

**TEKSTİL BOYASI ÜRETİM
PROSESİ ATIKSULARININ
KİMYASAL OKSİDASYON VE
ADSORPSİYON YÖNTEMLERİ İLE
ARITIMI**

Yasemin KAYHAN

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

2019

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL BOYASI ÜRETİM PROSESİ ATIKSULARININ KİMYASAL
OKSİDASYON VE ADSORPSİYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI**

Yasemin KAYHAN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. YALÇIN GÜNEŞ

TEKİRDAĞ-2019

Her hakkı saklıdır.

Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ danışmanlığında, Yasemin KAYHAN tarafından hazırlanan “Tekstil Boyası Üretim Prosesi Atık Sularının Kimyasal Oksidasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri ile Arıtımı” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI İmza:

Üye: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ İmza:

Üye: Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
TEKSTİL BOYASI ÜRETİM PROSESİ ATIKSULARININ KİMYASAL OKSİDASYON
VE ADSORPSİYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI

Yasemin KAYHAN

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yalçın Güneş

Nüfus artışının, endüstriyel gelişmenin ve kentleşmenin hızlı olması dünyada birçok ülkede ciddi ekonomik, sosyal, politik ve en önemlisi olan çevresel sorunları da beraberinde getirmiş ve süreç çevresel kirlilik paralelinde olumsuz yönde ilerlemektedir. Artan çevresel kirlilikler çevrenin özümleme kapasitesinden daha fazla yüklerin oluşmasına neden olmaktadır. Yaşamımızı idame ettirdiğimiz ekolojik çevremiz bu paralelde Hava, su ve toprak aşırı kirletici yüklere maruz kalmaktadır. Su ortamlarına boşaltılan Endüstri atıklar, evsel atıklara oranla çevresel açıdan çok daha büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Endüstri atık suları genelde içerdiği kimyasal maddelerin bileşimi yönünden büyük salınımlar gösterir. Boya üretim endüstrisi özellikle milli gelirimize önemli katkısı olan tekstil sektörüne hizmet sağlamaktadır. Yaklaşık 10.000 farklı pigment ve boya tekstil sektöründe girdi olarak kullanılmaktadır. Kullanılan bu boyaların %50 den fazlası da azo boyar maddelerdir. Boya üretim tesislerinde farklı kimyasallar kullanılır iken tekstil sektöründe de boyar maddelerin kullanımının yanında farklı yardımcı kimyasal maddeler de kullanılmaktadır. Azo boyar maddeler karsinojen aromatik aminlere ayrılması nedeni ile çevreye zararlı yüksek derecede kirletici özelliğine sahip toksik maddeler olması açısından da önem arz etmektedirler. Bu çalışmada tekstil boya ve kimyasal üretimi yapan bir sanayi tesisinin kimyasal arıtma çıkışından alınan atık su numunelerine toz aktif karbon Adsorpsiyon, Fenton ve Ozon oksidasyon arıtma prosesi uygulanarak KOİ ve Renk giderim verimleri incelenmiştir. Boya üretim sanayine ait iki ayrı atık su numunesinde yapılan deneyler sonucunda, adsorpsiyon deneylerinde toz aktif karbon miktarı arttıkça pH5 de maksimum KOİ giderim veriminin %66, renk giderim veriminin %99-100 olduğu görülmüştür. Fenton oksidasyon deneylerinde maksimum verimin %60 KOİ, %99 renk giderim verimi ile sabit 5000 mg/l hidrojen peroksit kullanımına karşılık 5000 mg/l Demir (II) sülfat konsantrasyonunda gerçekleştiği görülmüştür. Ozon oksidasyon deney sonuçlarına bakıldığında maksimum KOİ giderim veriminin 240dk ozonlama süresinde %19-28, renk giderim veriminin aynı ozonlama sürelerinde maksimum %55-62 arasında gerçekleştiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Ozon oksidasyonu, Fenton oksidasyonu, Adsorpsiyon, boyarmadde, kimyasal oksijen ihtiyacı, renk giderimi

