikallerinin ($.SO_4^{\bullet-}$) elde edilmesi için aktive edilmek üzere kullanılırlar. Deneylerde yaygın olarak kullanılan şekli Sodyum Persülfat ($Na_2S_2O_8$) ve Potasyum Persülfattır ($K_2S_2O_8$).



Şekil 2.3.2. PS'in yapısı

Isı, UV, geçiş metali veya başka yollarla aktive edilen PS, seçici olmayan ve yüksek oksidasyon potansiyeli olan $.SO_4^{\bullet-}$ 'ni oluşturabilir. $.SO_4^{\bullet-}$ yüksek oksidasyon potansiyeli (2,5 – 3,1 V) nedeniyle OH^{\bullet} 'ne alternatif olarak önerilmiştir. Ayrıca OH^{\bullet} 'lerinden daha uzun ömürlü olmaları nedeniyle organik kirleticilerle reaksiyona girme şansları daha fazladır ve daha iyi bir kapasite göstermesi beklenir (Ghanbari, Moradi ve Gohari, 2016). Yapılan çalışmalarda

tamamen veya kısmen mineralizasyonun sağlandığı belirtilmiştir (Chen, Jhou ve Huang 2014; Wang vd., 2014; Zhao, Hou, Fujii, Hosomi ve Li, 2014).

2.3.5.1. Isı İle Aktivasyon

Isı etkili bir aktivasyon yoludur (Waldemer, Tratnyek, Johnson ve Nurmi, 2007; Hori, Nagaoka, Murayama, ve Kutsuna, 2008). Isı enerjinin kullanılmasıyla peroksit bağının kesilerek $2 \cdot SO_4^{\bullet-}$ oluşur (Kolthoff ve Miller, 1951; Waldemer vd., 2007). Tepkimi için gerekli enerji nötr, bazik ve asidik koşullar altında sırasıyla 119-129 kJ/mol, 134-139 kJ/mol ve 100-116 kJ/mol'dür.

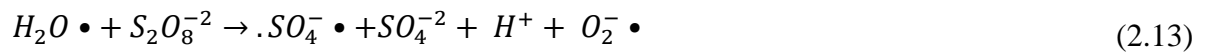
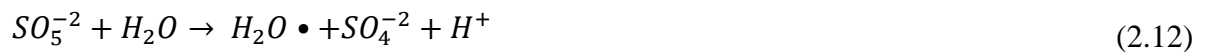


Yapılan araştırmalar oda sıcaklığının (22 °C) PS'i aktive ettiğini göstermektedir ancak giderim verimi düşük kalmıştır (Zrinyi ve Pham, 2017). Sıcaklığın artmasının ise giderim veriminin de artmasına yol açtığı başka bir araştırmada belirtilmiştir (Johnson, Tratnyek ve Johnson, 2008). Ancak sıcaklığın fazla artması işletme maliyeti açısından sorun olabileceğinden optimum değerin sağlanması gerekmektedir.

2.3.5.2. Alkali Madde İle Aktivasyon

Alkali su ve atıksu ortamındaki kirleticilerin oksidasyonu için en yaygın kullanılan aktivasyon ajanıdır (Devi, Das ve Dalai, 2016). Alkali koşullarda PS oksidasyonu 3 aşamadan oluşur.

4. PS'in $\cdot SO_4^{\bullet-}$ 'e hidrolizi
5. Başka bir PS molekülünün SO_5^{2-} tarafından $\cdot SO^{\bullet-4}$ ve SO_4^{2-} anyonuna indirgenmesi
6. Hidroperoksitin seperoksite oksidasyonu



Ayrıca $.SO_4^{\bullet-}$ de OH^{\bullet} 'ye dönüşebilir (Liang ve Su, 2009). Bu sebeple organik bileşiklerin oksidasyonunda önemli etkiler görülmektedir. Sülfat radikalleri asidik koşullarda baskın tür iken, nötr koşullarda hidrosil radikalleri ile beraber görülmektedirler (Liang ve Su, 2009).

2.3.5.3. Radyasyon İle Aktivasyon

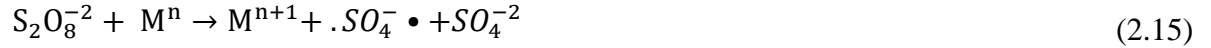
Ultraviyole (UV), gama ışını ve ultrasonik radyasyon PS'in aktifleştirilmesinde kullanılabilir. Ancak, UV bunların arasında en iyi huylu ve uygun maliyetli olanı kabul edilir. En çok kullanılan dalga boyu ise 254 nm'dir (Wang ve Wang, 2018). Gama ışınında PS'in aktifleştirilmesi kullanıldığı görülmektedir ancak az sayıda çalışma mevcuttur. Ultrasonik ışına ile aktifleştirilmiş PS için yapılan çalışmalarda da (Devi vd., 2016; Matzek ve Carter, 2016; Ghanbari ve Moradi, 2017) görüldüğü gibi umut verici sonuçlar alınmaktadır UV enerjisi, ısıyla aktivasyon yöntemine benzer şekilde PS'in O-O bağını kırar ve $.SO_4^{\bullet-}$ oluşur (Berlin, 1986).



2.3.5.4. Geçiş Metali İyonları İle Aktivasyon

Geçiş metalleri (Mn^{+2} , Ce^{+3} , Ni^{+2} , V^{+3} , Ru^{+3} ve Co^{+2}) ve metal oksit PS'in aktifleştirilmesinde kullanılabilir (Wang ve Wang, 2018). Geçiş metali ve metal oksidin tepkimede var olma biçimine göre homojen ve heterojen olarak sınıflandırma yapılabilir. Homojen metal iyonları ve metal oksitlerin arasında PS aktivasyonunda en iyisinin Gümüş iyonu olduğu bildirilmiştir (Anipsitakis ve Dionysiou, 2004). Metal iyonlarının kullanıldığı homojen sistemlerde birkaç sınırlama mevcuttur. Birincisi; kullanılan metal iyonlarının geri kazanılması çok zordur. İkincisi; yüksek organik yük içeren atıksularda fazla metal iyonu kullanılması gerekmektedir ve bu çıkış suyunda metal iyonlarının varlığının yüksek olmasına yol açar. Üçüncüsü ise, metal iyonları suyun pH değerinden ve türünden etkilenebilir ve bu da aktivite performanslarını etkiler. Örneğin, bazik pH değerlerinde metal iyonları çökebilirken asidik pH değerlerinde ise hidratlı türler haline gelebilirler. Dördüncüsü; bazı organik maddeler metal iyonları ile birleşebilir ve aktifleşme mekanizması negatif etkilenebilir. Heterojen aktivasyon ile bu sınırlamaların üstesinden gelinir (Wang ve Wang, 2018).

Metal iyonlarının PS'i aktifleştirme mekanizması ise şu şekildedir;



2.3.5.5. Demir Bazlı Aktivasyon

Demir ve demir oksit aktivasyon için en çok kullanılan metallerdir. Bunun sebebi ise demirin nispeten daha az toksik ve maliyetinin daha düşük olmasıdır (Rastogi, Al-Abed, ve Dionysiou, 2009). Demir PS'in aktivasyonunda etkin bir rol oynadığı araştırmalarda görülmüştür (Rodriguez, Vasquez, Costa, Romero ve Santos 2014; Zou vd., 2013). 50,23 kJ/mol enerji ile aşağıdaki denklemi oluşmak için PS ile reaksiyona girer.



Yetersiz demir kullanımı PS'in aktive edilmesinde negatif etki göstereceği gibi, kullanılan demir konsantrasyonunun fazlalığı oluşan $\cdot SO_4^-$ ile tepkimeye girerek bozunma verimini azaltabilir (Lee, Lo, Chiueh ve Chang, 2009; Vicente, Santos, Romero ve Rodriguez, 2011).



2.3.5.6. H₂O₂ Bazlı Aktivasyon

Hidrojen peroksit farklı kirleticilerin oksidasyonu için yüksek indirgeme potansiyeline sahip olsa da doğrudan reaksiyon hızı oldukça yavaştır. Bu nedenle de bozunma verimi önemsiz denebilecek kadar azdır. Yeraltı suların ve akiferlerde yapılan çalışmalarda, PS ve H₂O₂'nin birlikte kullanılması başka bir aktivasyon başlatıcı kullanılmadan aktivasyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Teel, Finn, Schmidt, Cutler ve Watts, 2007). H₂O₂'nin mineral bileşiklerle reaksiyona girerek OH ve O₂ radikallerini oluşturduğu, bunlarında PS ile reaksiyona girerek $\cdot SO_4^-$ oluşturduğu varsayılmaktadır (Teel vd., 2007).



2.3.5.7. Aktif Karbon İle Aktivasyon

Aktif karbon su ve atıksu arıtma sistemlerinde, yüzey alanının fazla olması, yüksek gözenek hacmi nedeniyle, adsorban madde ve katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılır (Devi vd., 2016). Liang, Lin, ve Shih (2009) yaptıkları bir çalışmada aktif karbonun PS'i aktive ettiğini bildirmiştir. Mekanizması ise elektron iletimine dayanır (Wang ve Wang, 2018).



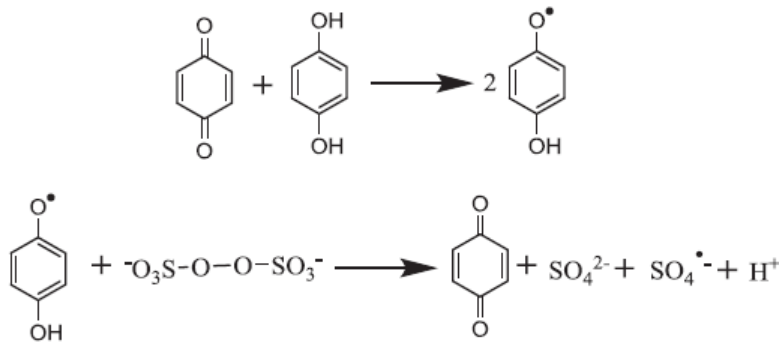
Su ve atıksu arıtımında aktif karbon / PS kombinasyonunun kullanılması, daha az aktif karbon kullanımını ve kirleticilerin daha iyi giderilmesini sağlar.

2.3.5.8. Fenol ve Kinonlar İle Aktivasyon

Fenol PS aktivasyonunda kullanılabilir (Wang ve Wang, 2018).



Fenol gibi Kinonlarda PS'in aktivasyonunda etkilidirler. Aktivasyon mekanizması şekil 2.3.'te verilmiştir.



Şekil 2.3.3. Kinonların PS'i aktive etme mekanizması

2.3.5.9. Elektrokimyasal Yöntemler İle Aktivasyon

Elektrokimyasal reaksiyonlarla katotta sülfat radikali üretmek mümkündür. Mekanizması ise elektron transferine dayanır (Denklem 2.19) (Zhao, Zhang, Quan ve Chen,

2010). Farklı materyaldeki anodlar ve katodlar kullanılmıştır. Demir anod kullanılan bir araştırmada ilave olarak demir eklenmesinin etkisi araştırılmıştır (Govindan, Raja, Noel ve James, 2014). Katı demirden kimyasal ve anodik reaksiyonlarla Fe^{+2} üretilir ve buda PS'i aktifleştirir (Denklem 2.16). Platin anotlar ve katodların kullanılması ise demir ilavesini ortadan kaldırmıştır (Matzek ve Carter, 2016). Aktif PS'in tek başına kullanıldığı sistemlerde bozunamayan inatçı bileşiklerin elektrokimyasal teknikler ile bozunduğu kanıtlamıştır (Carter ve Farrell, 2008; Antonin, Santos, Garcia-Segura ve Brillas, 2015).

2.3.5.10. Hibrit Sistemler

Kullanılan tüm aktivasyon sistemlerinin avantaj ve dezavantajları vardır. Farklı aktivasyon çeşitlerinin beraber kullanılması bu avantajlardan daha verimli yararlanılmasını sağlayabilir (Wang ve Wang, 2018). Yapılan bir araştırmada (Yang, Choi, Chen ve Dionysiou, 2008) 2,4-D giderimi için UV/PS ve UV/PMS denenmiş ve tamamen bir giderim sağlanamamıştır. Sisteme Fe eklenmesi sonucunda ise kirleticinin tamamen ortadan kaldırıldığı bildirilmiştir. Bu nedenle tamamen giderimin istendiği durumlarda özellikle UV ile aktifleştirilmiş sistemlere ilave metal iyonları eklenerek tam giderimin elde edilmesi sağlanabilir (Rao, Xue, Pan, Feng ve Li, 2016). Ancak sistemin enerji talebi ve maliyetinin artması dezavantaj olarak görölmektedir. Bu nedenle hibrit sistemlerin kullanılmasından önce maliyetlerin gözden geçirilmesi gerekmektedir.

2.3.6. Diğer Prosesler

Literatürde kullanılan diğer ileri oksidasyon prosesleri ise şu şekildedir;

- Vakum ultraviyole (VUV)
- $O_3/ H_2O_2/UV$
- Fenton, Fotofenton
- Sonokimyasal Oksidasyon (Ultrasound/ H_2O_2 , Ultrasound/ O_3)
- Fotokataliz
- O_3/UV

2.3.7. Etki Eden Faktörler

2.3.7.1. Oksidan Konsantrasyonu

Oksidan miktarı arttıkça giderim veriminin arttığı literatür araştırmalarında kabul edilmiştir (Zhang, Xie, Huang ve Liang, 2014; Ji, Dong, Kong, Lu ve Zhou, 2015). Ancak bazı çalışmalarda optimum bir oksidan miktarının olduğu, bu miktarın üzerine çıkıldığında fazla oksidanın radikaller ile reaksiyona girerek verimi düşürdüğü görülmüştür (Yu vd., 2004; Drzewicz vd., 2012; Shih vd., 2012; Moghaddam, Rasoulifard, Vahedpour, ve Eskandarian, 2014). Reaksiyon tepkimesi ise şu şekildedir;



Ayrıca fazla miktarda oksidan kullanımı fotokimyasal süreçlerde UV'yi absorbe edeceğinden sisteme negatif etkisi de olacaktır (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

2.3.7.2. pH'ın Etkisi

PH'ın ileri oksidasyon proseslerine etkisi farklılık göstermektedir. Örneğin, asidik şartlarda OH• giderim üzerinde etkiliyken, bazik şartlarda $.SO_4^-$ daha etkilidir. Nötr şartlarda ise ortak baskınlık durumu gözlenmektedir (Matzek ve Carter, 2016). Ayrıca bazik şartların aktivasyondaki etkisi PS konsantrasyonu ile de ilişkilidir. Yapılan bir araştırmada (Gu vd., 2011) yüksek PS molar oranlarında bazik şartların bir aktivatör olarak çalışmasından ziyade, inhibe etkisinin olduğu görülmüştür. Trikloretillen gideriminde pH 7'den 7.5'e çıkarıldığında verimin %80,3'ten %47,8'e düştüğü görülmüştür.

2.3.7.3. İyon Etkisi

Karbonatlar ve birkarbonatlar serbest radikalleri süpürerek giderim verimine negatif etki gösterebilirler (Asghar, Abdul Raman ve Wan Daud, 2015). Radikallerin karbonat ve bikarbonat ile reaksiyona girmesi sonucu karbonat radikalleri oluşur (Denklem 2.22, 2.23, 2.24 ve 2.25). Oluşan bu karbonat radikalleride organik madde ile reaksiyona girer ancak reaksiyon hızları düşük olduğundan sistemin genel verimini düşürürler (Hoigne' ve Bader, 1976; Peyton, Bell, Girin, LaFavre ve Sanders, 1998).



Aseteminofenin'in giderilmesinde UV ile aktive edilmiş PS reaksiyonu kullanılmış ve klorür konsantrasyonunun 20 mM'den fazla olması durumunda giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir (Tan, Gao, Zhou, Xiao ve Zhuang, 2014). Yapılan araştırmalar karbonat etkisinin ise yaklaşık %0-30 aralığında olduğu açıklanmıştır (Bennedsen, Muff ve Søgaard, 2012; Liang, Wang ve Mohanty, 2006; Rosario-Ortiz, Wert ve Snyder, 2010). Ayrıca karbonatın etkisinin nötr pH'da görülmediği, alkali pH'da karbonat radikallerinin oluşmasıyla görüldüğü bildirilmiştir (Asghar vd., 2015). Buda bikarbonat iyonlarının $.SO_4^{\bullet-}$ 'ne süpürücü bir etkinin olduğunu göstermektedir (Devi vd., 2016).

Klorür iyonları su ve atıksularda yaygın olarak bulunurlar. Klorür iyonlarının da karbonat ve bikarbonatlar gibi radikal süpürücü etkisi vardır.



2.3.7.4. Reaksiyon Ara Maddelerinin ve Diğer Süpürücülerin Etkisi

Reaktanlar ve reaksiyon ara ürünleri radikalleri süpürerek giderim verimine etki edebilirler. Yüksek bir verim elde etmek için optimum miktarda reaktan ve oksidan gereklidir. İkisinden birinin fazla olması verimi olumsuz etkiler (Devi vd., 2016). Romero, Santos, Vicente ve González (2010) fazla miktarda Fe (II) konsantrasyonunun $.SO_4^{\bullet-}$ 'ini süpürdüğünden verimin olumsuz etkilendiğini bildirmişlerdir.

2.3.7.5. Oksijen Konsantrasyonunun Etkisi

Bazla etkinleştirilen sistemlerde oksidasyon $\cdot\text{SO}_4^-$, $\text{OH}\cdot$ ve süperoksit ($\text{O}_2\cdot^-$) aracılığı ile gerçekleşir. $\text{O}_2\cdot^-$ 'ler diğer radikaller tarafından süpürülür ve ortamda O_2 oluşur.



$\cdot\text{SO}_4^-$ bazlı sistemlerde oksijenin giderim reaksiyonlarına karışmasına bağlı olarak çözülmüş oksijen konsantrasyonunun düştüğü bulunmuştur. Oksijen konsantrasyonunun etkisini araştıran ve çok çelişkili sonuçlar veren çalışmalar mevcuttur.

Furman, Teel ve Watts, (2010) sistem tarafından üretilen oksijenin elektron alıcısı olarak görev yaptığından sistemin verimini düşürdüğünü bildirmişlerdir. Bunun aksine Fang, Zhu, Dionysiou, Gao ve Zhou (2015) biyokömürle aktive olan PS sisteminde dietilftalat giderimini incelemişler ve O_2 'nin olumlu etkisini bildirmişlerdir. O_2 varlığından giderim veriminin %95 olduğu ancak sisteme sadece hava verildiğinde verimin %46'ya düştüğü görülmüştür.

2.3.7.6. Nitrit ve Nitrat

Nitrit ve nitrat, sırasıyla 230-240 nm ve 300-310 nm arasında UV ışığını absorplama özelliğine sahiplerdir. Su kaynağında fazla miktarda bulunmaları durumunda ise, fotokimyasal süreçlerde oluşan radikallerin miktarını düşüreceklerinden sistemin genel verimi negatif yönde etkilenir (Gürses, 2006).

2.3.7.7. Fosfat ve Sülfat

$\text{OH}\cdot$ ile reaksiyona girebilme özellikleri bulunduğundan radikalleri süpürme etkisi görülmektedir. Oluşan $\text{OH}\cdot$ miktarını azalttıklarından sistemin genel verimini düşürürler.

2.3.7.8. Bulanık Atıksu

Bulanıklık atıksudaki ışık geçirimsizliğini azalttığından fotokimyasal süreçlerde oluşan radikallerin miktarının azaldığı gözlenmektedir. Bu nedenle atıksuyun bulanık olması daha fazla oksidan kullanımına ve reaksiyon süresinin artmasına neden olmaktadır.

2.4. Yapılan Çalışma Örnekleri

Chou, Lo, Kuo ve Yeh (2015), 85 oC ısıyla aktive edilmiş PS sisteminde çöp sızıntı suyunu oksidasyona sokmuşlardır. 35. Dakikanın sonunda toplam organik karbon (TOK) gideriminin %79,4 olduğunu, Fe²⁺/PS reaksiyonunda ise giderimin %62 olduğunu bildirmişlerdir.

Fagier, Ali ve Tay (2016) şeker kamışından etanol üretimi sırasında oluşan şilempe üzerinde organik madde giderimini incelemiştir. Oksidasyon öncesinde koagülasyon-flokülasyon ön işlemi uygulanmıştır ve ön işlem sonunda TOK giderimi %70 olmuştur. Ön işlemden geçen şilempe PS/Fe²⁺ ve PMS/Fe²⁺ sistemlerinde optimum koşullar altında (pH 7, oksidasyon süresi 4 saat) oksidasyona sokulmuştur. Oksidasyon sonucunda sırasıyla verimlerin %49 ve %70 olduğu bildirilmiştir.

Rodríguez-Chueca vd. (2017) şaraphane atıksularının PMS/UV/Geçiş metali prosesinde arıtımı incelemiştir ve optimum oksidasyon koşulları belirlenmiştir (PMS: 2,5 mM, M2 (.SO₄•⁻): 1 mM, pH: 6.5, oksidasyon süresi: 3 saat). Oksidasyon sonucunda KOİ gideriminde %79, TOK gideriminde ise %64 verim elde etmişlerdir.

Amor vd. (2019), şaraphane atıksularının PS/UV ve PS/ISI ile arıtılabilirliğini araştırmışlardır. 600 mg/lit KOİ değerine sahip atıksuda, 15 mM S₂O₈ varlığında ve nötr pH değerinde 90 dk süren oksidasyon sonucu PS/UV sisteminin veriminin daha iyi olduğu görülmüştür (PS/UV: %59, PS/ISI: %41). Optimum şartların sağlandığı PS/UV sisteminde ise (25 mM S₂O₈, pH 7, 240 dakika oksidasyon süresi) %71 TOK, %96 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Babaei ve Ghambari (2016), petrokimyasal atıksu üzerinde çeşitli oksidasyon süreçlerini (PS/UV, H₂O₂/UV, PC/UV) araştırmışlardır. Her süreç için öncelikle optimum pH ve oksidan dozları belirlenmiştir. PS/UV sisteminde optimum şartların pH 7 ve 15 mM oksidan dozunun olduğu belirlenmiş ve 60 dakika oksidasyon süreci sonunda %66,3 KOİ giderim

verimi elde edilmiştir. H₂O₂/UV sisteminde ise pH 3 ve 15 mM oksidan dozunda %64,2 verim elde edilmiştir. PC/UV sisteminde pH 3 ve 20 mM oksidan dozunda %45,2 giderim verimi elde edilmiştir. Araştırmada ayrıca demir (Fe) ilavesinin verim üzerine etkisi araştırılmış ve PS/UV ve H₂O₂/UV sistemleri için verim %74,5'e yükselmiştir. PC/UV sisteminde ise verimin 1,26 katına çıkmasına yardımcı olmuştur. Tüm sistemlerde 30 dakika oksidasyon süresi sonrasında renk tamamen giderilmiştir.

Jaafarzadeh, Omidinasab ve Ghanbari (2016), Kağıt endüstrisi atıksuyunun elektrokoagülasyon (EC) ön işlemi sonrasında PS/UV ve PMS/UV sistemleri ile arıtılabilirliğini araştırmışlardır. EC ön işlem sonrasında oluşan atıksuyun pH değeri 8.2'dir ve PS/UV sisteminde pH değişiminin verime etkisinin fazla olmadığı görüldüğünden düzeltme yapılmadan sisteme verilmiştir. Optimum şartlarda (15 mM oksidan, 120 dk) yapılan deneyler sonucunda %40,2 verim elde edilmiştir. PMS/UV sisteminde ise optimum pH'ın 4 olduğu bulunmuş ve 20 mM oksidan dozunda 120 dakika süren reaksiyon sonucunda %49,9 verim elde edilmiştir. EC sonucunda atıksuyun biyolojik olarak arıtılabilirliği artmamıştır ancak oksidasyon süreçleri sonrasında artış görülmüştür.

İshak, Hamid, Mohamad ve Tay, (2018), çöp sızıntı suyunun koagülasyon -flokülasyon (KF) sonrası PS/UV ve PMS/UV sistemleriyle arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Optimum pH değerinin belirlenmesi için pH 3-7 arasında deneyler yapılmıştır ve verimin önemli ölçüde değişmediği bulunmuştur. KF sonrasında atıksuyun pH değeri bu aralık içerisinde olduğundan (5.2) herhangi bir düzeltme yapılmadan deneyler yürütülmüştür. KF ön işlemi sonrasında %76,9 KOİ, %72,6 TOC giderim verimi elde edilmiştir. 12 mM oksidan dozu ve 2 saatlik oksidasyon sonrasında PS/UV ve PMS/UV sistemlerinin verimleri sırasıyla %63 ve %60,4 olarak belirtilmiştir. Genel verim dikkate alındığında alıcı ortam deşarj standardının sağlandığı bildirilmiştir.

Dokuzoğlu vd. (2008), reaktif boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılmasını incelemek amacıyla 200 mg/Lt remazol black B (RB5) içeren sentetik atıksu üzerinde çalışma yapmışlardır. UV/H₂O₂ sisteminde yapılan çalışmalarda nötr pH değerinin optimum olduğu kabul edilmiş, oksidan dozu ve oksidasyon süresinin optimum değerleri aranmıştır. 250, 500 ve 1000 mg/Lt H₂O₂ oksidan dozu ve 15, 30, 60 oksidasyon sürelerinde deneyler yürütülmüştür. En düşük oksidan dozunda bile %89 renk giderimi sağlanırken, 500 mg/Lt dozda 30 dk sonrasında ve 1000 mg/Lt dozda 15 dk sonrasında %100

renk giderimi gözlenmiştir. Bunun aksine TOK gideriminde en yüksek doz ve reaksiyon süresinde bile %50 verim geçilememiştir.

RB5 içeren atıksuda yapılan başka bir çalışmada ise Çakır (2018), 6 mg/lt ve 50 mg/lt RB5 içeren sentetik atıksu numuneleri kullanılmıştır. Çalışmalar 6.65 pH değerinde yürütülmüş olup, 0.1, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4 ve 9.6 mM H₂O₂ oksidan dozu ve 30, 60, 90, 120 ve 180 dakika reaksiyon sürelerinde gerçekleşmiştir. 50 mg/lt RB5 içeren atıksu numunesinin 0.3 mM H₂O₂, 180 dk oksidasyonu sonucunda %95,07 RB5 giderimi gözlenmiştir. 6 mg/lt RB5 içeren atıksu numunesi ise 0.3 mM H₂O₂, 60 dk oksidasyon sonucunda %100 arıtılmıştır.

Çokay ve Şengül (2006), toksik kirleticilerin arıtılmasını araştırmak için 100 mg/lt Fenol (C₆H₅OH) ve 100 mg/lt 2,4-diklorofenol (DFK – C₆H₄Cl₂O) içeren sentetik atıksu üzerinde çalışma yürütmüşlerdir. Nötr pH'da yürütülen deneylerde 7.5, 15 ve 30 mM H₂O₂ oksidan dozunda 5 saatlik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. 30 mM H₂O₂ dozunda 120 dk sonunda Fenol %90, DFK %100 giderilmiştir. Ancak, aynı şartlarda 300 dk sonunda TOK giderimi %55'te kalmıştır.

Medellin vd. (2013), Dietil ftalat (DF) giderimini araştırmak için 102,5 mg/lt DF içeren sentetik atıksu üzerinde çalışmalar yapmışlardır. O₃, O₃/H₂O₂ sistemlerinin verimlerini tert-butanol (T-BuOH) varlığında ve yokluğunda araştırmışlardır. T-BuOH çok bilinen bir radikal süpürücüdür. Nötr pH'da 76 mg O₃/dk ozon dozunda yapılan deneyler neticesinde T-BuOH varlığında 60 dk sonunda verim %5, T-BuOH yokluğunda ise verim %62 olarak bildirilmiştir. 0.45, 0.9 ve 1.8 mM H₂O₂ kullanılması durumunda ise DF bozunma hızının 2 katına çıktığı görülmüştür. O₃/H₂O₂ sisteminde 40 dk sonucunda %53 verim elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tezde Tekirdağ bölgesinde üretim yapan bir tekstil endüstrisinin atıksuyu kullanılmıştır. Endüstrinin prosesler ise; iplik üretimi, örme kumaş üretimi, boyama, baskı, yıkama ve son bitirme işlemleridir. Atıksu numunesi tesiste bulunan dengeleme havuzundan alınmış olup, 4°C sıcaklıkta standart yöntemlere göre korunarak NKÜ Çevre Laboratuvarına getirilmiştir. Analizler sırasında atıksuyun karakterizasyonunda bir değişiklik olmaması için atıksuya H₂SO₄ ilave edilerek pH 2 değerine getirilmiştir. Laboratuvarda öncelikle atıksu karakterizasyonu tayin edilmiştir. Çeşitli oksidasyon yöntemleri üzerine çalışmalar yapıp en uygun arıtma yönteminin tayini yapılmıştır.

3.1. Üretim Süreci ve Üniteler

3.1.1. İplik Üretimi

Pamuk balyaları açılarak temizleme ve dövme işlemine tabi tutulur. Temizlenen pamuk tarak bölümüne gönderilir ve kısa elyaflar uzaklaştırılır. Bu aşamada pamuk şerit haline getirilir. Bu şeritler cer makinesinden geçirilir ve inceltir. Böylelikle şeritlerdeki düzgün olmayan kısımlar giderilir ve elyaf daha paralel hale getirilir. Bu şeritler art arda sıralanmış farklı hızlardaki millerden çekilerek inceltir. Bu aşamada şeritleri bir arada tutmak için az bir büküm verilir. Elde edilen bu şeritlere fitil adı verilir. Son işlem olarak fitiller ring makinelerinde çekilerek inceltir ve büküm verilerek bobinlere sarılır. Tesisin iplik üretim kapasitesi günlük 20.000 kg'dır.

3.1.2. Örme Kumaş Üretimi

Örme makinelerine tek ya da topluca iplikler beslenir. İğneler ve örücüler yardımıyla ilmekler oluşturulup, ilmekler içerisinde enine ve boyuna bağlantılar yapılarak kumaş formu elde edilir. Tesiste günlük 35.000 kg örme kumaş üretim kapasitesi bulunmaktadır.

3.1.3. Boyama, Baskı ve Yıkama Üniteleri

Tesiste günlük ortalama 35.000 kg boyalı kumaş üretim kapasite bulunmaktadır. Boyama öncesinde kumaşların hazırlanması için yıkama işlemi yapılır. Boyama, yıkama ve son durulama işlemleri tesiste bulunan boyama makinelerinde aynı anda yapılmaktadır. Boyama

kumaşın renklendirilmesi için kumaşın yüksek sıcaklıkta boyarmadde ile belli süre muamele edilmedi.

Günlük 25.000 metre baskı kapasitesinde rotasyon baskı işlemi yapılmaktadır. Yıkama ünitesinden gelen kumaş açılır ve baskı makinesinin sonsuz blanket denilen bölümüne yapıştırılır. Makinenin giriş kısmında baskının temiz ve net olması için temizleyiciler veya fırçalama üniteleriyle kumaş temizlenir. Rotasyon baskı teknolojisinde baskı şablonları kullanılır ve renklendirilmek istenen kısımlarda delik bulunur. Boyanmayacak bölümler ise lakla kapatılır. Hazırlanan boyarmadde şablonların içerisine bir pompa yardımıyla verilir ve deliklerden kumaşa boya aktarılır. Boyanın fikse işleminin yapılması için kumal yüksek sıcaklıktan geçirilir.

3.1.4. Son Bitirme İşlemleri

Baskı ve boyamadan çıkan kumaşlar ram, sanfor, şardon ve fırça gibi son bitirme işlemlerine tabi tutulup sevke hazır halde paketlenip depolanır. Müşteri talebi doğrultusunda kumaşa farklı özellikler kazandırmak amacıyla son bitirme işlemleri uygulanır.

3.2. Atıksu Karakterizasyonu

Atıksuyun karakterizasyonunun tayininde, toplam ve çözülmüş KOİ, askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), pH, TOK, amonyum azotu (NH₄-N), toplam kjeldahl azotu (TKN), RES (436-525-620), klorür ve ağır metal analizleri yapılmıştır.

3.3. PS/UV Oksidasyonu

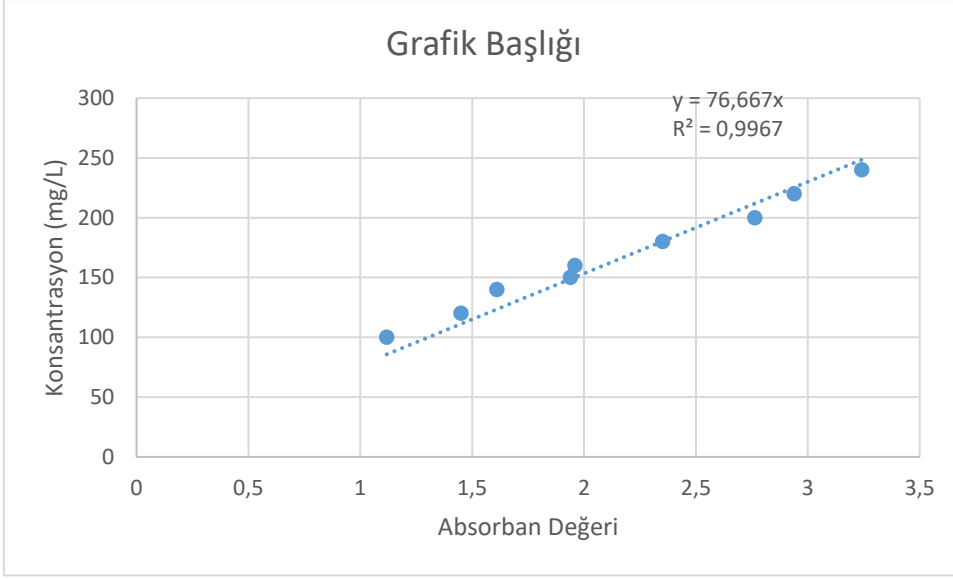
Atıksuyun sülfat radikali bazlı oksidasyonu için Sodyum peroksidisülfat (Na₂S₂O₈) ve aktivasyon yöntemi olarak UV lamba kullanılmıştır. 500 mL mezür içerisinde ve 400 mL atıksu numunesi hacminde çalışmalar yürütülmüştür. UV lamba olarak 254 nm'lik (UV-C) lamba kullanılmıştır. UV lamba direkt olarak atıksu içerisine daldırılıp oksidasyon başlatılmıştır. Öncelikle kullanılan oksidan dozunun belirlenmesi için KOİ/PS oranı üzerinden 5 farklı doz denenmiştir. Optimum dozajın belirlenmesinin ardından 5 farklı pH değerinde (3, 5, 6, 7, 9) deneyler yürütülmüş ve optimum değer belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda oksidasyon süresinin tayin edilmesi için çalışmalar yürütülmüş, oksidasyonun 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 ve 300 dakikalarında numuneler alınıp KOİ, TOK ve renk parametrelerine

bakılarak giderim verimi hesaplanmıştır. Atıksuya eklenen PS miktarı KOİ deneyine girişime yaptığından KOİ hesaplamaları yapılırken düzeltme yapılmıştır.



Şekil 3.3.1. PS oksidasyonu deney düzeneği

Yapılan bir çalışmada kullanılan standart yöntemden yararlanılarak düzeltmeler yapılmıştır (Liang, Huang, Mohanty ve Kurakalva, 2008). Öncelikle bir stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltisinin içerisinde 40 mL distile su, 0,2 gr NaHCO_3 ve 4 gr KI bulunmaktadır. Sonrasında çeşitli konsantrasyonlarda persülfat içeren çözeltiler hazırlanmış ve kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için hazırlanan stok çözeltiye 5 mL eklenerek 15 dakika boyunca çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra spektrofotometrede 352 nm dalga boyunda absorban değeri ölçülmüştür. Elde edilen değerler doğrultusunda korelasyon eğrisi çizilmiştir ve korelasyon katsayısı 0,9476 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.3.2. Persülfat korelasyon eğrisi

Oksidasyon sırasında farklı sürelerde alınan her numuneden 5 ml aynı stok çözeltisi içerisine eklenmiş ve 352 nm dalga boyunda absorban değerlerinde okunmuştur. Okunan değer aşağıdaki formül ile hesaplanmış ve atıksuda kullanılmadan bulunan PS miktarı saptanmıştır.

$$C = 76,667 \times \text{ABS } 352 \times \text{Seyreltme oranı} \quad (2.29)$$

18.000 mg/L PS'in 628 mg/L KOİ'ye denk geldiği bilindiğinden hesaplamalar yapıp, ölçülen toplam KOİ'den çıkartılmıştır.

3.4. H₂O₂/UV Oksidasyonu

Atıksuyun hidroksil radikali bazlı oksidasyonu için H₂O₂ ve aktivasyon yöntemi olarak UV lamba kullanılmıştır. 500 mL mezür içerisinde ve 400 mL atıksu numunesi hacminde çalışmalar yürütülmüştür. UV lamba olarak 254 nm'lik (UV-C) lamba kullanılmıştır. Öncelikle kullanılan H₂O₂ dozunun belirlenmesi için 5 farklı doz (1.000, 1.500, 2.000, 4.000, 5.000 mg/L) denenmiştir. Optimum dozajın belirlenmesinin ardından 5 farklı pH değerinde (3, 4, 5, 7, 9) deneyler yürütülmüş ve optimum değer belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda oksidasyon süresinin tayin edilmesi için çalışmalar yürütülmüş, oksidasyonun 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 ve 300 dakikalarında numuneler alınıp KOİ, TOK ve renk parametrelerine bakılarak giderim verimi hesaplanmıştır.



Şekil 3.4.1. H₂O₂/UV oksidasyonu deney düzeneği

3.5. O₃ Oksidasyonu

Atıksuyun O₃ ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi çalışmalarında NKÜ Çevre Laboratuvarında bulunan ozon jeneratörü ve ozonlama deney düzeneği kullanılmıştır. Ozon düzeneği ozon jeneratörü, ozon reaktörü, hava pompası ve yıkama şişelerinden oluşmaktadır. Ozon reaktöründe 3 adet musluk bulunur. Bu musluklardan bir tanesi reaktörün içerisine pompa ile ozonun verilmesi için, ikinci musluk numune alımı için, üçüncü musluk ise sistemden kaçan ozonun tespit edilmesi için yıkama şişelerine bağlantı için bulunur. Reaktör ve musluklar her deney öncesinde yıkanır ve bir miktar atıksu numunesi ile çalkalanır. Birinci ve üçüncü musluk açık ikinci musluk kapalı olacak şekilde atıksu numunesi reaktör içerisine alınır ve ozon jeneratörü ile hava pompası çalıştırılarak reaktör başlatılır. Sistemden kaçan ozon miktarının tespit edilmesi için üçüncü musluğun ucu borularla içerisinde 30 g/L'lik potasyum iyodür (KI) çözeltisinin bulunduğu yıkama şişelerine bağlanır. Reaktör sonucunda elde edilen çözeltinin sodyum tiosülfat (Na₂S₂O₃) ile titrasyonu sonucu 0,2 N, 1 mL Na₂S₂O₃'ün 4,8 mg ozona karşılık geldiği baz alınarak sistemden kaçan ozon gazı miktarı ölçülür (APHA, 1992). Bu hesaplamalar sonucunda sistemde kullanılan ozon miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Kullanılan ozon= Uygulanan ozon – (Sistemden atılan ozon + Kalıntı ozon)

Atıksuyun içerisindeki kalıntı ozonun miktarının, ozonun su içerisindeki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle ihmal edilmiştir (Beltran, Araya, Frades, Alvarez, ve Gimeno, 1999). Kullanılan ozonun hesaplanmasındaki asıl amaç, sisteme verilen ozon miktarının sistemdeki organik maddeyi parçalamaya yeterli boyutta olduğunun ispatı içindir.

Kullanılan ozon jeneratöründe tek dozda (1740 mg/sa O₃) ozon üretilmektedir. 2,2 litre atıksu numesi hacminde çalışmalar yürütülmüş olup, 2 farklı pH (8,8 ve 11) ve farklı oksidasyon sürelerinde (0-0,5-1,0-1,5-2,0-3,0-4,0-5,0 saat) çalışmalar yapılarak optimum pH ve oksidasyon süresi belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda alınan numunelerde pH, KOİ, TOK ve renk analizleri yapılarak giderim verimleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.5.1. O₃ oksidasyonu deney düzeneği

3.6. O₃/ H₂O₂ Oksidasyonu

Atıksuyun O₃/ H₂O₂ ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi çalışmalarında NKÜ Çevre Laboratuvarında bulunan ozon jeneratörü ve ozonlama deney düzeneği kullanılmıştır. Ozon düzeneği ozon jeneratörü, ozon reaktörü, hava pompası ve yıkama şişelerinden oluşmaktadır. Ozon reaktöründe 3 adet musluk bulunur. Bu musluklardan bir tanesi reaktörün içerisine pompa ile ozonun verilmesi için, ikinci musluk numune alımı için, üçüncü musluk ise sistemden kaçan

ozonun tespit edilmesi için yıkama şişelerine bağlantı için bulunur. Reaktör ve musluklar her deney öncesinde yıkanır ve bir miktar atıksu numunesi ile çalkalanır. Birinci ve üçüncü musluk açık ikinci musluk kapalı olacak şekilde atıksu numunesi ve H₂O₂ reaktör içerisine alınır ve ozon jeneratörü ile hava pompası çalıştırılarak reaktör başlatılır. Sistemden kaçan ozon miktarının tespit edilmesi için üçüncü musluğun ucu borularla içerisinde 30 g/L'lik potasyum iyodür (KI) çözeltisinin bulunduğu yıkama şişelerine bağlanır. Reaktör sonucunda elde edilen çözeltinin sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃) ile titrasyonu sonucu 0,2 N, 1 mL Na₂S₂O₃'ün 4,8 mg ozona karşılık geldiği baz alınarak sistemden kaçan ozon gazı miktarı ölçülür (APHA, 1992). Bu hesaplamalar sonucunda sistemde kullanılan ozon miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Kullanılan ozon} = \text{Uygulanan ozon} - (\text{Sistemden atılan ozon} + \text{Kalıntı ozon})$$

Atıksuyun içerisindeki kalıntı ozonun miktarının, ozonun su içerisindeki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle ihmal edilmiştir (Beltran vd., 1999). Kullanılan ozonun hesaplanmasındaki asıl amaç, sisteme verilen ozon miktarının sistemdeki organik maddeyi parçalamaya yeterli boyutta olduğunun ispatı içindir.

Ozon jeneratöründe tek dozda (1740 mg/sa O₃) ozon üretilmektedir. 2,2 litre atıksu numesi hacminde 2 farklı H₂O₂ konsantrasyonu (500 ve 1.000 mg/L), tek pH değeri (8,8) ve farklı oksidasyon sürelerinde (15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 dakika) çalışmalar yapılarak optimum H₂O₂ konsantrasyonu ve oksidasyon süresi belirlenecektir. Deneysel çalışmalarda alınan numunelerde pH, KOİ, TOK ve renk analizleri yapılarak giderim verimleri hesaplanmıştır.

3.7. Ölçüm ve Analiz Yöntemleri

Deneysel çalışmalarda toplam ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM), pH, toplam organik karbon (TOK), amonyum azotu (NH₄-N), toplam kjeldahl azotu (TKN), RES (436-525-620), klorür ve ağır metal analizleri yapılmıştır.