ABSTRACT

MSc. Thesis
TREATMENT OF TEXTILE DYE PRODUCTION WASTEWATERS BY CHEMICAL
OXIDATION AND ADSORPTION

Yasemin KAYHAN

Tekirdağ Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Supervisor: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Rapid growing of population, urbanization and industrialization bring many economic, social, political and environmental problems this overall progress proceed against environmental issues. Increases of environmental wastes cause more labour than the digestion capacity of the World. Air, water and soil that are the main components of the entire life cycle are exposed by different pollutant every day. Industrial wastes discharged to the water are most dangerous than domestic wastes. Effluent from the industry commonly contains a wide range of organic and inorganic chemicals. Dye manufacturing industry is servicing to textile industry that has a big importance as a national income. There are many different colourant structures in Dye manufacturing area, however, textile industry use many colourants also many auxiliaries. About 10.000 different pigments and colourants are used as inputs in textile industry. Azo dyes represents about 70% on the weight basis of the total annual world production and constitute the largest and the most important class of commercial dyes used in textile industry. Azo dyes have a serious environmental impact, because their precursors and degradation products (such as aromatic amines) are highly carcinogenic. Numerous biodegradability studies on dyes have shown that azo dyes are not prone to biodegradation under aerobic conditions. This study discover the decolorisation and COD (carbon oxygen demand) degree of the effluent from the dye and auxiliary manufacturing facility, by adsorption, Fenton and Ozon methods. According to the results obtained from the each method in the adsorption process, by increasing the active carbon at pH5, maximum COD removal yield is 66% and colour removal yield is 99-100%. In the Fenton process, by using 5000mg/l hydrogen peroxide and 5000mg/l Fe(II)SO₄, maximum COD removal yield is 60% and colour removal yield is 99%. In the ozon oxidation process, by ozonation during 240 min, maximum COD removal yield is 19-28% and colour removal yield is 55-62%.

Keywords: Ozonation, Fenton, Adsorption, dyestuff, chemical oxygen demand, decoloration

2019, 97 pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	v
ŞEKİL DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Problemin Tanımı.....	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Kimya Sanayi, Tekstil Boya ve Kimyasal Üretim Prosesi ve Atık su Özellikleri	3
2.2. Adsorpsiyon Prosesi	8
2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	13
2.3.1. Fenton Oksidasyonu.....	14
2.3.2. Ozon Oksidasyonu	19
2.4. Literatürde Yapılan Çalışmalar	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	34
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimya Endüstrisi Atık suyu ve Kimyasal Arıtma Aşamaları.....	34
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	38
3.3.1. Deney Düzenegi ve Yürütülüşü	38
3.4. Ozon ile Oksidasyon Çalışmaları	39
3.4.1. Deney Düzenegi ve Yürütülüşü	39
3.5. Fenton Oksidasyonu Çalışmaları	43
3.5.1. Deney Düzenegi ve Yürütülüşü	43
3.6. Deney Metotları.....	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	47
4.1. Deneysel Düzenek Planı.....	47
4.2. Kimya Endüstrisi Atık Su Karakterizasyonu	47
4.3. 1. Atık su Numunesi ile Yapılan Çalışmalar	48
4.3.1. Adsorpsiyon Çalışmaları.	49

4.3.2. Fenton Oksidasyonu Çalışmaları	56
4.3.3. Ozon Oksidasyonu Çalışmaları.....	63
4.4. 2. Atık su Numunesi ile Yapılan Çalışmalar	67
4.4.1. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	67
4.4.2. Fenton Oksidasyonu Çalışmaları	75
4.4.3. Ozon Oksidasyonu Çalışmaları.....	82
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
6. KAYNAKLAR	91
EKLER	95
ÖZGEÇMİŞ	96

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Farklı türde aktif karbonlar ile yapılan boya adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları (Cırık ve ark. 2013)	11
Çizelge 2.2. Ozon gazının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Şahinci 2014).....	21
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar	34
Çizelge 3.2. Tesisin atık su kaynakları	36
Çizelge 3.3. Birinci ve ikinci atık su numunelerinde kullanılan analiz metotları	44
Çizelge 4.1. Birinci ve ikinci atık su karakterizasyonu	48
Çizelge 4.2. 1 gram toz aktif karbon kullanılarak farklı T sürelerinde KOİ konsantrasyonu (mg/l) ve KOİ giderim verimi %.....	49
Çizelge 4.3. Farklı toz aktif karbon miktarlarında pH5’de, KOİ konsantrasyonu (mg/l) ve KOİ giderim verimi %	53
Çizelge 4.4. Renk giderim verimleri	54
Çizelge 4.5. Yürütülüş verileri	56
Çizelge 4.6. Renk giderim verileri	58
Çizelge 4.7. Yürütülüş verileri	60
Çizelge 4.8. Renk giderim verileri	61
Çizelge 4.9. Yürütülüş verileri	63
Çizelge 4.10. Renk giderim verileri.....	65
Çizelge 4.11. pH5, pH7, pH9’da farklı zamanlarda KOİ konsantrasyonu (mg/l) ve KOİ giderim verimi %	67
Çizelge 4.12. pH5, pH7 ve pH9’da farklı toz aktif karbon miktarlarında renk giderim verimi %	69
Çizelge 4.13. pH5’da farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ konsantrasyonu (mg/l) ve KOİ giderim verimi %.....	72
Çizelge 4.14. Renk giderim verileri.....	73
Çizelge 4.15. Yürütülüş verileri	75
Çizelge 4.16. Renk giderim verileri.....	77
Çizelge 4.17. Yürütülüş verileri	79
Çizelge 4.18. Renk giderim verileri.....	80