KOİ analizleri kapalı reflux-titrimetrik metod (APHA 5220C) metoduna göre yapılmıştır. AKM ve UAKM analizleri ise APHA 2540B metodlarına göre gerçekleştirilmiştir. pH değeri WTW marka (310i) pH metre ile ölçülmüştür. TKN analizleri APHA-4500-NorgB metoduna göre ve NH₄-N ise APHA-4500-NB3C metoduna göre yapılmıştır.

Deneysel çalışmada UV–Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-2401 PC) ile 254, 280, 436, 525 ve 620 nm ışımadaki absorban değerleri ölçülmüştür. UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ dalga boylarındaki absorban miktarının atıksuda bulunan aromatik hidrokarbon içeriği ve çözünmüş organik maddenin bağlantılı olduğu bazı araştırmalarda bildirilmiştir (Edzwald, Becker ve Wattier, 1985; Edzwald, Becker ve Wattier, 1994; Karanfil, Kilduff, Schlautman ve Weber,1994). Spesifik ultraviyole emilimin (SUVA) bu dalga boylarındaki absorban değeri aromatik hidrokarbonlu bileşiklerin niceliksel ölçümünü sağlamaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda 254 ve 280 nm dalga boylarında okunan absorban değerleri ile su içerisinde aromatik içerikli maddelerin varlığı tespit edilirken 436, 525 ve 620 nm’de ölçülen değerlerle suyun renk parametresi tayin edilmiştir. Türkiye’deki yasal mevzuatlarda renk için bir sınırlama yoktur ancak gelişmiş ülkelerde belirlenen limit değerleri mevcuttur. Almanya’da Federal Çevre Bakanlığı’nın 2001 yılında yayınladığı su yönetmeliğinde 436-525-620 nm dalga boylarında sırasıyla 7-5-3 m⁻¹ spektral absorsiyon limitleri getirilmiştir (Eren ve Anış, 2006). İncelenen atıksu numunesi bu limit değerler dikkate alınarak incelenecektir. Spektrofotometrede ölçülen absorban değerlerinin RES (m⁻¹) parametresine dönüştürülmesi için aşağıdaki formül kullanılacaktır.

$$RES = (A/d) \times f \quad (2.30)$$

A: Okunan absorban değeri

d: Küvet kalınlığı (mm)

f: Spektral absorbans değerinin birim faktörü, f=1000

TOK analizi; NKU Merkez Laboratuvarında bulunan TOC-L CPH/CPN marka ve SSM 5000A model TOK cihazı ile ölçülmüştür.

Aktivasyon yöntemi olarak UV-C ışınlama işlemlerinde 254 nm’de 12 W nominal güce sahip (üretici beyanına göre) düşük basınçlı cıva buharlı bir lamba (Hg F15-05, Eurotech model) kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1. Atıksu Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisi atıksu dengeleme havuzundan alınan numunelerin karakterizasyonu için yürütülen deneyler sonucunda, atıksuyun kirlilik yükünün fazla olduğu renkli bir su olduğu görülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Atıksu karakterizasyonu

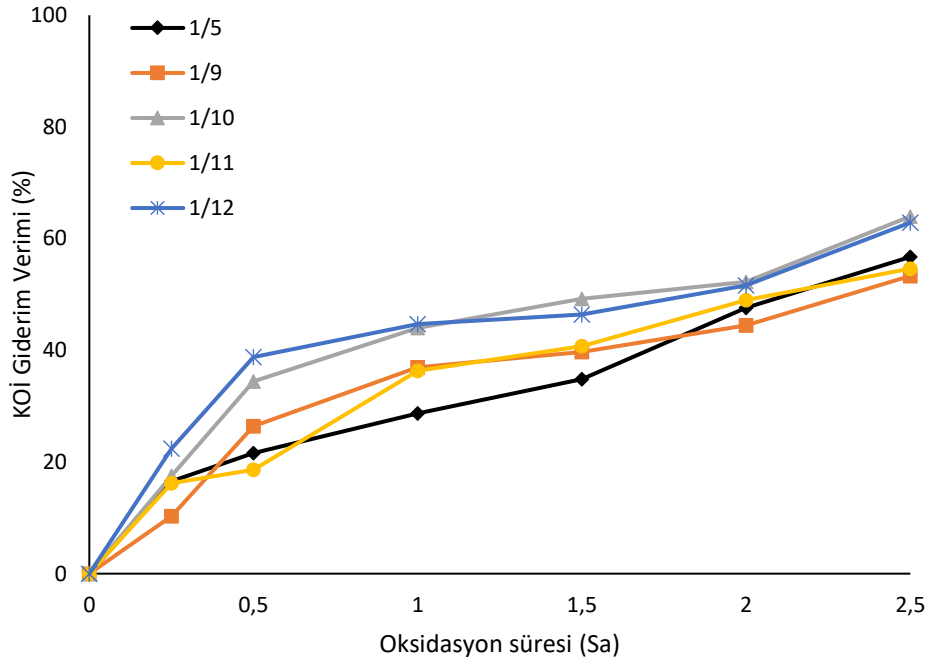
Parametre	Birinci Sonuç (mg/L)	İkinci Sonuç (mg/L)	Üçüncü Sonuç (mg/L)	Ortalama (mg/L)	Standart Sapma (%)
KOİ	1442	1431	-	1437	8
Çözünmüş KOİ	849	853	-	851	3
AKM	347	523	436	435	88
UAKM	328	364	427	373	50
TOK	328,5	328,5	-	328,5	0
TKN	12,32	14	-	13	1
NH ₄ -N	2,52	3,64	-	3	1
Klorür	3249	3274	-	3260	18
Renk (m ⁻¹) 436/525/620	24,7 / 30,1 / 31,9	-	-	24,7 / 30,1 / 31,9	-

4.2. PS/UV Oksidasyonu

4.2.1. PS Konsantrasyonunun Etkisi

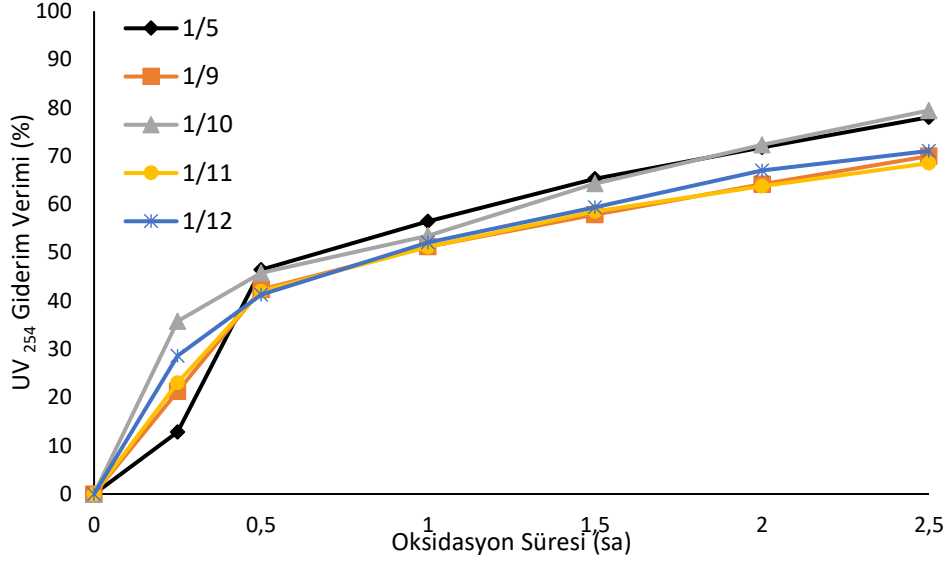
Optimum PS dozunun belirlenmesi için çalışmalar KOİ/PS oranı üzerinden yapılmıştır. pH 7 değerinde 1/5, 1/9, 1/10, 1/11 ve 1/12 KOİ/PS oranlarında 2,5 saat oksidasyon süresi içerisinde zamana bağlı olarak KOİ giderim verimi değişimi Şekil 4.2.1'de verilmiştir. pH 7 de yürütülen bu çalışmalarda 1/5, 1/9, 1/10, 1/11 ve 1/12 oranları denenmiş ve KOİ giderim verimi sırasıyla %57, %53, %64, %55 ve %63 olarak bulunmuştur. Oksidan dozunun 1/10'dan 1/11 ve 1/12 dozlarına yükseltilmesiyle verimin azalmasının nedeni olarak oluşan radikallerin

süpürülmesi gösterilebilir. Aynı etki literatürde yapılmış diğer çalışmalarda da görülmüştür (Ghanbari, Moradi ve Gohari, 2016). KOİ/PS 1/10 oranında ise 0,5 sa oksidasyon sonunda %34 KOİ giderimi elde edilirken, 1 saat sonunda KOİ giderimi %44'e yükselmiştir. Oksidasyon süresi 1,5 sa, 2,0 sa ve 2,5 saat iken ise KOİ giderimi sırasıyla %49, %52 ve %64 olarak elde edilmiştir.

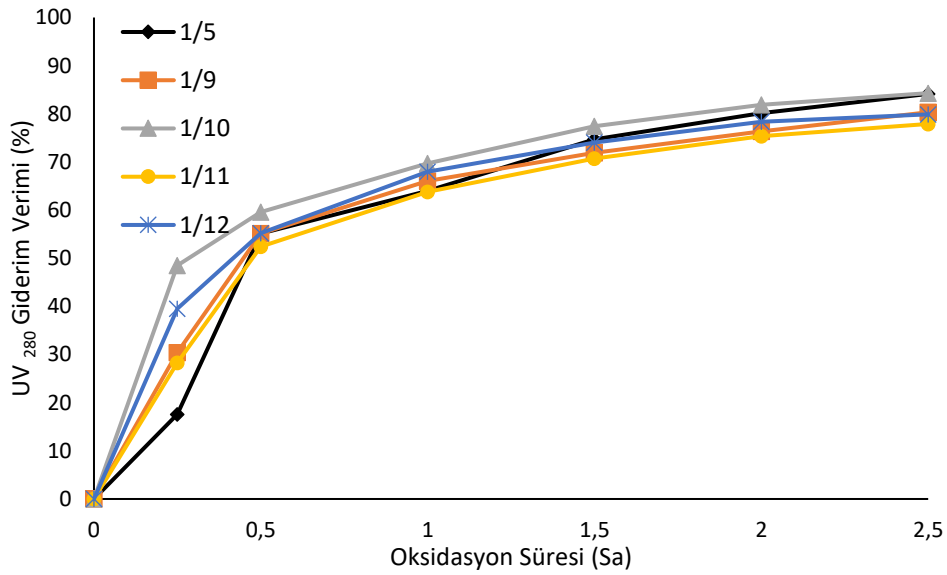


Şekil 4.2.1. Farklı PS konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri

pH 7 değerinde 1/5, 1/9, 1/10, 1/11 ve 1/12 KOİ/PS oranlarında 2,5 saat oksidasyon süresi içerisinde zamana bağlı olarak UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimi değişimi Şekil 4.2.2. ve Şekil 4.2.3.'te de verilmiştir. pH 7 de yürütülen bu çalışmalarda 1/5, 1/9, 1/10, 1/11 ve 1/12 oranları denenmiş ve UV₂₅₄ giderim verimi sırasıyla %78, %80, %80, %68 ve %72 olarak bulunmuştur. UV₂₈₀ giderim verimleri ise sırasıyla %84, %88, %84, %77 ve %78 olarak bulunmuştur. Aromatik bileşiklerin giderimlerinin tespit edilmeye çalışıldığı deneylerde KOİ giderim verimiyle doğru orantılı sonuçlar elde edilmiştir. KOİ/PS 1/10 dozunda 0,5 sa sonunda UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri sırasıyla %46 ve %60 olurken, 1 saat ve 2 saatin sonunda sırasıyla %53 ve %70 ile %72 ve %82 giderim verimi elde edilmiştir.



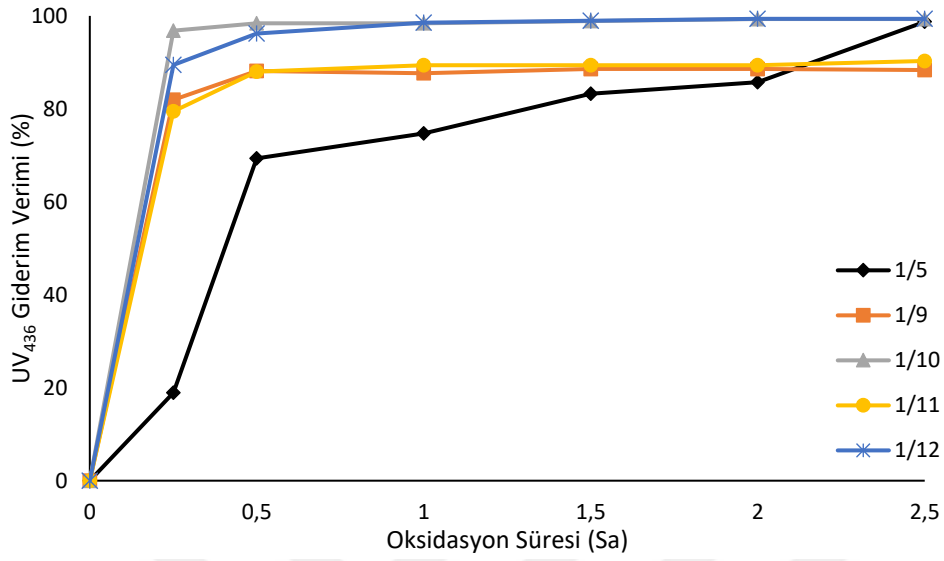
Şekil 4.2.2. Farklı PS konsantrasyonlarında UV₂₅₄ giderim verimleri



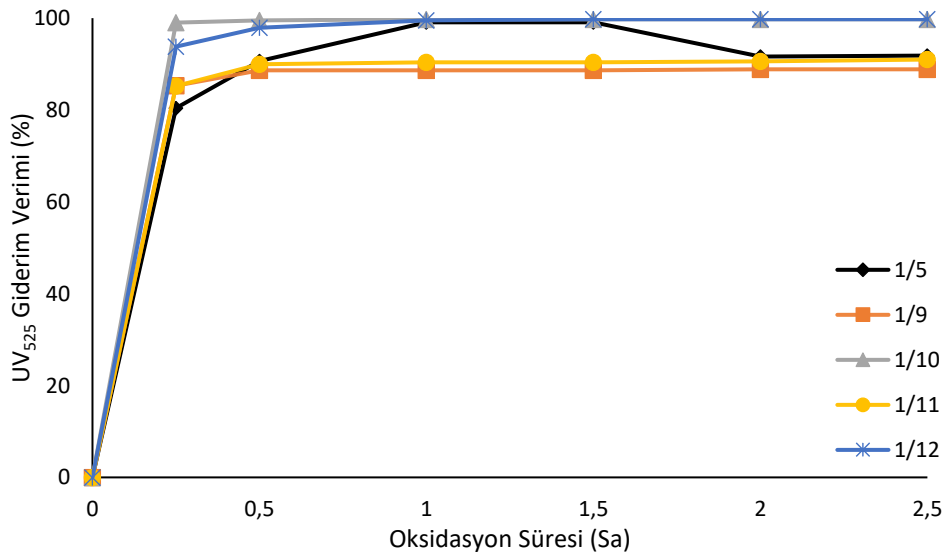
Şekil 4.2.3. Farklı PS konsantrasyonlarında UV₂₈₀ giderim verimleri

pH 7 değerinde 1/5, 1/9, 1/10, 1/11 ve 1/12 KOİ/PS oranlarında 2,5 saat oksidasyon süresi içerisinde zamana bağlı olarak UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ giderim verimi değişimi Şekil 4.2.4., Şekil 4.2.5. ve Şekil 4.2.6.'da de verilmiştir. pH 7 de yürütülen bu çalışmalarda 1/9, 1/10, 1/11 ve 1/12 dozlarında 0,25 sa sonunda UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ giderim verimleri %80'in üzerine çıkmıştır. 1/5 oranında ise UV₄₃₆ giderim verimi 0,5 sa sonunda %69 iken, 1 saat, 2 saat ve 2,5 saat oksidasyon süresi sonunda giderim verimleri sırasıyla %75, %86 ve %99 olarak bulunmuştur. UV₅₂₅ giderimi 0,25 sa sonunda %80 iken 1 sa sonunda %99 verim elde

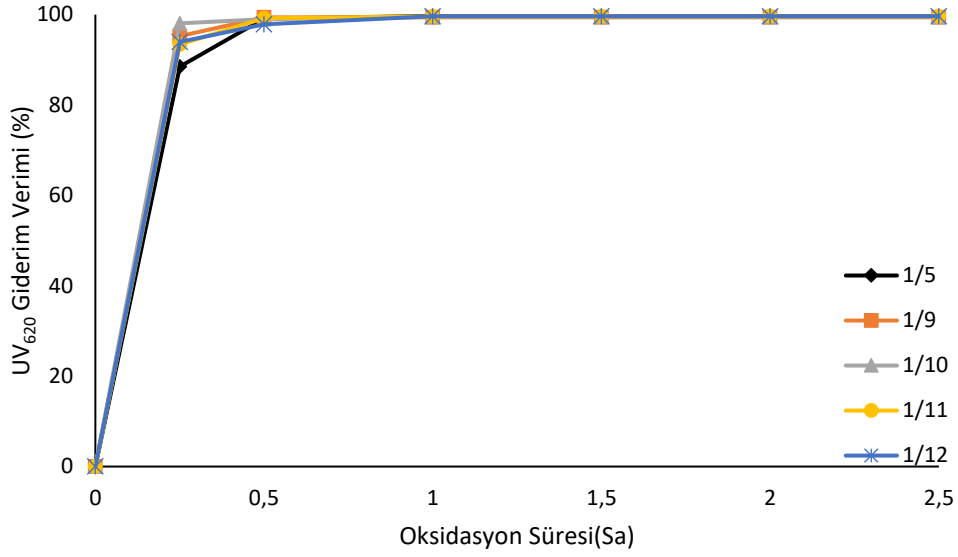
edilmiştir. UV₆₂₀ giderimi ise 0,25 sa sonunda %88 iken 0,5 sa sonunda %99 verim elde edilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda optimum dozun 1/10 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.2.4. Farklı PS konsantrasyonlarında UV₄₃₆ giderim verimleri



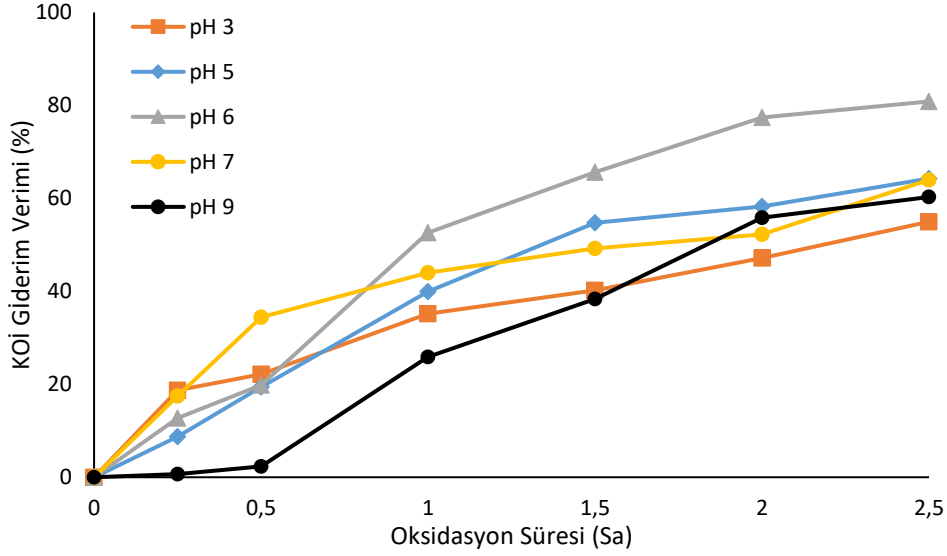
Şekil 4.2.5. Farklı PS konsantrasyonlarında UV₅₂₅ giderim verimleri



Şekil 4.2.6. Farklı PS konsantrasyonlarında UV₆₂₀ giderim verimleri

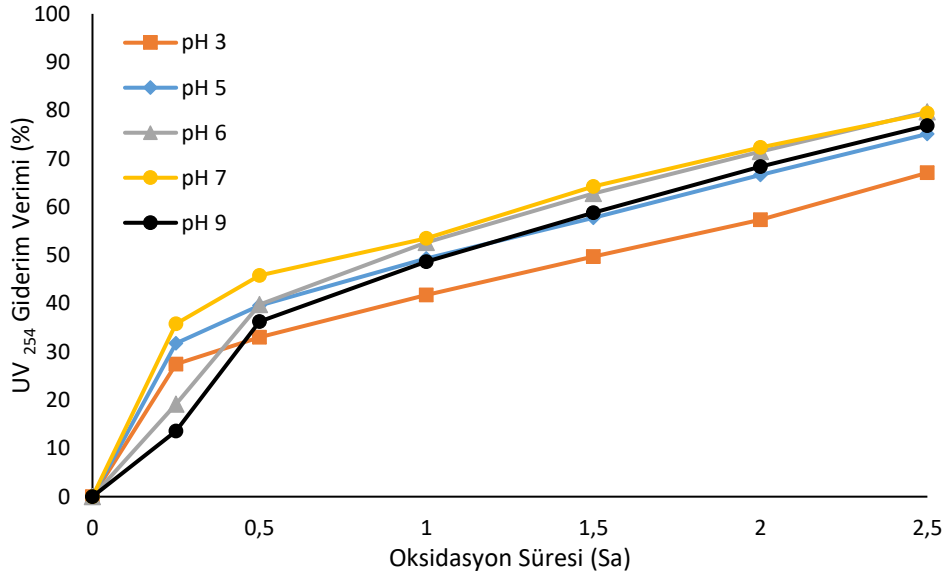
4.2.2. pH'nin Etkisi

Optimum PS dozunun belirlenmesinin ardından 5 farklı pH değerinde deneyler sürdürülmüştür. KOİ/PS 1/10 oranında pH 3, 5, 6, 7 ve 9 olmak üzere 5 farklı pH değerinde 2,5 saat oksidasyon süresi içerisinde zamana bağlı olarak KOİ giderim verimi değişimi Şekil 4.2.7'de verilmiştir. pH 3, 5, 6, 7 ve 9 değerlerinde yapılan deneyler neticesinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %55, %64, %81, %64 ve %60 olarak bulunmuştur. En yüksek KOİ giderimi pH 6 değerinde elde edilmiştir. pH 6 değerinde 1 saat oksidasyon sonunda %53 KOİ giderimi gözlenirken, KOİ giderimi 2 saat sonunda %77'ye ve 2,5 saat sonunda ise %81'e artmıştır.

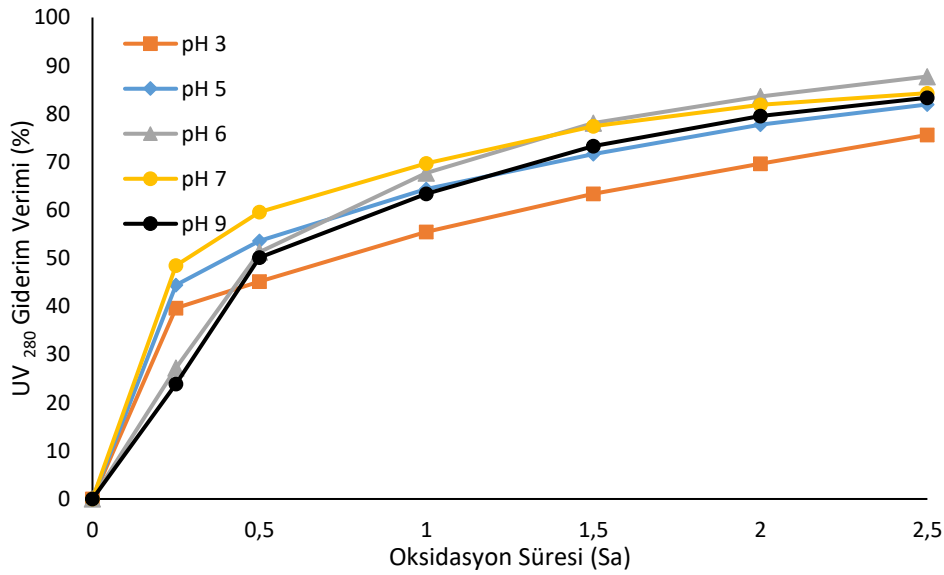


Şekil 4.2.7. Farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimleri

KOİ/PS 1/10 dozunda 3, 5, 6, 7 ve p pH değerlerinde 2,5 saat oksidasyon süresi içerisinde zamana bağlı olarak UV_{254} ve UV_{280} giderim verimi değişimi Şekil 4.2.8. ve Şekil 4.2.9.'da verilmiştir. UV_{254} giderim verimi sırasıyla %67, %75, %80, %80 ve %77 olarak bulunmuştur. UV_{280} giderim verimleri ise sırasıyla %76, %82, %88, %85 ve %83 olarak bulunmuştur. Aromatik bileşiklerin giderimlerinin tespit edilmeye çalışıldığı deneylerde KOİ giderim verimiyle doğru orantılı sonuçlar elde edilmiştir. En yüksek verimin elde edildiği pH 6'da 0,5 sa sonunda UV_{254} ve UV_{280} giderim verimleri sırasıyla %40 ve %51 olurken, 1 saat ve 2 saatin sonunda sırasıyla %53 ve %68 ile %71 ve %84 giderim verimi elde edilmiştir. Gu vd. (2011) yaptıkları çalışmada asidik şartların giderim verimini arttırdığını söylemiştir.

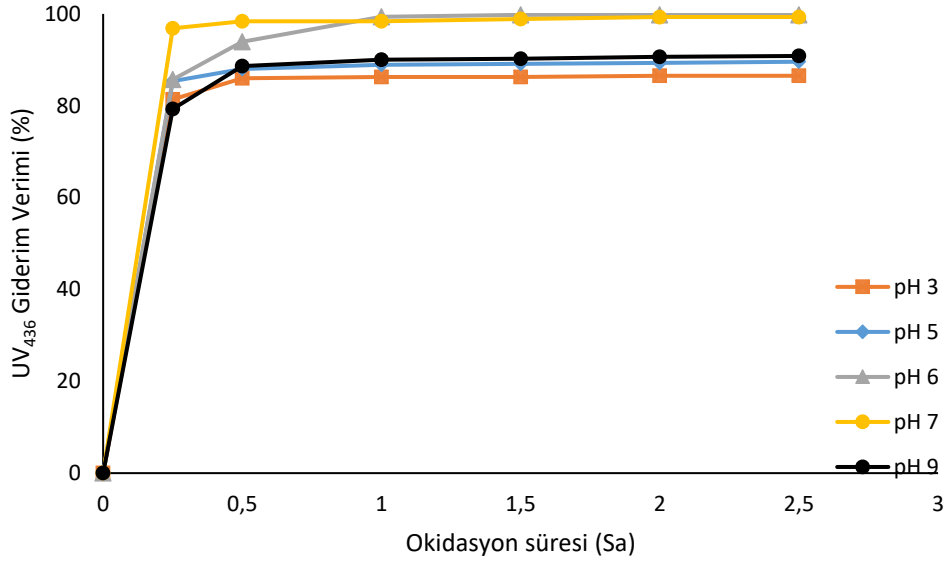


Şekil 4.2.8. Farklı pH değerlerinde UV₂₅₄ giderim verimleri

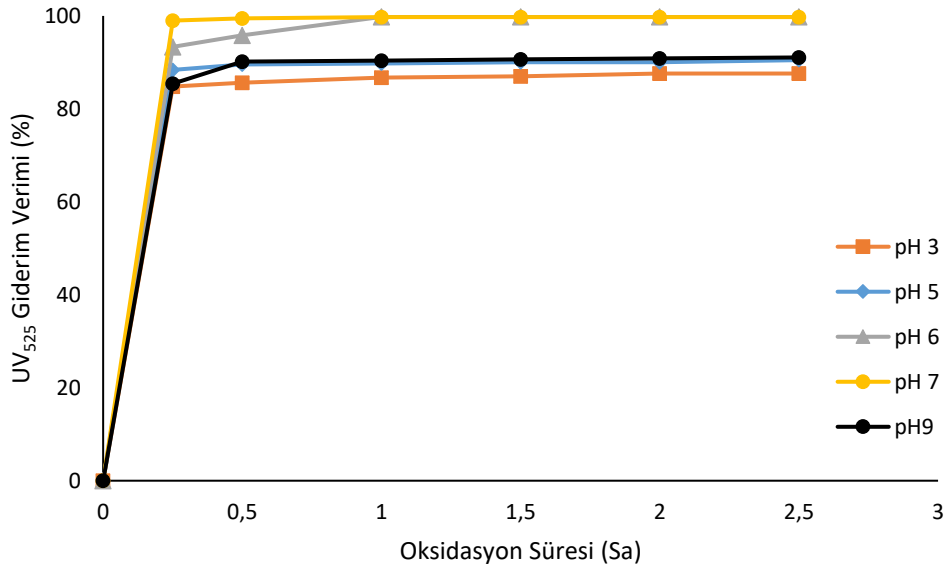


Şekil 4.2.9. Farklı pH değerlerinde UV₂₈₀ giderim verimleri

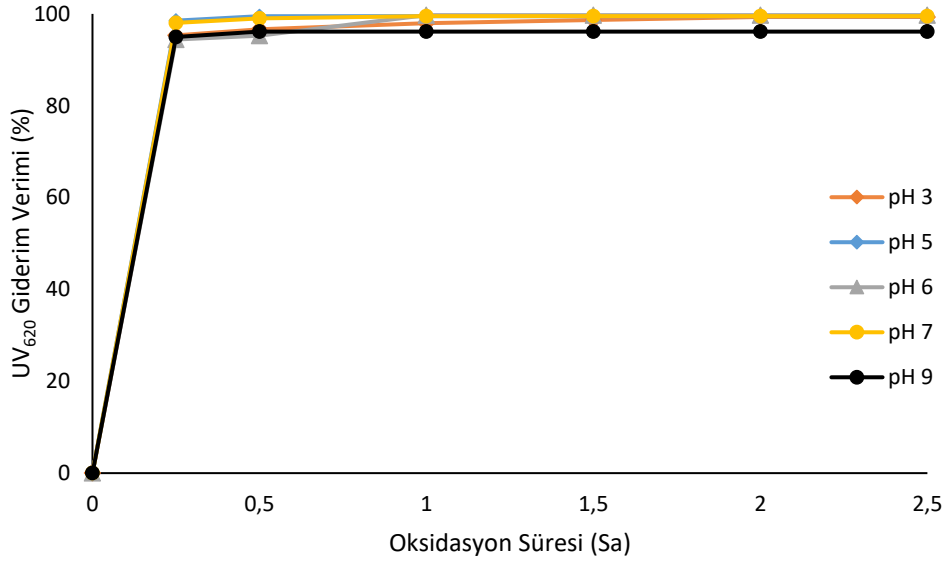
KOİ/PS 1/10 dozunda 3, 5, 6, 7 ve p pH değerlerinde 2,5 saat oksidasyon süresi içerisinde zamana bağlı olarak UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ giderim verimi değişimi Şekil 4.2.10., Şekil 4.2.11. ve Şekil 4.2.12.'de verilmiştir. Tüm pH değerlerinde 0,25 sa sonunda UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ giderim verimleri %80'in üzerine çıkmıştır. En iyi KOİ giderim veriminin elde edildiği 6 pH değerinde ise 0,5 sa sonunda elde edilen verimler UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ için sırasıyla %86, %93 iken 1 saatin sonunda tüm verimler %99'a ulaşmıştır.



Şekil 4.2.10. Farklı pH değerlerinde UV₄₃₆ giderim verimleri



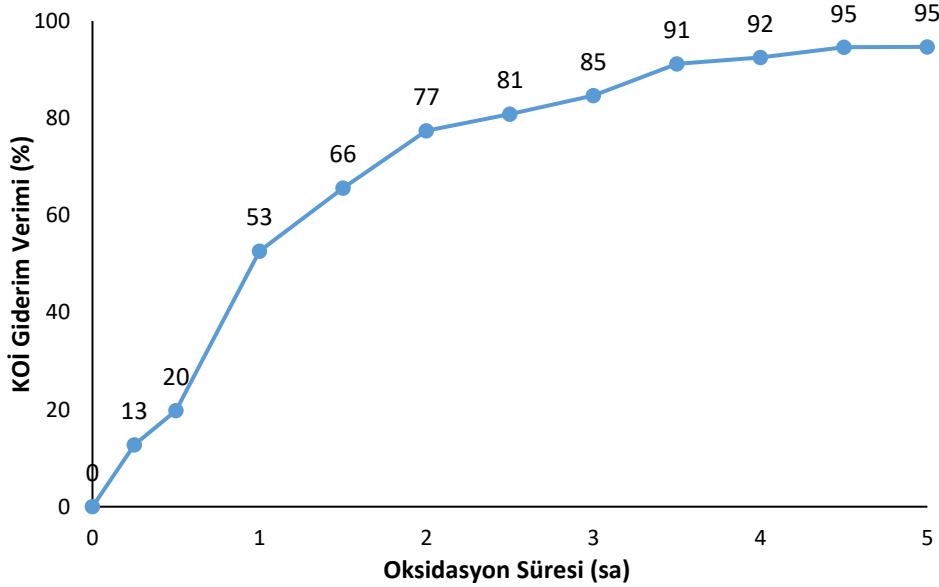
Şekil 4.2.11. Farklı pH değerlerinde UV₅₂₅ giderim verimleri



Şekil 4.2.12. Farklı pH değerlerinde UV₆₂₀ giderim verimleri

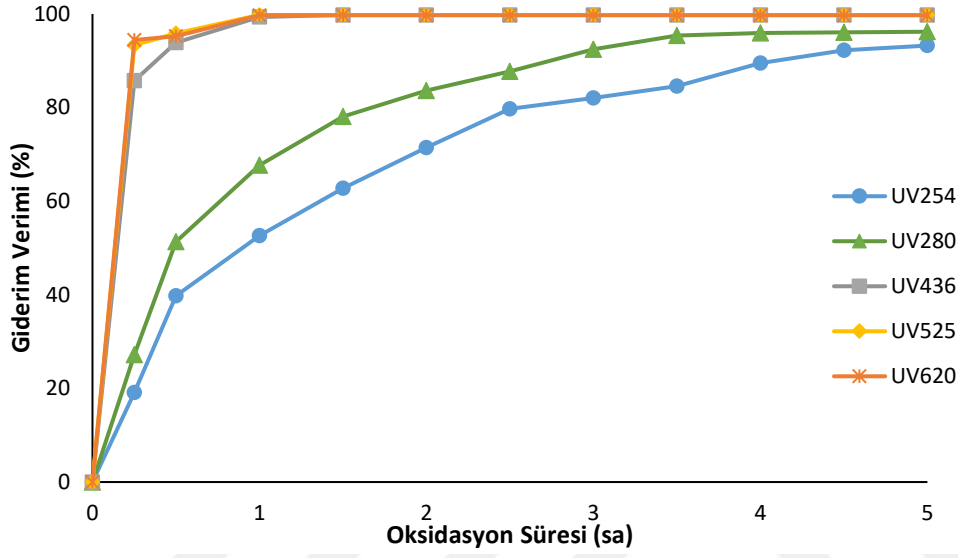
4.2.3. Oksidasyon Süresinin Etkisi

Optimum oksidasyon süresinin belirlenmesi için KOİ/PS= 1/10 oranında ve pH 6 da 5 saatlik deneyler yürütülmüştür. Yapılan çalışmada elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.2.13’de verilmiştir. 2 sa sonunda %77 KOİ giderim verimi ile Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde belirtilen sınır değer (300 mg/L) sağlanmıştır. 4,5 sa sonunda ise %95 ile maksimum KOİ giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.2.13. Optimum şartlarda KOİ giderim verimi

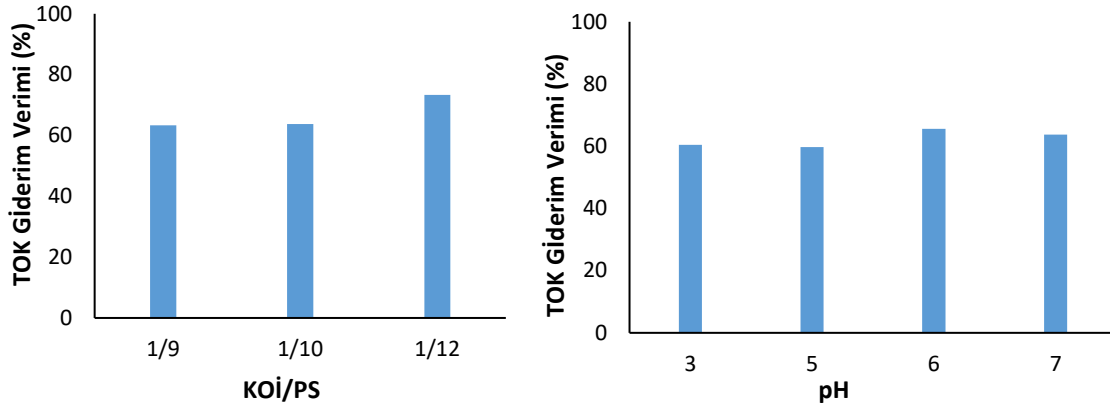
Spektrofotometrede tayin edilen değerler Şekil 4.2.14.'te verilmiştir. UV₂₅₄ ve UV₂₈₀'de 5 saatin sonunda KOİ giderim verimiyle doğru orantılı olarak %93 ve %96 giderim verimi elde edilmiştir. Renk giderimi ise 436 nm, 525 nm ve 620 nm adsorbans değerlerinde ölçülmüş olup, 3 adsorbans değerinde de 1 saat oksidasyon sonunda giderim %99 seviyelerine ulaşmıştır.



Şekil 4.2.14. Optimum şartlarda spektrofotometre sonuçları

4.2.4. TOK ve Renk Analizleri

PS konsantrasyonunun etkisi ve pH'ın etkisi için yapılan deneylerden alınan numune örneklerinin TOK analiz sonuçları Şekil 4.2.15.'de verilmiştir. KOİ/PS 1/9, 1/10 ve 1/12 oranlarında yapılan deneyler neticesinde TOK giderim verimi sırasıyla %63, %64 ve %73 olarak tespit edilmiştir. 1/10 dozunda, 3, 5, 6 ve 7 pH değerlerinde elde edilen sonuçlar ise sırasıyla %60, %60, %66 ve %64'tür. Optimum sürenin tespiti için 150 dk ve 300 dk'daki numune örneklerinin TOK analizleri yapılmış, sırasıyla %66 ve %76 giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.2.15. Farklı PS konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde TOK giderim verimi

Optimum şartlarda yapılan deneylerde 0,25 sa sonunda %94 renk giderimi ile limit değerleri sağlanmıştır. 60 dakika sonunda ise %99 giderim verimi elde edilmiştir.

4.2.5. UV Lambanın ve Oksidanın Etkisi

Fotometrik proseslerde kullanılan oksidanların etkisinin araştırılması için atıksu UV lamba ışmasına maruz bırakılmıştır. 2,5 sa sonunda %17 KOİ giderim verimi elde edilirken UV₅₂₅ giderimi %22 ve UV₆₂₀ giderimi %64 değerinde tespit edilmiştir. Diğer spektrofotometre sonuçlarının verimi eksi değerlerde kalmıştır. Tam mineralizasyon ve renk giderimi gözlenmemiştir. Elde edilen bu veriler doğrultusunda UV lambanın tek başına etkili olmadığı söylenebilir.

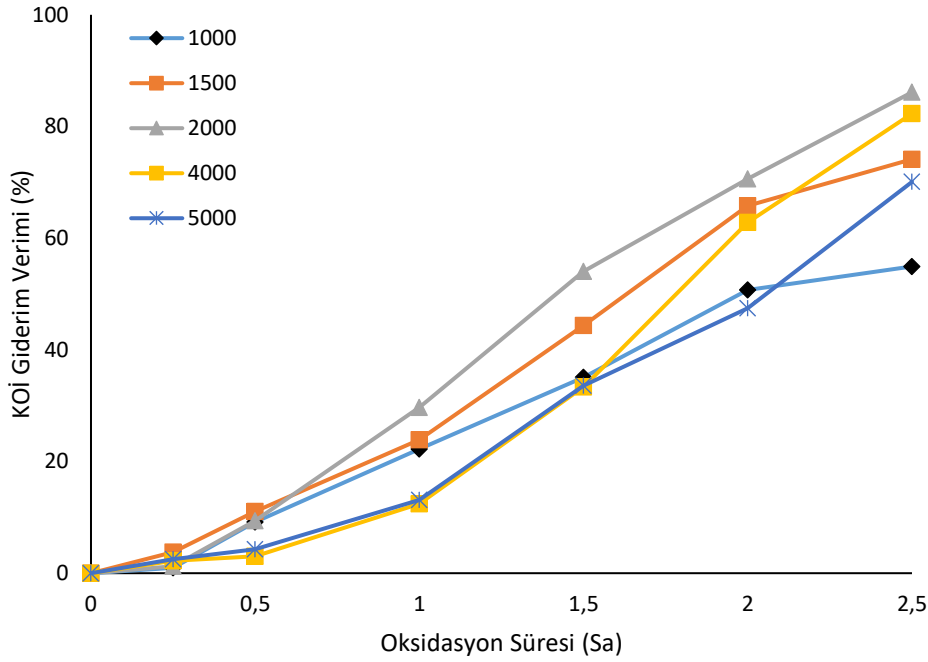
Reaktörde kullanılan UV lambanın tüm reaksiyona olan etkisinin araştırılması için belirlenen optimum şartlarda sadece PS ile 1,5 sa oksidasyon gerçekleştirilmiştir. UV lamba olmadan sadece PS ile KOİ giderim verimi %1 olarak bulunmuş ve renk giderimi gözlenmemiştir. Bu doğrultuda PS'in tek başına organik madde gideriminde etkili olmadığı, sülfat radikali bazlı oksidasyon yöntemlerinde $\text{SO}_4^{\bullet-}$ elde edilmesi için UV lambanın etkili bir yöntem olduğu söylenebilir.

4.3. H₂O₂/UV Oksidasyonu

4.3.1. H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

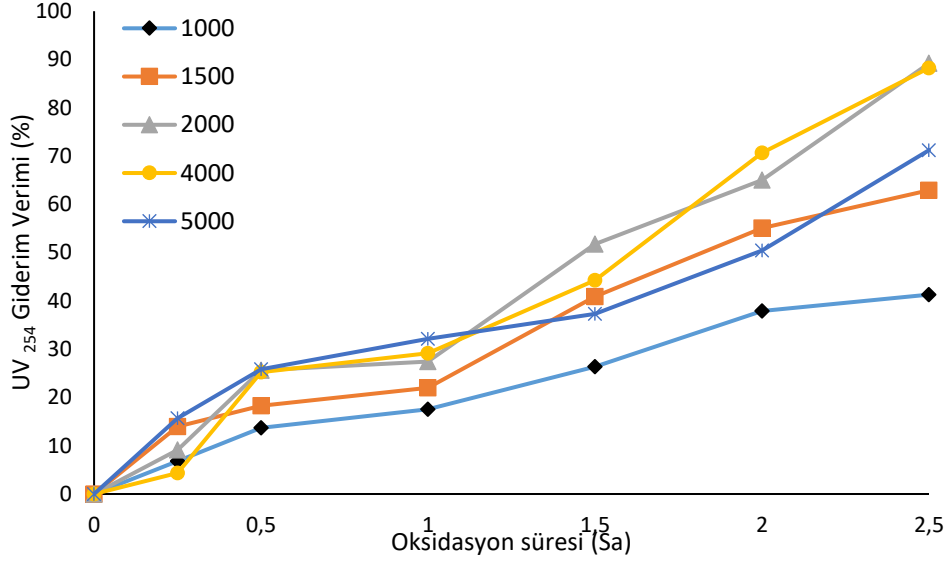
Optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesi için pH 7'de, 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L, 4000 mg/L ve 5000 mg/L H₂O₂ dozu denenmiş ve 2,5 sa sonunda KOİ giderim verimleri

sırasıyla %55, %74, %86, %82 ve %70 olarak bulunmuştur (Şekil 4.3.1). Oksidan dozunun artması önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi verimin düşmesine sebep olmuştur. En yüksek verimin elde edildiği 2000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda 0,5 saat oksidasyon sonunda %9 KOİ giderimi elde edilirken, 1 saat oksidasyon sonunda KOİ giderimi %30'a artmıştır. 1,5 saat, 2 saat ve 2,5 saat oksidasyon sonunda ise KOİ giderimi sırasıyla %54, %71 ve %86 olarak elde edilmiştir.