Çizelge 4.19. KOİ verileri	82
Çizelge 4.20. Renk verileri	84

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kimya sanayinin diğer sektörler ile ilişkisi (Kimya Sektörü Raporu 2016).....	3
Şekil 2.2. Boya endüstrisi tipik üretim prosesi ve atık oluşumu (Camcıoğlu 2010).....	4
Şekil 2.3. Aktif karbonun gözenekli yapısı (Dokuzoğlu ve ark. 2008).....	10
Şekil 2.4. Farklı ileri oksidasyon tekniklerinin uygulanma aralığı (Hancock 1999).....	14
Şekil 2.5. Ozon molekülünün yapısı (Şahinci 2014).....	20
Şekil 2.6. Ozon prosesinin şematik diyagramı (EPA 1999).....	23
Şekil 3.1. Tesisin kimyasal arıtma kademeleri.....	38
Şekil 3.2. Toz aktif karbon adsorpsiyon deney düzeneği.....	39
Şekil 3.3. Deney düzeneğinin reaksiyon başlamadan önceki görünümü.....	40
Şekil 3.4. Reaksiyon başladıktan sonra gaz yıkama şişelerinde oluşan iyot ile şeffaf çözeltilerin renginin değişmesi.....	41
Şekil 3.5. Fenton oksidasyonu deney düzeneği.....	43
Şekil 4.1. Deneysel düzenek planı.....	47
Şekil 4.2. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen KOİ konsantrasyonu (mg/l).....	50
Şekil 4.3. pH5, pH7 ve pH9’da KOİ giderim verimi %.....	50
Şekil 4.4. 0 ve 30dk. deney yürütülüş sonrası resim.....	51
Şekil 4.5. 60 ve 90dk. deney yürütülüş sonrası resim.....	51
Şekil 4.6. 120 ve 150dk. deney yürütülüş sonrası resim.....	51
Şekil 4.7. 180dk. deney yürütülüş sonrası resim.....	51
Şekil 4.8. pH5’de farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ konsantrasyonu (mg/l).....	53
Şekil 4.9. pH5’de farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ giderim verimi %.....	54
Şekil 4.10. pH5’de renk giderim %.....	55
Şekil 4.11. Yürütülüş sonrası renk giderimi.....	55
Şekil 4.12. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l).....	57
Şekil 4.13. Yürütülüş sonrası KOİ verim %.....	57
Şekil 4.14. Renk giderimi %.....	58
Şekil 4.15. Yürütülüş sonrası renk giderimi.....	59
Şekil 4.16. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l).....	60

Şekil 4.17. Yürütülüş sonrası KOİ giderim %	61
Şekil 4.18. Renk giderimi %.....	62
Şekil 4.19. Yürütülüş sonrası renk giderimi	62
Şekil 4.20. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l)	64
Şekil 4.21. Yürütülüş sonrası KOİ giderim %.....	64
Şekil 4.22. Renk giderimi %.....	65
Şekil 4.23. 300 dk. Ozon Oksidasyonu ile edilen renk giderimi	66
Şekil 4.24. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen KOİ konsantrasyonu (mg/l).....	68
Şekil 4.25. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen KOİ giderim verimi %.....	68
Şekil 4.26. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen RES-436 renk giderim verimi %	69
Şekil 4.27. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen RES-525 renk giderim verimi %	70
Şekil 4.28. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen RES-620 renk giderim verimi %	70
Şekil 4.29. 0 ve 180dk deney yürütülüş sonrası resim	71
Şekil 4.30. pH 5’de farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ konsantrasyonu (mg/l)	72
Şekil 4.31. pH 5’de farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ giderim %.....	73
Şekil 4.32. Renk giderimi %.....	74
Şekil 4.33. Yürütülüş sonrası renk giderimi	74
Şekil 4.34. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l)	76
Şekil 4.35. Yürütülüş sonrası KOİ giderim %.....	76
Şekil 4.36. Renk giderimi %.....	77
Şekil 4.37. Yürütülüş sonrası renk giderimi	78
Şekil 4.38. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l)	79
Şekil 4.39. Yürütülüş sonrası KOİ giderimi %.....	80
Şekil 4.40. Renk giderimi %.....	81
Şekil 4.41. Yürütülüş sonrası renk giderimi	81
Şekil 4.42. KOİ konsantrasyonu (mg/l).....	83
Şekil 4.43. KOİ giderim verimi %.....	83
Şekil 4.44. Renk giderimi %.....	84
Şekil 4.45. Yürütülüş sonrası renk giderimi	85