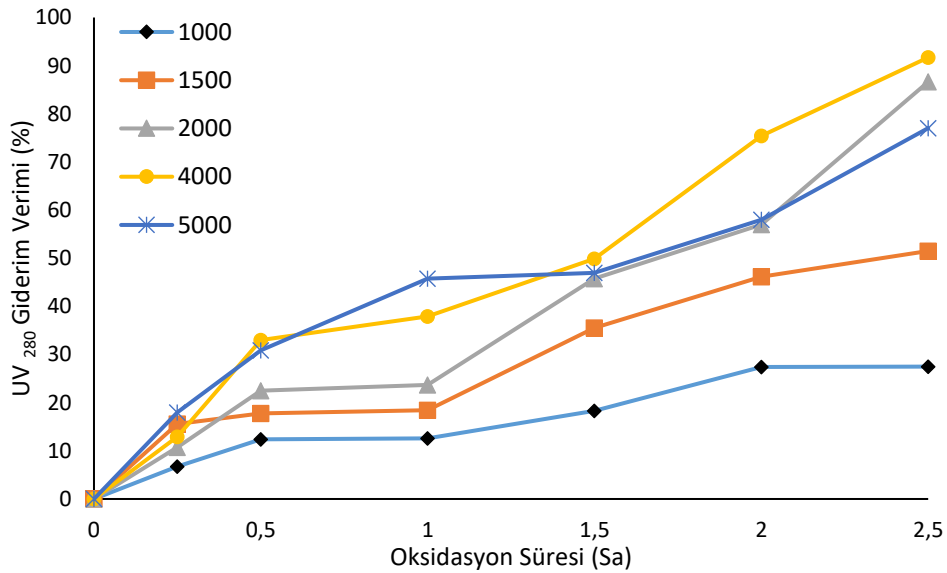


Şekil 4.3.1. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri

UV₂₅₄ giderimi ise 2,5 saat oksidasyon sonunda, 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L, 4000 mg/L ve 5000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında sırasıyla %41, %63, %89, %88 ve %71 olarak bulunmuştur. H₂O₂ konsantrasyonu 2000 mg/L'ye kadar artırıldığında UV₂₅₄ giderimi de artmış ancak 2000 mg/L üzerindeki H₂O₂ dozlarında UV₂₅₄ gideriminde de azalma gözlenmiştir. UV₂₈₀ giderimi de 2,5 saat oksidasyon sonunda, 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L, 4000 mg/L ve 5000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında sırasıyla %28, %52, %87, %92 ve %77 olarak elde edilmiştir.



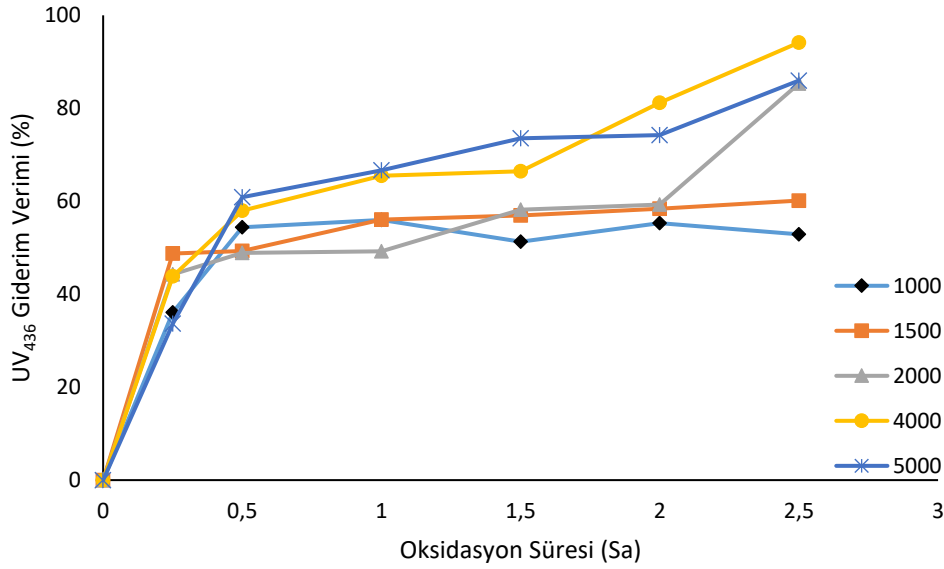
Şekil 4.3.2. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₂₅₄ giderim verimleri



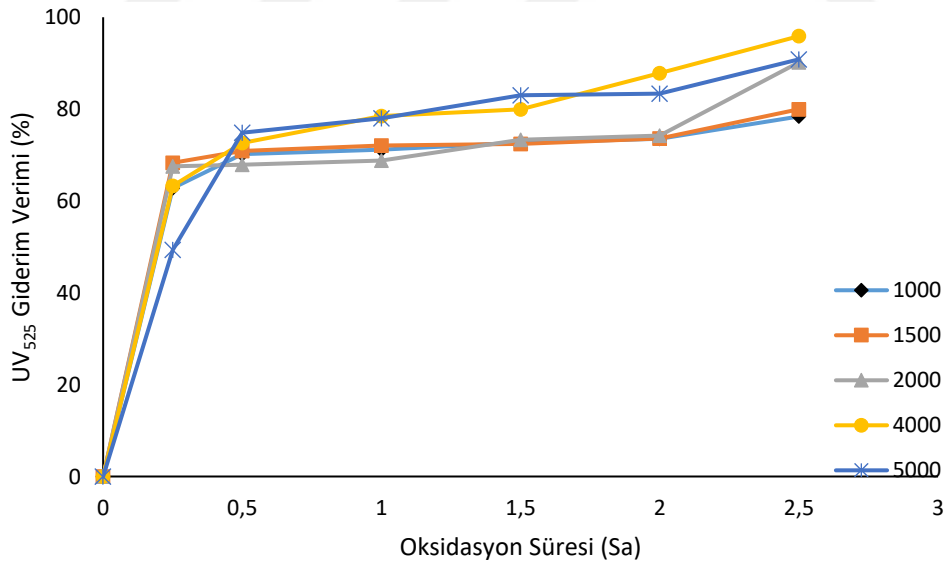
Şekil 4.3.3. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₂₈₀ giderim verimleri

pH 7 değerinde 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L, 4000 mg/L ve 5000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında 2,5 saat oksidasyon süresi içerisinde zamana bağlı olarak UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ giderim verimi değişimi Şekil 4.3.4., Şekil 4.3.5. ve Şekil 4.3.6.'da de verilmiştir. pH 7 de yürütülen bu çalışmalarda UV₄₃₆ giderim verimi 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L, 4000 mg/L ve 5000 mg/L için sırasıyla %53, %60, %85, %94 ve %86 olmuştur. UV₅₂₅ giderim verimi sırasıyla %78, %80, %90, %96 ve %90 olmuştur. UV₆₂₀ giderim verimleri ise sırasıyla %80, %88, %92, %96 ve %93 olarak tespit edilmiştir. KOİ giderimlerine paralel olarak UV₂₅₄, UV₂₈₀,

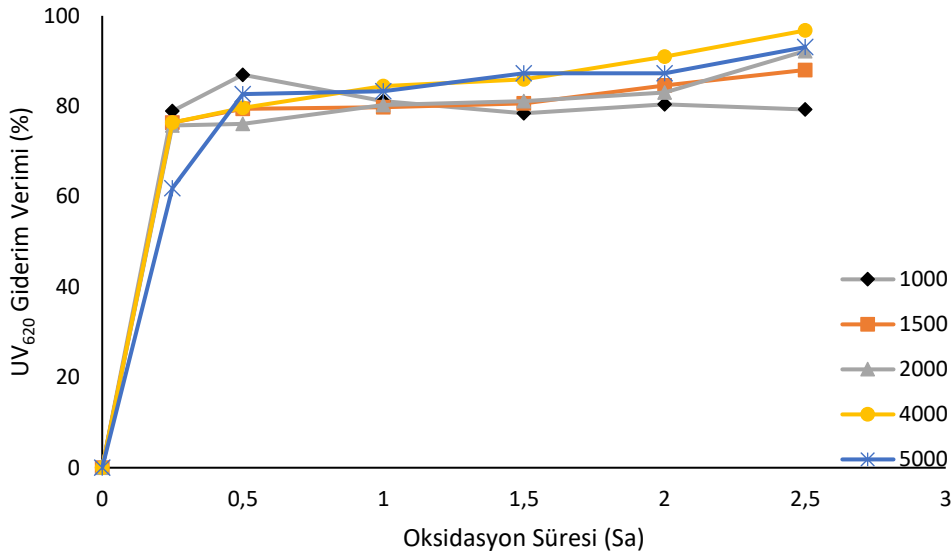
UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ giderimi de 2000 mg/L H₂O₂ konsntrasyonuna kadar artmaktadır. 4000 mg/L H₂O₂ konsntrasyonunda UV₂₅₄ haricindeki tüm giderimler artmış olmasına rağmen KOİ ve UV₂₅₄ gideriminde azalma gözlenmiştir. Oksidan dozunun artması sonucunda karşılaşılabilecek ekonomik etkiler nedeniyle optimum H₂O₂ konsntrasyonu 2000 mg/L olarak seçilmiştir.



Şekil 4.3.4. Farklı H₂O₂ konsntrasyonlarında UV₄₃₆ giderim verimleri



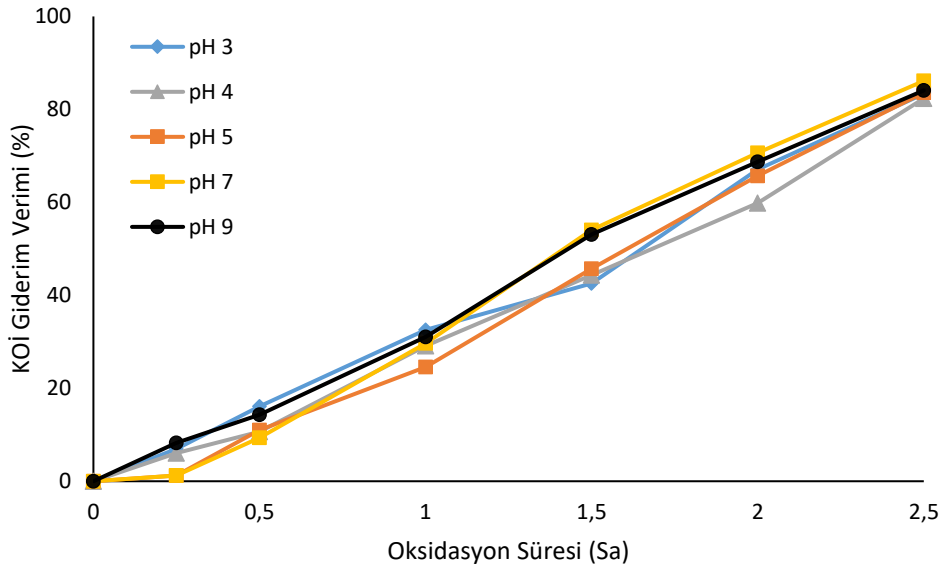
Şekil 4.3.5. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₅₂₅ giderim verimleri



Şekil 4.3.6. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₆₂₀ giderim verimleri

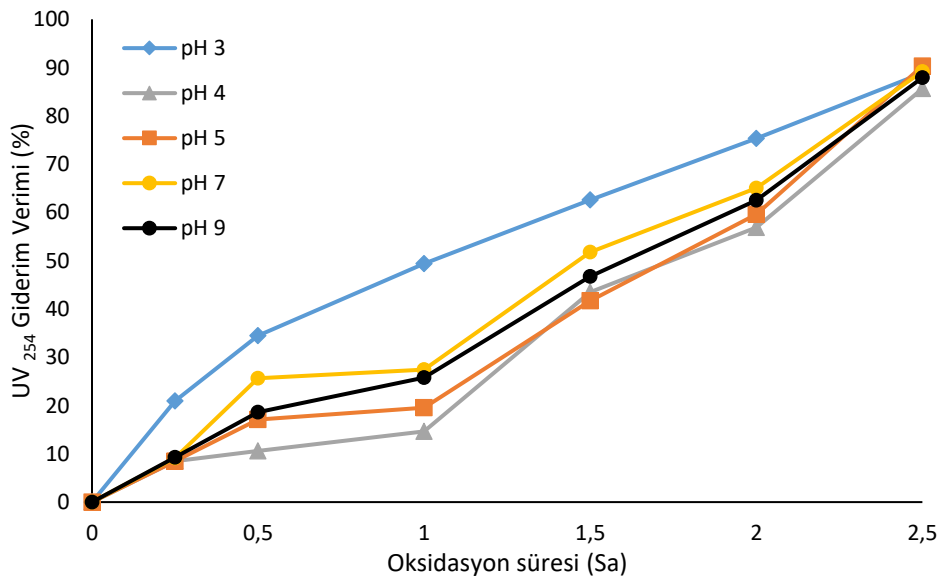
4.3.2. pH'ın Etkisi

Optimum pH'ın belirlenmesi için 2000 mg/lt H₂O₂ dozunda, pH 3, 4, 5, 7 ve 9'da deneyler yürütülmüştür ve KOİ giderim verimleri Şekil 4.3.7'de verilmiştir. 2,5 sa sonunda KOİ giderim verimleri sırasıyla %83, %82, %84, %84 ve %84 olarak bulunmuştur. En yüksek verimin elde edildiği 7 pH değerinde, 2000 mg/L oksidan sozunda, 0,5 saat oksidasyon sonunda %9 KOİ giderimi elde edilirken, 1 saat oksidasyon sonunda KOİ giderimi %30'a artmıştır. 1,5 saat, 2 saat ve 2,5 saat oksidasyon sonunda ise KOİ giderimi sırasıyla %54, %71 ve %86 olarak elde edilmiştir.

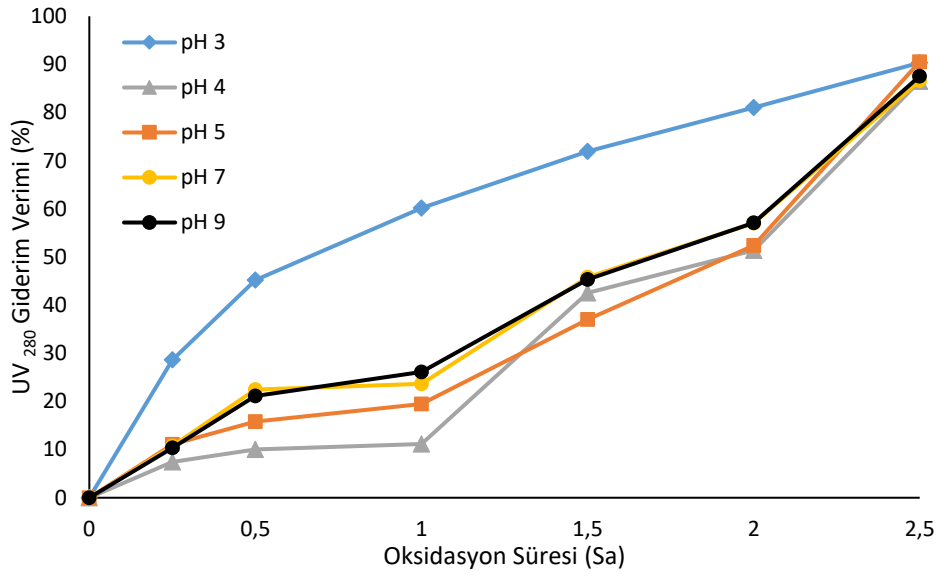


Şekil 4.3.7. Farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimleri

UV₂₅₄ giderimi değişimi Şekil 4.3.8.'de ve UV₂₈₀ giderimi değişimi Şekil 4.3.9.'da verilmiştir. 2,5 saat oksidasyon sonunda UV₂₅₄ giderimleri 3, 4, 5, 7 ve 9 pH değerlerinde sırasıyla %89, %86, %90, %90 ve %88 olmuştur. UV₂₈₀ giderimleri ise sırasıyla %90, %86, %91, %87 ve %87 olarak tespit edilmiştir. pH 3 değerinde spektrofotometre sonuçlarına bakıldığında ara numunelerde verimin daha iyi olduğu ancak 150 dakika sonunda benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür. Oluşan atıksuyun pH'ının 3'e indirmek ayrıca bir maliyet olacağından ve 150 dk sonunda benzer sonuçlar elde edildiğinden pH 7 optimum olarak kabul edilmiştir. Pek çok araştırmacı tarafından da nötr pH optimum olarak bildirilmiştir (Gültekin ve İnce, 2004; İnce ve Gönenç, 1997; Namboodri ve Walsh, 1996).

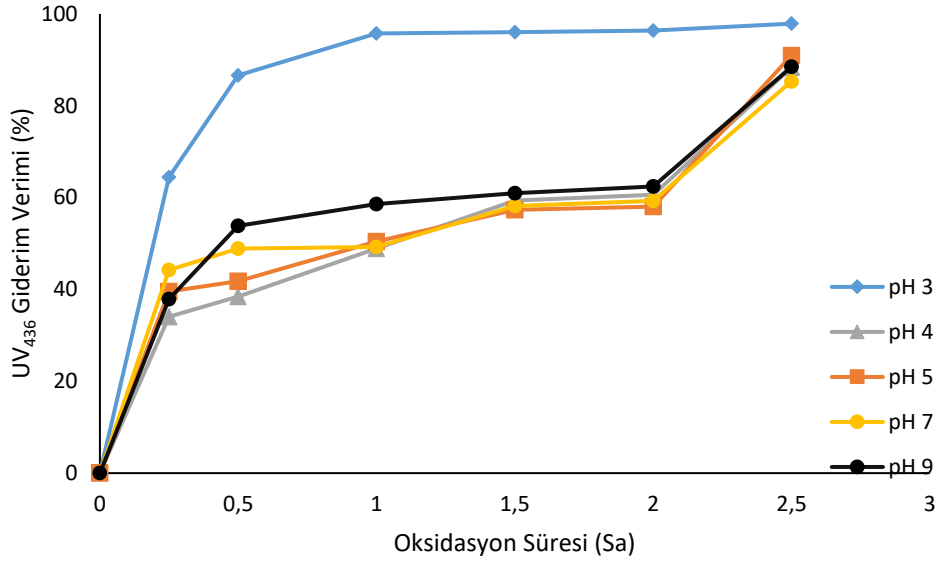


Şekil 4.3.8. Farklı pH değerlerinde UV₂₅₄ giderim verimleri

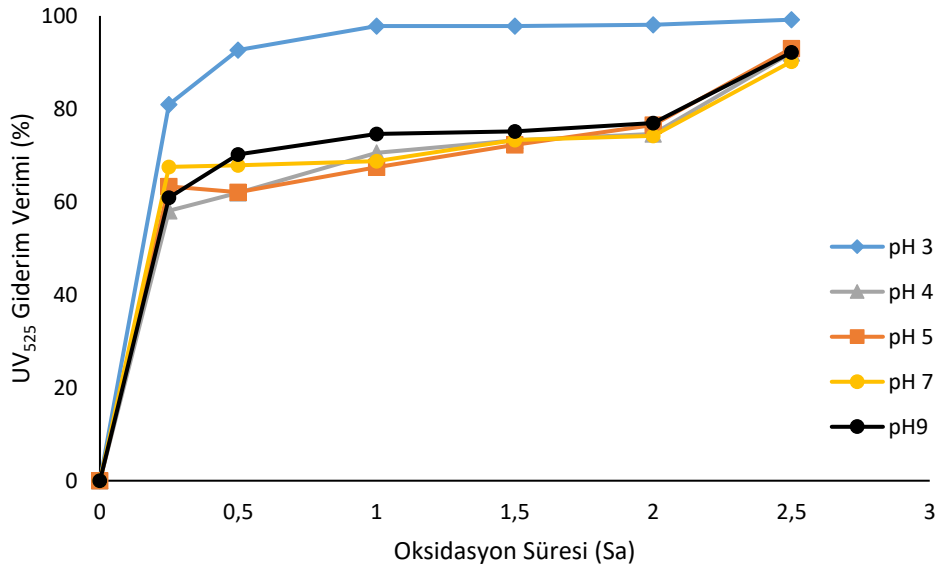


Şekil 4.3.9. Farklı pH değerlerinde UV₂₈₀ giderim verimleri

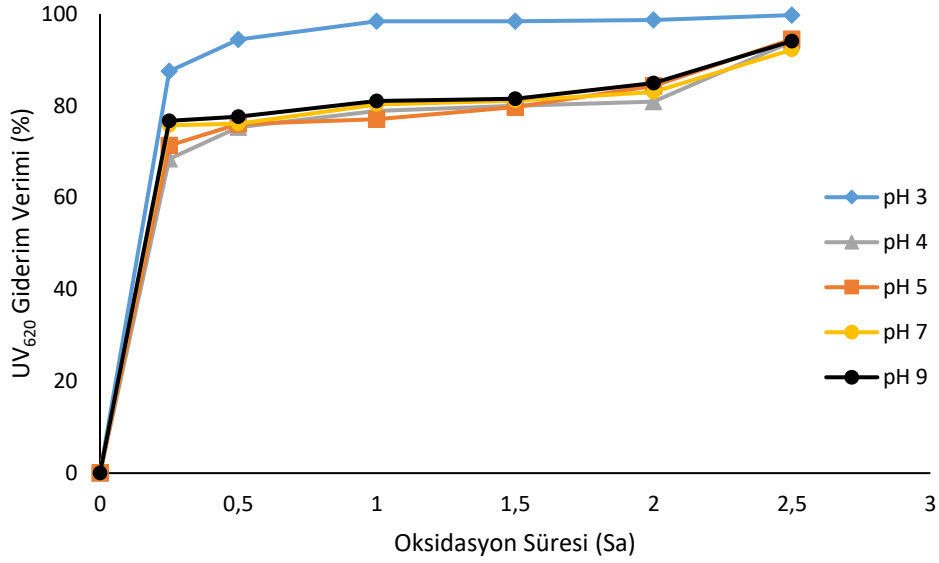
2000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda, 3, 4, 5, 7 ve 9 pH değerlerinde, 2,5 saat oksidasyon süresi içerisinde zamana bağlı olarak UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ giderim verimi değişimi Şekil 4.3.10., Şekil 4.3.11. ve Şekil 4.3.12.'da da verilmiştir. Yürütülen çalışmalarda UV₄₃₆ giderim verimi 3, 4, 5, 7 ve 9 pH değerleri için sırasıyla %98, %88, %91, %86 ve %88 olmuştur. UV₅₂₅ giderim verimi sırasıyla %99, %92, %94, %90 ve %92 olmuştur. UV₆₂₀ giderim verimi ise sırasıyla %99, %94, %94, %92 ve %94 olarak tespit edilmiştir. pH denemelerinde giderim verimleri arasında çok farklı sonuçlar gözlenmemiştir. pH'ın düşürülmesi için kullanılacak kimyasalın ekonomik etkisi nedeniyle nötr pH değeri optimum olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3.10. Farklı pH değerlerinde UV₄₃₆ giderim verimleri



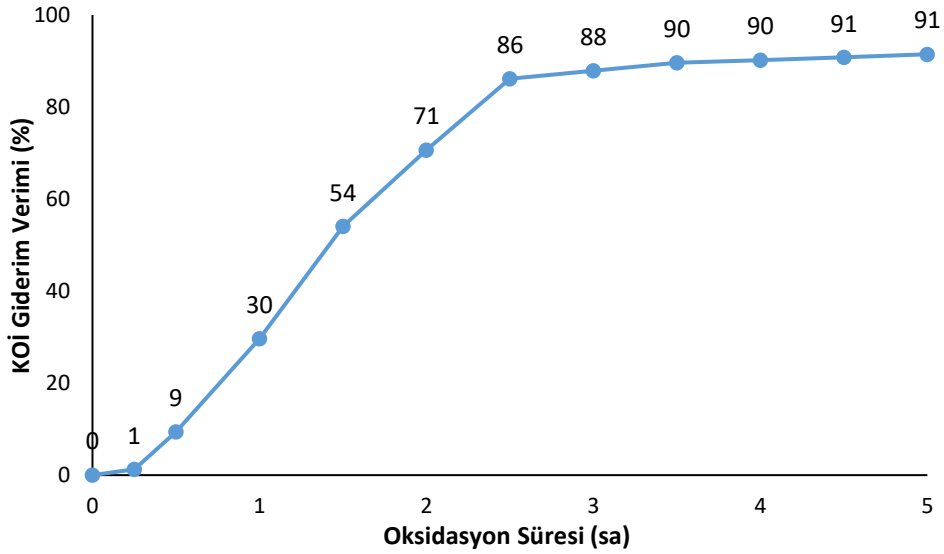
Şekil 4.3.11. Farklı pH değerlerinde UV₅₂₅ giderim verimleri



Şekil 4.3.12. Farklı pH değerlerinde UV₆₂₀ giderim verimleri

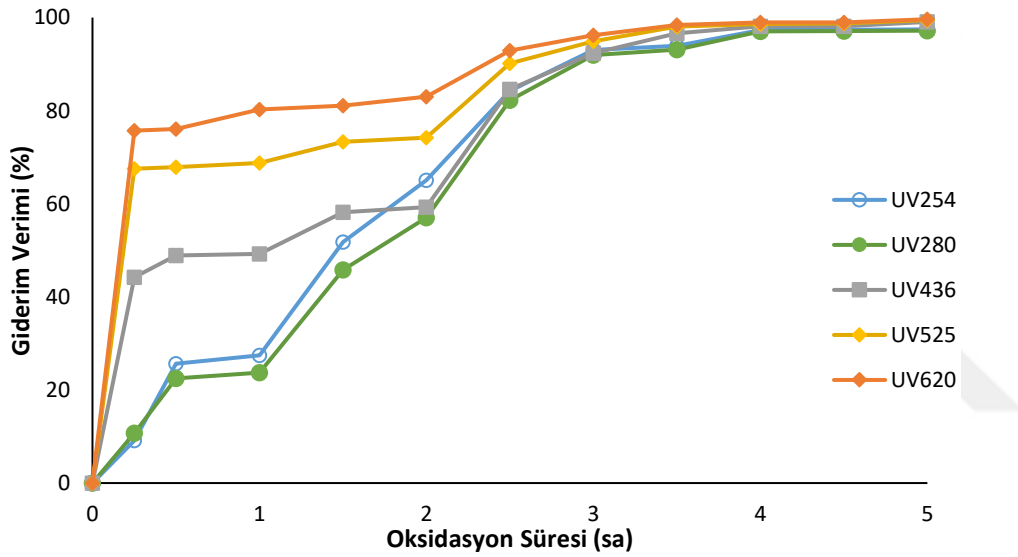
4.3.3. Oksidasyon Süresinin Etkisi

Optimum sürenin belirlenmesi için pH 7, 2000 mg/L H₂O₂ şartlarında 5 sa reaksiyon süresinde deney sürdürülmüştür. Zaman bağlı olarak KOİ giderim verimi değişimi Şekil 4.3.13'te verilmiştir. 2,5 sa sonunda %86 verim ile Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirtilen sınır değer (300 mg/L) sağlanmıştır. 4,5 sa sonunda ise %91 ile maksimum verim elde edilmiştir.



Şekil 4.3.13. Optimum şartlarda KOİ giderim verimi

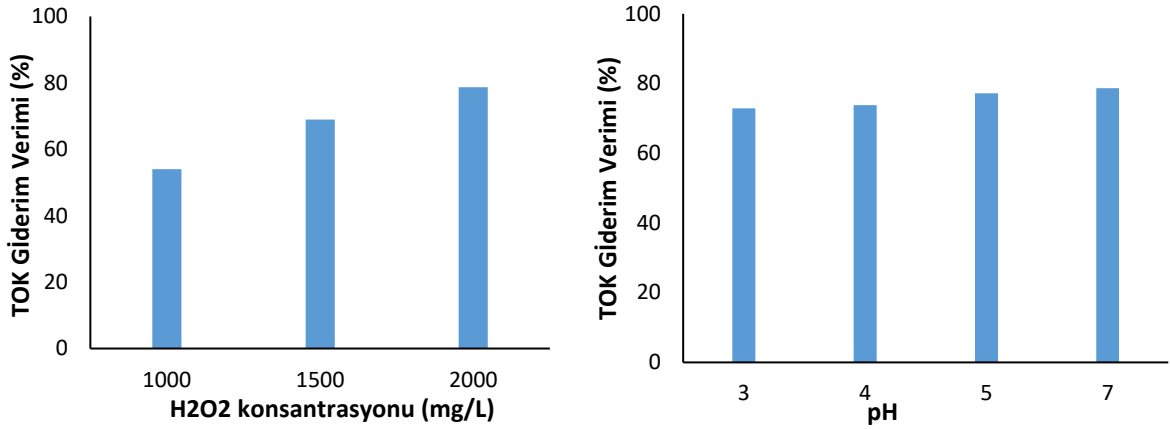
Spektrofotometrede elde edilen veriler Şekil 4.3.14'te verilmiştir. UV₂₅₄ ve UV₂₈₀ giderim verimleri ile atıksuda bulunan aromatik bileşiklerin %97 oranında giderildiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar KOİ giderim verimi ile doğru orantılıdır. 436 nm, 525 nm ve 620 nm'deki renk giderimi ise 2,5 saat sonunda sırasıyla %85, %90 ve %93 olarak elde edilmiştir. Tüm dalga boylarında renk giderimi 4 saat oksidasyon sonunda %98'in üzerine ve 5 saat oksidasyon sonunda da %99'un üzerine çıkmıştır.



Şekil 4.3.14. Optimum şartlarda spektrofotometre sonuçları

4.3.4. TOK ve Renk Analizleri

H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi ve pH'ın etkisi için yapılan deneylerden alınan numune örneklerinin TOK analiz sonuçları Şekil 4.3.15.'te verilmiştir. 1000 mg/L, 1500 mg/L ve 2000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında TOK giderim verimi sırasıyla %54, %69 ve %79'dur. 2000 mg/L H₂O₂ dozunda, pH 3, 4, 5 ve 7 değerlerinde ise verim sırasıyla %73, %74, %77 ve %79 olarak görülmüştür. Optimum sürenin belirlenmesi için yapılan deneylerden 2.5sa ve 5 sa. sonunda alınan numunelerin TOK analiz sonuçlarında ise sırasıyla %79 ve %74 verim elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.3.15. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde TOK giderim verimi

Optimum şartlarda yapılan deneylerde renk giderimi ise 5 saatin sonunda %99 olarak tespit edilmiştir ve 3 saatin sonunda limit değerlerin sağlandığı görülmüştür.

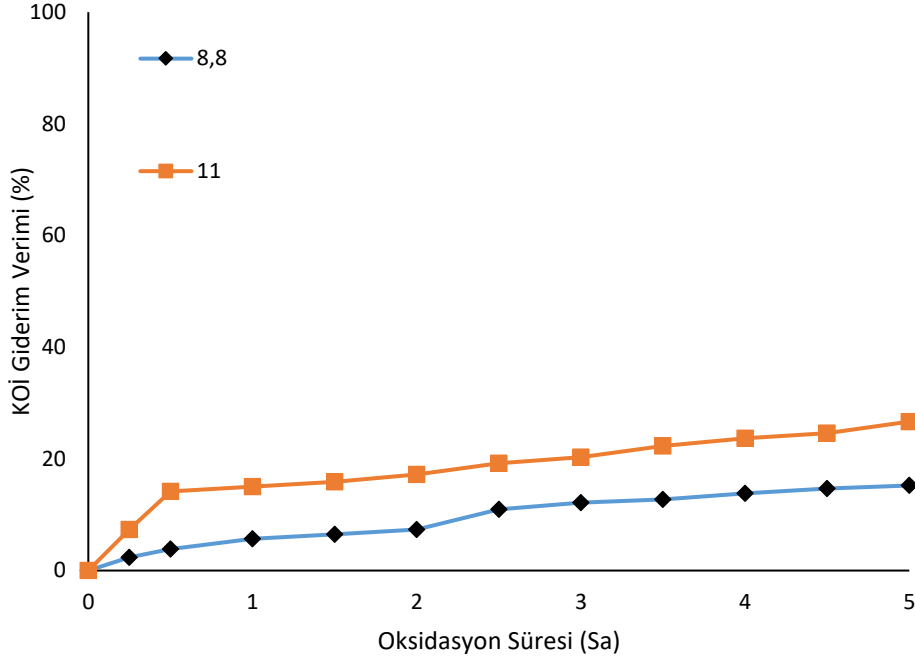
4.3.5. UV Lambanın Etkisi

Reaktörde kullanılan UV lambanın tüm reaksiyona olan etkisinin araştırılması için belirlenen optimum şartlarda sadece H₂O₂ ile oksidasyon gerçekleştirilmiştir. KOİ giderim verimi %3 olarak bulunmuş ve renk giderimi gözlenmemiştir. Bu doğrultuda H₂O₂'nin tek başına organik madde gideriminde etkili olmadığı, ileri oksidasyon yöntemlerinde hidroksil radikalinin elde edilmesi için UV lambanın etkili bir yöntem olduğu söylenebilir.

4.4. O₃ Oksidasyonu

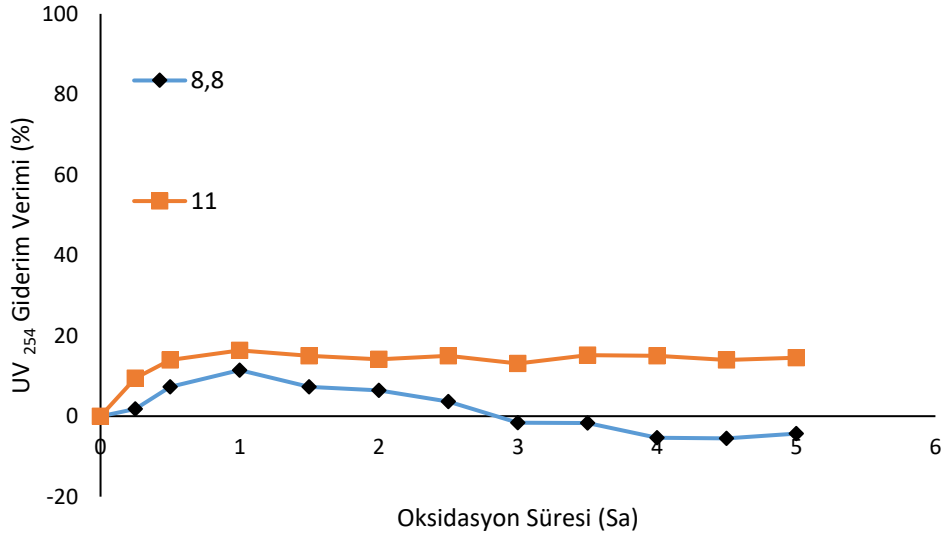
4.4.1. pH'nin Etkisi

Yürütülen deneylerde tek doz O₃ kullanılmıştır (1740 mg/sa O₃). Atıksuyun KOİ miktarı göz önüne alındığından deneylerin 5 sa süresince yürütülmesine karar verilmiştir. pH 8,8 ve pH 11 değerlerinde zamana bağlı olarak KOİ giderim verimi değişimi Şekil 4.4.1.'de verilmiştir. pH 8.8 ve 11'de yürütülen deneyler neticesinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %15 ve %27 olarak tespit edilmiştir.

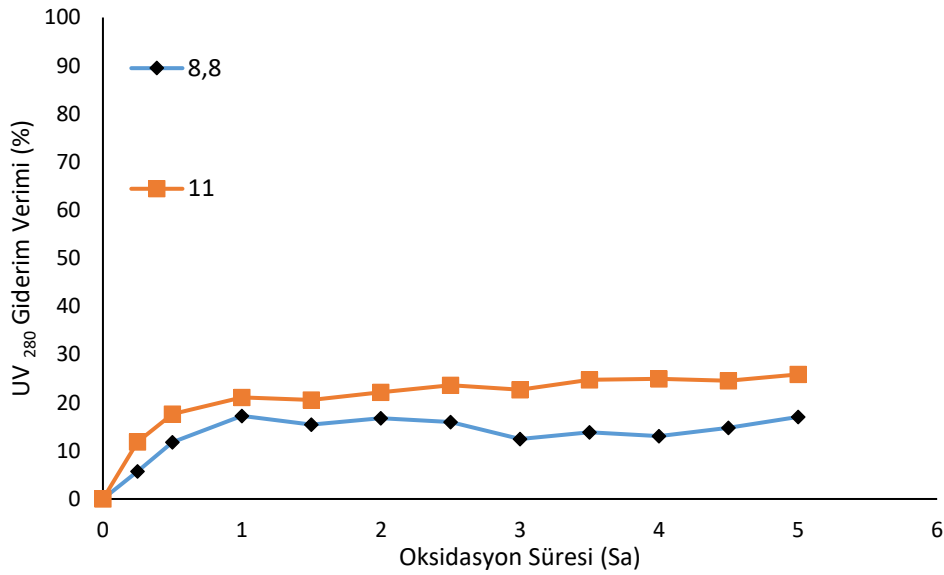


Şekil 4.4.1. Farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimleri

UV₂₅₄ giderim verimi değişimi Şekil 4.4.2. ve UV₂₈₀ giderim verimi değişimi Şekil 4.4.3.'te verilmiştir. pH 8,8 ve 11 değerlerinde UV₂₅₄ için 5 sa sonunda elde edilen verimler sırasıyla %-4 ve %15 olurken, UV₂₈₀ için elde edilen verimler ise sırasıyla %17 ve %16 olarak tespit edilmiştir. Düşük pH değerinde UV₂₅₄ gideriminin düşmesi ve eksi değerlere ulaşması Alaton ve Balcıoğlu (2002)'nin da bildirdiği gibi oksidasyon sonucunda oluşan yan ürünlerin aromatik içerikli olmasından kaynaklanmaktadır. Mokrini, Ousse ve Esplugas (1997), yaptıkları çalışmada yüksek pH değerinde ozon oksidasyonunun verimliliği arttırdığını söylemişlerdir. pH 11'de yürütülen deneyler neticesinde elde edilen verimin daha yüksek olması literatürde yer alan çalışmalarla benzerlik göstermektedir.

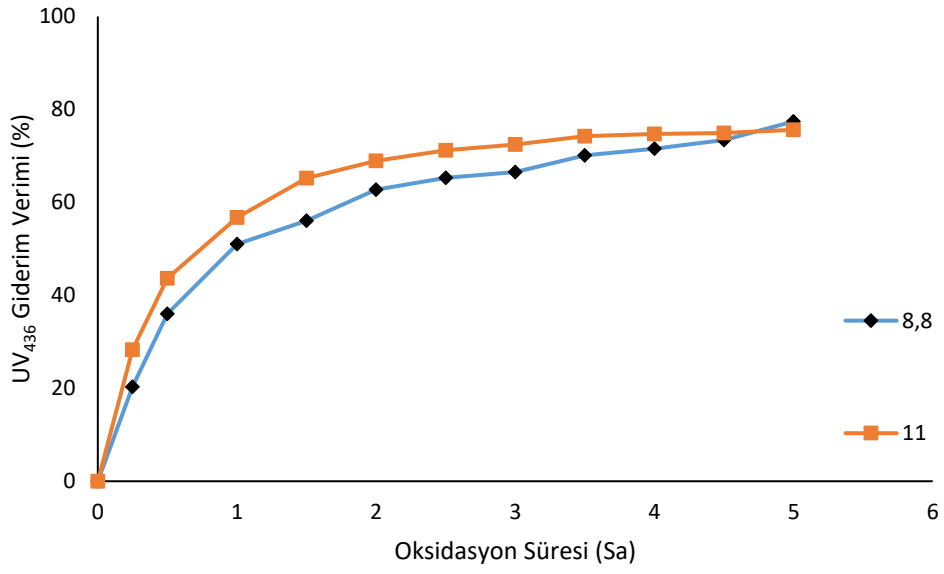


Şekil 4.4.2. Farklı pH değerlerinde UV₂₅₄ giderim verimleri

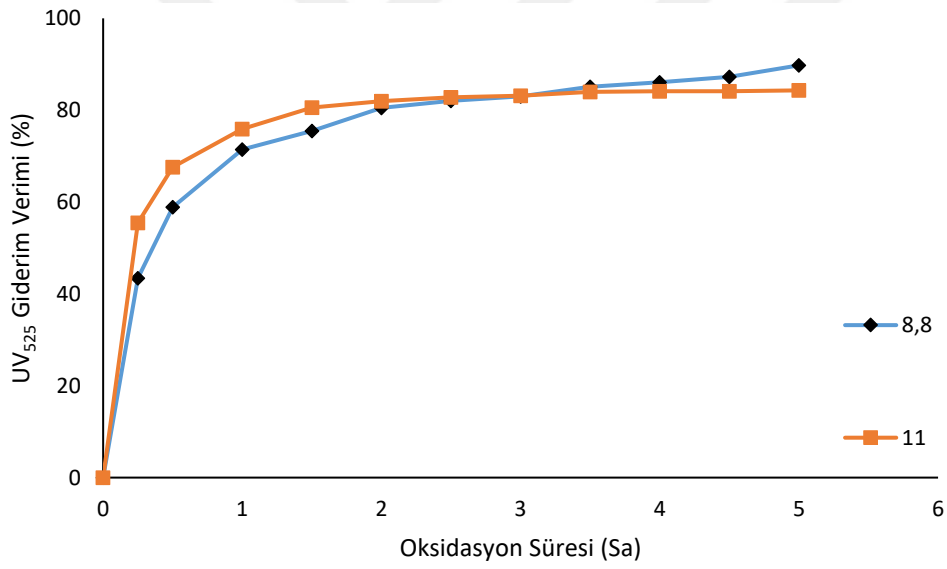


Şekil 4.4.3. Farklı pH değerlerinde UV₂₈₀ giderim verimleri

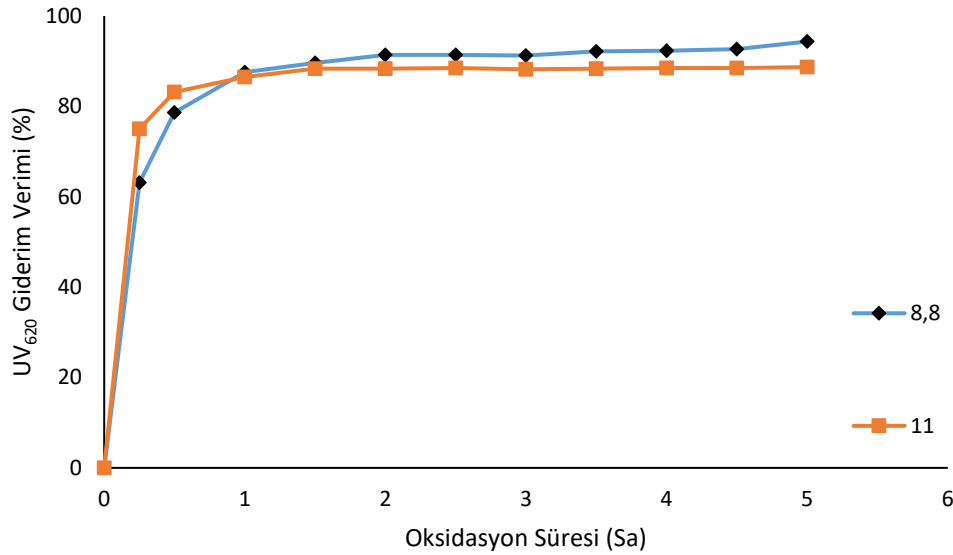
UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ giderim verimleri değişimi ise Şekil 4.4.4., Şekil 4.4.5. ve Şekil 4.4.6'da verilmiştir. UV₄₃₆ için 5sa sonunda, pH 8,8 ve 11'de giderim verimleri sırasıyla %77 ve %76 olmuştur. UV₅₂₅ için 5 sa sonunda, pH 8,8 ve 11'de giderim verimleri sırasıyla %90 ve %84 iken UV₆₂₀ için 5 sa sonunda, pH 8,8 ve 11'de giderim verimleri sırasıyla %94 ve %88 olarak tespit edilmiştir. KOİ ve UV₂₅₄ giderim verimleri baz alındığında optimum pH'ın 11 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.4.4. Farklı pH değerlerinde UV₄₃₆ giderim verimleri



Şekil 4.4.5. Farklı pH değerlerinde UV₅₂₅ giderim verimleri



Şekil 4.4.6. Farklı pH değerlerinde UV₆₂₀ giderim verimleri

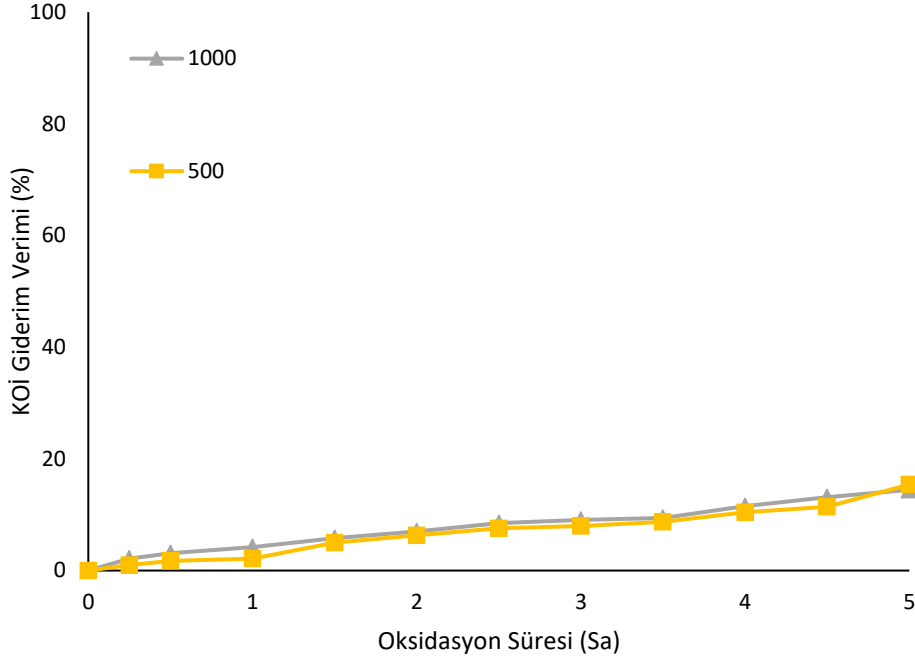
4.4.2. Oksidasyon Süresinin Etkisi

Sisteme verilen ozon miktarının hesaplanması ve oksidasyon süresinin yeterli olduğunun kontrolü için bölüm 3.5.'de verilen hesaplamalar yapılmıştır. 5 sa süren oksidasyon sonucunda sisteme verilen ozon miktarı yeterli düzeydedir. Ancak, giderim veriminin düşük olması; atıksuda bulunan kirleticilerin kompleks yapıda olması ya da oluşan yan ürünlerin oksidasyon ile giderilememesi gösterilebilir (Uzun, 2011).

4.5. O₃/H₂O₂ Oksidasyonu

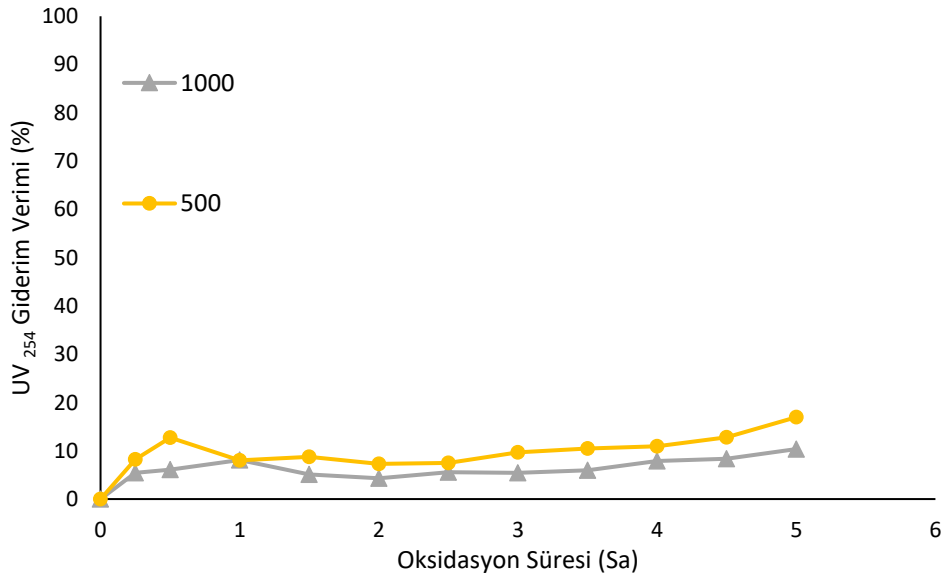
4.5.1. H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

H₂O₂'nin giderim verimine etkisinin araştırılması için O₃/H₂O₂ reaktörü ile çalışmalar yapılmıştır. pH 8.8'de 500 mg/L H₂O₂ ve 1000 mg/L H₂O₂ dozlarında deneyler yürütülmüştür. Yürütülen deneylerde tek doz O₃ kullanılmıştır (1740 mg/sa O₃). KOİ gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.4.7.'de verilmiştir. 5 sa sonunda pH 8,8 değerinde yapılan deneylerde, 500 mg/L ve 1000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri sırasıyla %15 ve %14 olmuştur.

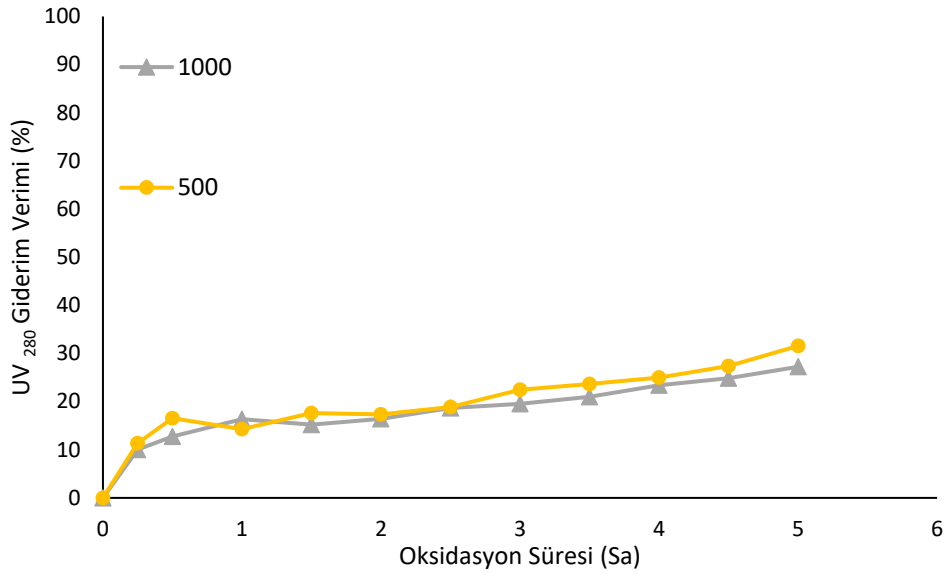


Şekil 4.4.7. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında KOİ giderim verimi

UV₂₅₄ giderim verimi değişimi Şekil 4.4.8. ve UV₂₈₀ giderim verimi değişimi Şekil 4.4.9.'da verilmiştir. pH 8,8 değerinde yapılan deneylerde, 500 mg/L ve 1000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₂₅₄ için 5 sa sonunda elde edilen verimler sırasıyla %17 ve %10 olurken, UV₂₈₀ için elde edilen verimler ise sırasıyla %32 ve %27 olarak tespit edilmiştir.

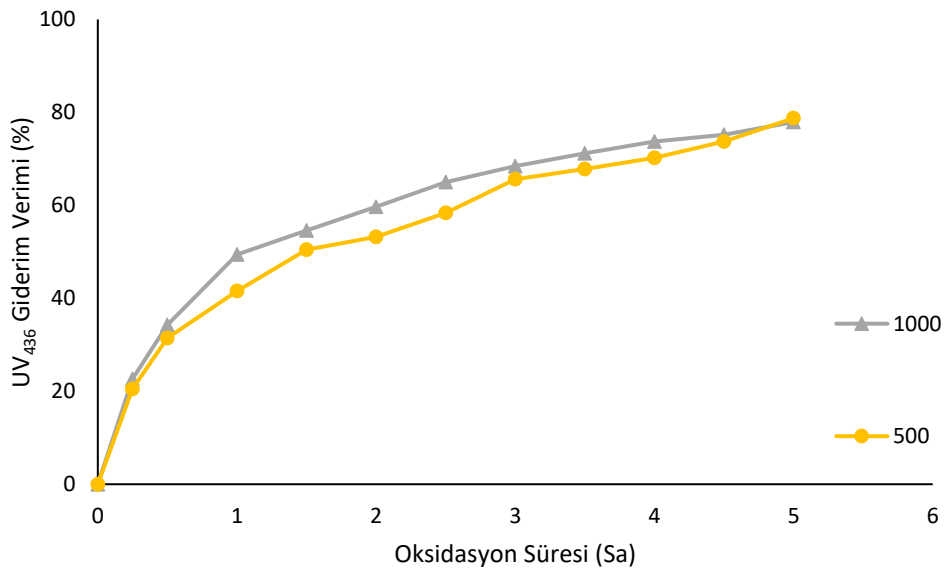


Şekil 4.4.8. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₂₅₄ giderim verimi

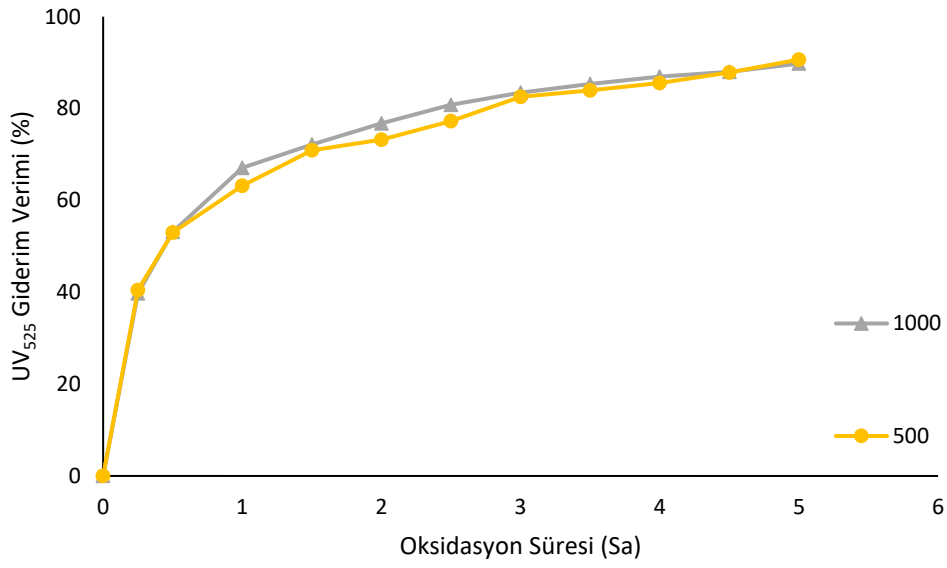


Şekil 4.4.9. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₂₈₀ giderim verimi

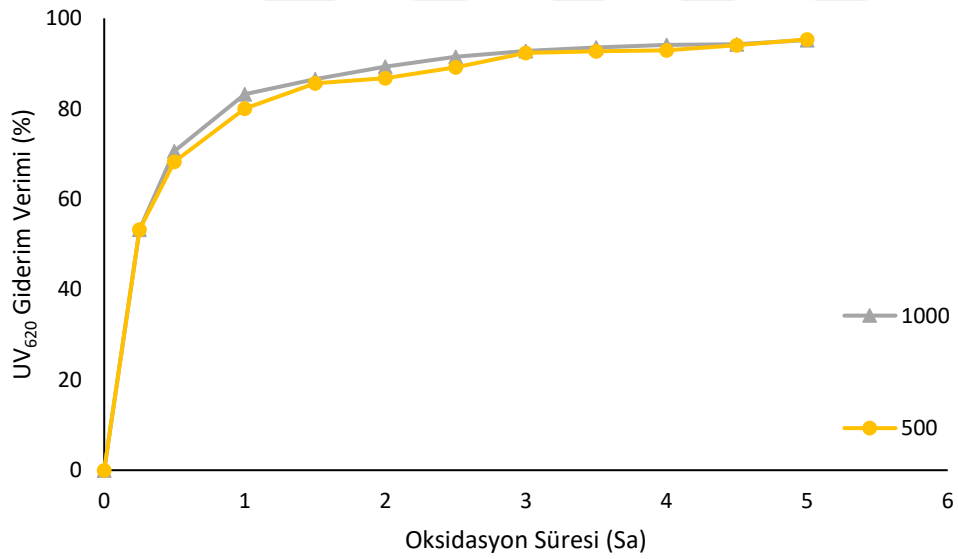
UV₄₃₆, UV₅₂₅ ve UV₆₂₀ giderim verimleri değişimi ise Şekil 4.4.10., Şekil 4.4.11. ve Şekil 4.4.12'da verilmiştir. UV₄₃₆ için 5 sa sonunda, 500 mg/L ve 1000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında giderim verimleri sırasıyla %79 ve %78 olmuştur. UV₅₂₅ için 5 sa sonunda, 500 mg/L ve 1000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında giderim verimleri sırasıyla %91 ve %90 iken UV₆₂₀ için 5 sa sonunda, 500 mg/L ve 1000 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında giderim verimleri sırasıyla %95 ve %95 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler neticesinde optimum dozun 500 mg/L olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.4.10. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₄₃₆ giderim verimi



Şekil 4.4.11. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₅₂₅ giderim verimi



Şekil 4.4.12. Farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında UV₆₂₀ giderim verimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan çalışmalarda Tekirdağ ilinde kurulu bulunan iplik üretimi, kumaş örme, kumaş boyama, baskı ve yıkama ile son işlemlerin bulunduğu tekstil endüstrisi atıksuyunun ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı araştırılmıştır. İncelenen 3 farklı oksidasyon prosesinin KOİ, TOK ve renk giderim parametleri incelenmiş, maliyet profilleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması

PS/UV	Optimum PS Konsantrasyon	Optimum pH	Optimum Süre (dk)	Optimum Verim (%)	Maximum Verim (%)
KOİ	1/10	6	120	77	95
RENK	1/10	6	15	94	94
TOK	1/10	6	300	-	76
H2O2/UV	Optimum H ₂ O ₂ Konsantrasyon (mg/lt)	Optimum pH	Optimum Süre (dk)	Optimum Verim (%)	Maximum Verim (%)
KOİ	2000	7	150	86	91
RENK	2000	7	180	94	99
TOK	2000	7	180	-	78
O ₃	O ₃ Konsantrasyonu (mg/lt)	Optimum pH	Optimum Süre (dk)	Optimum Verim (%)	Maximum Verim (%)
KOİ	1740	11	-	-	27
RENK	1740	11	-	-	75
O ₃ /H ₂ O ₂	Optimum H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mg/lt)	pH	Optimum Süre (dk)	Optimum Verim (%)	Maximum Verim (%)
KOİ	500	8,8	-	-	15
RENK	500	8,8	-	-	80

İlk olarak atıksuyun karakterizasyonu için çalışmalar yapılmıştır ve elde edilen veriler neticesinde atıksuyun kirlilik yükü oldukça fazla ve renkli bir atıksu olduğu görülmüştür. Önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi özellikle klorürün varlığı sistemin verimini negatif etkilemektedir. Sistemlerde üretilen radikaller ve kullanılan ozonun bu iyonlar tarafından kullanıldığı tahmin edilmekle beraber, kullanılan oksidan miktarlarının artırılmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

İlk olarak PS/UV oksidasyonu incelenmiş ve optimum şartların belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. Literatürde bahsedildiği gibi (Yu vd., 2004; Drzewicz vd., 2012; Shih vd., 2012; Moghaddam, Rasoulifard, Vahedpour, ve Eskandarian, 2014) yüksek oksidan dozunun radikalleri süpürücü etkisi deneyler sırasında görülmüştür. 1/10 ve 1/12 dozları arasında TOK ve KOİ giderim verimleri karşılaştırıldığında 1/12 dozunda TOK giderim veriminin arttığı ancak KOİ giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak oksidan dozunun artması ile gelen KOİ miktarının varlığı gösterilebilir. Ayrıca eklenen oksidan miktarının artması ile maliyetin artacağı göz önünde bulundurulduğundan 1/10 oksidan dozu optimum olarak kabul edilmiştir. Optimum pH değerinin tespit edilmesi için çalışmalar yürütülmüş ve 6 pH değerinin optimum olduğu görülmüştür. Optimum şartlarda yapılan deneylerde 150 dakika sonunda %81 KOİ giderimi verimi ile SKKY'de belirlenen sınır değer sağlanmıştır. Maksimum verim ise %95 ile 270 dakika sonunda elde edilmiştir. Renk giderimine bakıldığında 15 dakika sonunda %94 verimin elde edildiği görülmüştür. SKKY'de TOK için bir sınır değer bulunmamaktadır. Ancak 300 dakika sonunda %76 TOK giderim verimi elde edilmiştir ve bunun sonucunda PS/UV oksidasyonunun TOK gideriminde etkili bir sistem olduğu görülmüştür. Tüm sonuçlar neticesinde; elektrik maliyeti göz önüne alındığında 120 dakika optimum süre olarak kabul edilmiştir.

H₂O₂/UV oksidasyonunda optimum oksidan dozunun belirlenmesinde de yüksek oksidan dozunda radikal süpürücü etki gözlenmiştir. 2000 mg/L ile maksimum verim edilirken optimum pH için deneyler yürütülmüş ve nötr şartların daha uygun olduğu görülmüştür. Bu şartlarda yapılan deneyler neticesinde 180 dakika sonunda %88 KOİ giderim verimi ile SKKY'de belirlenen sınır değer sağlanmıştır. Maksimum verim bu proseste de 270 dakika sonunda elde edilmiştir. Renk giderimi ise 180 dk sonunda %90'ın üzerine çıkarak limit değerleri sağlamıştır. TOK giderim verimleri değerlendirildiğinde 150 dakikadan 300 dakikaya çıktığında verimin düştüğü görülmüştür ancak bu sonuçların deneysel hatadan kaynaklandığı

düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar neticesinde; elektrik maliyeti nedeniyle 150 dakika optimum süre olarak kabul edilmiştir.

O₃ oksidasyonunda ise 5 saatin sonunda elde edilen maksimum KOİ verimi %27 olmuştur ve pH 11 değerinde elde edilmiştir. Renk giderim verimi ise %75’de kalmıştır. Sisteme H₂O₂ eklenerek OH• elde edilmeye çalışılmış ve verime olan etkisi araştırılmıştır. KOİ giderim veriminin %15’e düştüğü, renk giderim veriminin %90’a çıktığı görülmüştür. Yüksek pH’da ozon oksidasyonun daha verimli bir yöntem olduğu ancak tekstil endüstrisi atıksularının direkt olarak ozon oksidasyonu ile yeterli düzeyde arıtılmadığı görülmüştür. Tüm O₃ oksidasyon proseslerinde Renk ve KOİ limit değerleri sağlanamamıştır. Bu nedenle TOK analizleri yapılmamıştır.

Ayrıca kullanılan oksidanların ve UV lambanın tek başına etkinliklerinin araştırılması için belirlenen optimum şartlarda sadece PS, H₂O₂ ve UV lamba ile oksidasyon çalışmaları yapılmıştır ve hiçbirinin tek başına atıksuyun arıtılması için yeterli olmadığı görülmüştür.

5.1. Marmara Eylem Planı

Marmara denizinde meydana gelen afet niteliğindeki müsilaj sorunu nedeniyle 22.06.2021 tarih ve 41203884-010.06.02/1172378 sayılı Marmara Deniz Havzası Eylem Planı Kapsamında Deşar Standartlarında Kısıtlama Genelgesi, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayınlanmıştır. Genelge uyarınca Marmara havzasında üretim yapan ve alıcı ortama deşarjı olan işletmelerin KOİ limitlerinde düzenlemeler yapılmıştır. Son düzenlemelerde belirlenen sınır değerlere ulaşılabilmesi için gerekli optimum proses şartları Çizelge 5.2.’de verilmiştir. O₃ ve O₃/H₂O₂ prosesleri limit değerleri sağlayamadığından tabloda verilmemiştir.

Çizelge 5.2. Marmara eylem planı uyumluluk şartları

PS/UV	Sınır Değer (mg/L)	Optimum PS Konsantrasyon	Optimum pH	Optimum Süre (dk)	Optimum Verim (%)
KOİ	250	1/10	6	150	81
H ₂ O ₂ /UV	Sınır Değer (mg/L)	Optimum H ₂ O ₂ Konsantrasyon (mg/l)	Optimum pH	Optimum Süre (dk)	Optimum Verim (%)
KOİ	250	2000	7	180	88

5.2. ZDHC'ye Uygunluk

Zero Discharge of Hazardous Chemicals (ZDHC), tekstil, giyim, ayakkabı ve deri endüstrisinde tehlikeli kimyasalların sıfır deşarjını sağlamak ve sürdürülebilir kimyasal yönetiminin en iyi şekilde uygulanabilmesi için kurulan bir organizasyondur. İş birliğine dayalı katılım, standart belirleme ve uygulama yöntemleriyle zararlı kimyasalların sıfır deşarjı hedeflenmektedir. Özellikle Avrupa pazarıyla çalışan işletmelerden ZDHC standartlarını sağlamaları beklenir ve düzenli olarak atıksu analizleri yapılır. Bu doğrultuda bir standart haline gelmiş limit değerlerin sağlanması konusunda da çalışmalar değerlendirilmiştir.

Araştırması yapılan atıksuyun KOİ ve Renk parametleri için 3 aşamalı limit değerleri mevcuttur ve Çizelge 5.3.'de verilmiştir. Bu 3 aşamadan hangisini temel alacağına ZDHC'ye taraf tedarikçi karar verir ve bu doğrultuda tesislerden uyum sağlamaları beklenir.

Çizelge 5.3. ZDHC limit değerleri

Parametreler	Foundational	Progressive	Aspirational
KOİ (mg/L)	150	80	40
Renk (436-525-620) m ⁻¹	7-5-3	5-3-2	2-1-1

PS/UV prosesinde optimum şartlarda yapılan deneylerde 3,5 sa sonunda KOİ için, %91 verim ile Foundational seviyesi sağlanmış olup, 4,5 sa sonunda %95 verim ile Progressive seviyesi sağlanmıştır. Aspirational seviyesinin sağlanması için ilave arıtma yöntemleri projelendirilmelidir. Renk parametresinde ise 0,25 sa sonunda Foundational seviyesi, 0,5 sa sonunda Progressive seviyesi ve 1 sa sonunda Aspirational seviyesi sağlanmıştır.

H₂O₂/UV prosesinde optimum şartlarda yapılan deneylerde 5 sa sonunda KOİ için, %91 verim ile Foundational seviyesi sağlanmış olup, Progressive ve Aspirational seviyeleri sağlanamamıştır. Bu seviyelerin sağlanması için ilave arıtma yöntemleri projelendirilmelidir. Renk parametresinde ise 3 sa sonunda Foundational seviyesi 3,5 sa sonunda Progressive seviyesi ve 4 sa sonunda Aspirational seviyesi sağlanmıştır.

O₃ ve O₃/H₂O₂ prosesleri KOİ ve renk limit değerlerini sağlayamamıştır. Proseslerin ZDHC uyumluluklarını gösteren bilgiler Çizelge 5.4.'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. ZDHC uyumluluk durumları

PS/UV			
Parametreler	Foundational	Progressive	Aspirational
KOİ	3,5 sa sonunda %91 verim ile sağlandı	4,5 sa sonunda %95 verim ile sağlandı	Sağlanamadı
Renk (436-525-620)	0,25 sa sonunda sağlandı	0,5 sa sonunda sağlandı	1 sa sonunda sağlandı

H ₂ O ₂ /UV			
Parametreler	Foundational	Progressive	Aspirational
KOİ	5 sa sonunda %91 verim ile sağlandı	Sağlandı	Sağlanamadı
Renk (436-525-620)	3 sa sonunda sağlandı	3,5 sa sonunda sağlandı	4 sa sonunda sağlandı

5.3. Sonuçların Karşılaştırılması

UV/PS oksidasyonunun KOİ, TOK ve Renk giderimleri açısından diğer sistemlere kıyasla daha verimli olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin ise Sülfat radikalının redoks potansiyalinin diğer radikallere kıyasla daha yüksek olması söylenebilir (Ghanbari, Moradi ve Gohari, 2016).

Tüm sistemlerin işletim maliyeti karşılaştırıldığında; üç sistemde en büyük gideri elektrik ve sonrasında da kimyasal maliyetidir. Yüksek pH'da O₃ prosesinin kimyasal maliyeti sadece pH ayarlamasından kaynaklanmaktadır ancak 5 saatin sonundaki giderim verimi çok düşük olduğu için elektrik maliyeti çok yüksektir ve limit değer sağlanamamaktadır. Diğer 2 sistemde ise oksidasyon süresinin daha uzun olmasına rağmen kimyasal maliyetinin düşük olmasından dolayı H₂O₂/UV prosesi daha ekonomiktir. Ancak oksidasyon süresinin fazla olması nedeniyle atıksuyun depolanacağı alan ihtiyacı daha fazladır. Alan problemi olan işletmelerin PS/UV oksidasyonunu tercih etmesi daha mantıklı olabilir.

ZDHC limit değerlerinden Foundational ve Progressive seviyelerinin sağlanması hedeflendiğinde PS/UV prosesinin daha uygun olduğu, Aspirational seviyesinin sağlanması hedeflendiğinde ise tüm proseslerin yetersiz kaldığı görülmüştür. Aspirational seviyesine uyumluluk hedeflenirse PS/UV prosesi sonrasına ilave arıtma yöntemlerinin projelendirilmesine gerek duyulmaktadır.

PS/UV oksidasyon prosesinin daha verimli olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması bağka bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Prosesin daha verimli hale getirilerek maliyetin azaltılması bağka bir araştırma konusu haline gelebilir.



6. KAYNAKLAR

- Amora, C., Rodríguez-Chuecab, J., Fernandes, J. L., Domínguez, J. R., Lucasa, M. S. ve Peres, J. A. (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. ve Dionysiou, D. D. (2004). Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science & Technology*, 38(13), 3705-3712.
- Antonin, V. S., Santos, M. C., Garcia-Segura, S. ve Brillas, E. (2015). Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix. *Water Research*, 83, 31-41.
- Aracı, E. (2019). *Zeolit destekli nano boyutlu sıfır değerlikli demir/persülfat ile sulu ortamlardan ibuprofen giderimi* (Yüksek Lisans Tezi). Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ,
- Arslan, I. (2000). *Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes* (Submitted to the Institute of Environmental Sciences in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology), Bogazici University, İstanbul.
- Arslan, Alaton, İ. ve Balcıoğlu, I. A. (2002). Biodegradability Assessment of Ozonated Raw and Biotreated Pharmaceutical Wastewater. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43(4), 425-31
- Arslan, Alaton, İ. ve Seremet, Ö. (2006). Advanced treatment of biotreated textile industry wastewater with ozone, virgin/ozonated granular activated carbon and their combination. *Journal of Environmental Science and Health*, 39(7), 1681-1694.
- Asghar, A., Abdul, Raman, A. A. ve Wan, Daud, W. M. A. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production*, 87, 826–838.
- Babaei, A. A. ve Ghanbari, F. (2016). COD removal from petrochemical wastewater by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/percarbonate: biodegradability improvement and cost evaluation. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 6(4), 484-494.

- Becenen, N. (2017). Azo boyarmaddelerinin yasaklanması: bebek ve çocuk giysilerinde uygulanabilirliğinin araştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(10), 1-6.
- Beltran, F. J., Araya, J. F. G., Frades, J., Alvarez, P. ve Gimeno, O. (1999). Effect of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters, *Water Research*, 33, 723-732.
- Bennedsen, L. R., Muff, J. ve Sogaard, E. G. (2012). Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. *Chemosphere* 86, 1092–1097.
- Berlin, A. A. (1986). Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic-compounds. *Kinetics Catalysis*, 27, 34-39.
- Birgöl, A. (2006). *Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı* (Yüksek Lisans Tezi), Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Birgöl, A. ve Akal Solmaz, S. K. (2007). Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak koi ve renk gideriminin araştırılması. *Ekoloji dergisi*, 15(62), 72-80.
- Bolton, J. R. (2001). *Ultraviolet Applications Handbook*. Canada: Bolton Photosciences Inc.
- Carter, K. E. ve Farrell, J. (2008). Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *Environmental Science & Technology*. 42, 6111-6115.
- Chen, W. S., Zhou, Y. C. ve Huang, C. P. (2014). Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation. *Chemical Engineering*. 252, 166-172.
- Chin, Y. P., Aiken, G. ve O'Loughlin E. (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28(11), 1853 – 1858.
- Chou, Y. C., Lo, S. L., Kuo, J. ve Yeh, C. J. (2015). Microwave-enhanced persulfate oxidation to treat mature landfill leachate. *Journal of Hazardous Material*, 284, 83-91.
- Crittenden, J. C., Hu, S., Hand, D. W. ve Gren, S. A. (1999). A Kinetic Model for H₂O₂/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor, *Water Research*, 33, 2315-2328.

- Çakır, S. A. (2018). *Tekstil boyar maddelerinin ileri oksidasyon yöntemleri (UV, UV/H₂O₂, UV/OZON, UV/H₂O₂-OZON) ile muamele edilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çokay, E. ve Şengül, F. (2006). Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı. *Deü Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 1-9.
- Devi, P., Das, U. ve Dalai, A. K. (2016). In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environment*, 571, 643-657.
- Dokuzoğlu, Z., Alkan, U. ve Yentürk, A. (2008). Reaktif boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyonu. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(2), 119-128.
- Drzewicz, P., Perez-Estrada, L., Alpatova, A., Martin, J. W. ve El-Din, M. G. (2012). Impact of peroxydisulfate in the presence of zero valent iron on the oxidation of cyclohexanoic acid and naphthenic acids from oil sands process-affected water. *Environmental Science & Technology*. 46, 8984-8991.
- Edzwald, J. K., Becker, W. C. ve Wattier, K. L. (1985). Surrogate parameters for monitoring organic matter and thm precursors. *Journal of AWWA*, 77(4), 122 – 132.
- Eren, H. A. ve Anış, P. (2006). Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1), 83-91.
- Evans, F. L. (1972). *Ozone in water and wastewater treatment*. Michigan: Ann arbor science Publisher.
- Fagier, M. A., Ali E. A., Tay, K. S. ve Abas, M. R. B. (2016). Mineralization of organic matter from vinasse using physicochemical treatment coupled with Fe²⁺-activated persulfate and peroxymonosulfate oxidation. *International Journal of Environmental Science and Technology* 13, 1189–1194.
- Fang, G., Zhu, C., Dionysiou, D. D., Gao, J. ve Zhou, D. (2015). Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: implications to diethyl phthalate degradation. *Bioresource Technol*, 176, 210-217.
- Furman, O. S., Teel, A. L. ve Watts, R. J. (2010). Mechanism of base activation of persulfate. *Environmental Science & Technology*, 44, 6423-6428.

- Gençoğlu, S. (1991). *Pamuklu tekstil endüstrisi atıksuları ve atıksu arıtma yöntemleri* (Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Ghanbari, F. ve Moradi, M. (2017). Application of PMS and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review, *Chemical Engineering*, 310, 41-62.
- Ghanbari, F., Moradi, M. ve Gohari, F. (2016). Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 22-28.
- Govindan, K., Raja, M., Noel, M. ve James, E. J. (2014). Degradation of pentachlorophenol by hydroxyl radicals and sulfate radicals using electrochemical activation of peroxomonosulfate, peroxydisulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 42-51.
- Grau, P. (1991). Textile industry wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 24, 97-103.
- Gu, X., Lu, S., Li, L., Qiu, Z., Sui, Q., Lin, K. ve Luo, Q. (2011). Oxidation of 1,1,1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 11029–11036.
- Gültekin, I. ve İnce, N. H. (2004). Degradation of Reactive Azo Dyes by UV/H₂O₂: *Journal Of Environmental Science And Health*, A39, 1069–1081.
- Gürses, H. (2006). *Uv/peroksit (UV(H₂O₂)) prosesi ile atıksulardan non-iyonik yüzey aktif maddenin (np-10) uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi), Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Hoigne, J. ve Bader, H. (1976). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solution. *Water Research*, 10(5), 377-386.
- Hori, H., Nagaoka, Y., Murayama, M. ve Kutsuna, S. (2008). Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water. *Environmental Science and Technology*, 42(19), 7438-7443.
- Ishak, A. R., Hamid, F. S., Mohamad, S. ve Tay, K. S. (2018). Stabilized landfill leachate treatment by coagulation-flocculation coupled with uv-based sulfate radical oxidation process. *Waste Management*, 76, 575- 581.

- İnce, N. H. ve Gönenç, D. T. (1997). Treatability of textile azo dye by UV/H₂O₂. *Environmental Technology*, 18, 179-185.
- İplik eğirme yöntemleri. 13 Mayıs 2016, Erişim adresi <https://tekstilbilgi.net/iplik-egirme.html>
- Jaafarzadeh, N., Omidinasab, M. ve Ghanbari, F. (2016). Combined electrocoagulation and uv-based sulfate radical oxidation processes for treatment of pulp and paper wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 462-472.
- Ji, Y. F., Dong, C. X., Kong, D. Y., Lu, J. H. ve Zhou, Q. S. (2015). Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. *Chemical Engineering Journal*, 263, 45-54.
- Johnson, R. L., Tratnyek, P. G. ve Johnson, R. O. (2008). Persulfate persistence under thermal activation conditions. *Environmental Science & Technology*, 42, 9350-9356.
- Karanfil, T., Kilduff, J. E., Schlautman, M. A. ve Weber, W. J. (1996). Adsorption of Organic Macromolecules by Granular Activated Carbon. 1. Influence of Molecular Properties Under Anoxic Solution Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 30(7), 2187 – 2194.
- Kırdar, E. (1995). *Tekstil Atıksularında Renk Giderimi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kolthoff, I. M. ve Miller, I. K. (1951). The chemistry of persulfate 1. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *Journal of the American Chemical Society*, 73, 3055-3059.
- Lee, Y. C., Lo, S. L., Chiueh, P. T. ve Chang, D. G. (2009). Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate. *Water Research*, 43, 2811-2816.
- Liang, C., Huang, C., Mohanty, N. ve Kurakalva, R. M. (2008). A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere*. 73, 1540-1543.
- Liang, C., Wang, Z. S. ve Mohanty, N. (2006). Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C. *Science of the Total Environment*, 370, 271-277.
- Liang, C. ve Su, H. W. (2009). Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 472-475.

- Liang, C. J., Bruell, C. J., Marley, M. C. ve Sperry, K. L. (2003). Thermally activated PS oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 12, 207–228.
- Liang, C. J., Lin, Y. T. ve Shih, W. H. (2009). Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 8373-8380.
- Matzek, L. W. ve Carter, K. E. (2016). Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*, 151, 178-188.
- Medellin-Castillo, N. A., Ocampo-Pérez, R., Leyva-Ramos, R., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J. ve Méndez-Díaz, J. D. (2013). Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). *Science of the Total Environment*, 442, 26-35.
- Moghaddam, S. K., Rasoulifard, M., Vahedpour, M. ve Eskandarian, M. (2014). Removal of tylosin from aqueous solution by UV/nano Ag/ S₂O₈²⁻ process: Influence of operational parameters and kinetic study. *Korean J. Chemical Engineering*, 31, 1577-1581.
- Mokrini, A., Ousse, D. ve Esplugas, S. (1997). Oxidation of Aromatic Compounds with UV Radiation/Ozone/Hydrogen Peroxide, *Water Science & Technology*, 35(4), 95-102.
- Namoodri, C. G. ve Walsh, W. K. (1996). Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide System for Decolorizing Spent Reactive Dyebath Waste Water. *American Dyestuff Reporter*.
- Pagga, U. ve Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs. Part II. Behaviours of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 479-491.
- Peleg, M. (1976). The chemistry of ozone in the treatment of water. *Water research*, 10, 361-365.
- Peyton, G. R., Bell, O. J., Girin, E., LaFavre, M. H. ve Sanders, J. (1998). *Effect of Bicarbonate Alkalinity on Performance of Advanced Oxidation Processes*. AWWARF. Denver.
- Rao, Y. F., Xue, D., Pan, H., Feng, J. ve Li, Y. (2016). Degradation of ibuprofen by a synergistic UV/Fe(III)/Oxone process. *Chemical Engineering Journal*, 283, 65–75.
- Rastogi, A., Al-Abed, S. R. ve Dionysiou, D. D. (2009). Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 171-179.

- Rodríguez-Chueca, J., Amor, C., Silva, T., Dionysiou, D. D., Li Puma, G., Lucas, M. S. ve Peres, J. A. (2017). Treatment of winery wastewater by sulphate radicals: HSO₅⁻/transition metal/UV-A LEDs. *Chemical Engineering Journal*, 310, 473–483.
- Rodriguez, S., Vasquez, L., Costa, D., Romero, A. ve Santos, A. (2014). Oxidation of orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere*, 101, 86-92.
- Romero, A., Santos, A., Vicente, F. ve González, C. (2010). Diuron abatement using activated persulfate: effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal*, 162, 257–265.
- Rosario-Ortiz, F. L., Wert, E. C. ve Snyder, S. A. (2010). Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research*, 44, 1440–1448.
- Rotasyon Baskı Yöntemi Nedir?. (t.y.). Erişim adresi <https://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/rotasyon-baski-yontemi-nedir.html>
- Shih, Y. J., Putra, W. N., Huang, Y. H. ve Tsai, J. C. (2012). Mineralization and defluorization of 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (TFP) by UV/persulfate oxidation and sequential adsorption. *Chemosphere*, 89, 1262-1266.
- Staelin, J. ve Hoigne, J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16, 676-681.
- Standars APHA (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (18th Edition)*. Washington DC.
- Süel, Altan, B. (2019). *Organik peroksit üreten bir kimya endüstrisi atıksuyunun karakterizasyonu ve arıtılabilirlik çalışması* (Yüksek Lisans Tezi). Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Tan, C. Q., Gao, N. Y., Zhou, S. Q., Xiao, Y. L. ve Zhuang, Z. Z., (2014). Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 253, 229-236.
- Teel, A. L., Finn, D. D., Schmidt, J. T., Cutler, L. M. ve Watts, R. J. (2007). Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering*, 133, 853-858.

- TeksArGe. (2019) Kısaca pamuk ipliği üretimi. 4 Temmuz 2019, Erişim adresi <http://www.teksarge.com/2019/07/04/kisaca-pamuk-ipligi-uretimi/>
- United States Environmental Protection Agency. (1997). *Profile Of The Textile Industry*. Washington: U.S. Government Printing Office Superintendent Of Documents.
- United States Environmental Protection Agency. (2000). Emergency Planning And Community Right-To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry. Washington: U.S. Erişim adresi <https://www.epa.gov/>
- Uzun, S. (2011). Su kalitesinin iyileştirilmesinde ozon kullanımı ve kimyasal etkileri. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*. 68(2), 105 – 113.
- Vandervivere, P. C., Bianchi, R. ve Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72, 289-302.
- Vicente, F., Santos, A., Romero, A. ve Rodriguez, S. (2011). Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method. *Chemical Engineering Journal*, 170, 127-135.
- Wacławek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V. T., Černíka, M. ve Dionysiou, D. D. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 330, 44-62.
- Waldemer, R. H., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L. ve Nurmi, J. T. (2007). Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. *Environmental Science & Technology*, 41, 1010-1015.
- Wang, J. ve Wang, S. (2018). Activation of Persulfate (PS) and Peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502-1517.
- Wang, X., Wang, L. G., Li, J. B., Qiu, J. J., Cai, C. ve Zhang, H. (2014). Degradation of acid orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Separation and Purification Technology*, 122, 41-46.
- Xu, X. R. ve Li, X. Z. (2010). Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separation and Purification Technology*. 72, 105–111.

- Yalılı, Kılıç, M. ve Kestioğlu, K. (2008). Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(1), 67-80.
- Yang, Q., Choi, H., Chen, Y. ve Dionysiou, D. D. (2008). Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2,4-dichlorophenol in water: the effect of support, cobalt precursor, and UV radiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 300-307.
- Yu, X. Y., Bao, Z. C. ve Barker, J. R. (2004). Free radical reactions involving Cl-center dot, Cl-2(-center dot), and .SO₄•⁻ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing S₂O₈²⁻ and Cl⁻. *The Journal of Physical Chemistry*, 108, 295-308.
- Zhang, Y. Q., Xie, X. F., Huang, S. B. ve Liang, H. Y. (2014). Effect of chelating agent on oxidation rate of aniline in ferrous ion activated persulfate system at neutral pH. *Journal of Central South University*, 21, 1441-1447.
- Zhao, L., Hou, H., Fujii, A., Hosomi, M. ve Li, F. S. (2014). Degradation of 1,4-dioxane in water with heat- and Fe²⁺-activated persulfate oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 7457-7465.
- Zhao, J. Y., Zhang, Y. B., Quan, X. ve Chen, S. (2010). Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature. *Separation and Purification Technology*, 71, 302-307.
- Zou, J., Ma, J., Chen, L., Li, X., Guan, Y., Xie, P. ve Pan, C. (2013). Rapid acceleration of ferrous iron/p peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine. *Environmental Science & Technology*, 47, 11685-11691.
- Zrinyi, N. ve Pham, A. L. (2017). Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: effect of temperature on transformation pathway and product distribution. *Water Research*, 120, 43-51.