SİMGELER DİZİNİ

KOI: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

İOP: İleri Oksidasyon Prosesleri

CEFIC: 1986 yılından beri Avrupa'da, 1994 yılından itibaren de Türkiye'de faaliyet gösteren bir danışmanlık şirketidir.

Ç.O.S.B: Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimin her safhasında derin bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ'e saygı, sevgi ve teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarındaki yardımlarından ötürü Doç. Dr. Deniz ÇİFTÇİ' ye ve Meltem BAYRAM' a çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimine verdikleri önem ile eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen Setaş Kimya San. A.Ş. yönetimine teşekkürlerimi borç bilirim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca desteğini ve sevgisini her zaman dile getirerek beni motive eden Tüm öğrenim hayatım için gerek duyduğum imkânı, anlayış ve desteği sağlayan canım aileme minnettarım.

Çalışmamın, bu konuyla ilgilenen herkese referans olmasını ve yarar sağlamasını dilerim.

Mayıs 2019

Yasemin KAYHAN

(Çevre Mühendisi)

1.GİRİŞ

1.1.Problemin Tanımı

Dünya son zamanlarda gittikçe artan çevre kirliliği problemleri paralelinde hızla ilerleyen fakat farklı coğrafi bölgelerde farklı etkiler yaratan iklim değişikliğinin yarattığı önemli çevresel problemler ile karşı karşıyadır. Hızlı endüstrileşme ve kentleşme sonucunda dünyanın pek çok bölgesinde ciddi su sıkıntıları da yaşanmaya başlanmıştır.

Üretim ve sanayinin yoğun olduğu bölgelerde gelecekte su varlığının azalması önemli bir kırılma noktası olacaktır. Kimya sanayi koluna ait olan boya üretimi yapan tesislerin alıcı ortamda ekolojik düzeni bozacak atık su parametrelerinin yasal olarak belirlenmiş limitlere düşürülmesi için gerekli ve uygun olabilecek arıtma işlemleri üzerinde literatürde çok fazla araştırmaya rastlanmamaktadır. Bundan dolayı boya üretim endüstrisi atık suyu kirlilik giderme yöntemleri daha çok tekstil sektöründe uygulamaya alınmıştır. Boya üretim tesislerinde üretim sırasında farklı kimyasallar kullanılırken tekstil sektöründe de boya ile birlikte farklı yardımcı kimyasallar kullanılmaktadır. Bu durumda kimya sanayi boya üretim sanayi atık suları yüksek konsantrasyonlarda KOİ, toksik madde, AKM ve renk içerdiği yapılan deneysel çalışmalarda görülmektedir.

Bilinen konvansiyonel arıtma işlemleri ile bu tip atık sularda alıcı ortamın istediği deşarj parametrelerine ulaşmak oldukça güç olduğundan son yıllarda etkili atık su arıtımı için ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir.

1.2.Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Kimya sanayi atık sularının arıtımı içerdiği kompleks kimyasal maddelerden dolayı oldukça zordur. Atık sular yüksek konsantrasyonlarda KOİ, BOİ, toksik madde, AKM ve renk içermektedir. Atık suların toksik içeriği, biyolojik olarak arıtılabilirliğini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle atık suların arıtılmasında konvansiyonel arıtma proseslerine ek olarak ileri arıtma yöntemlerine başvurulması gerekir. Arıtma işlemleri de atık suyun karakterine, alıcı ortam deşarj standartlarına ve limitlerine göre tasarlanmalıdır.

Literatürde kimya sanayi koluna ait olan boya üretim tesislerinin arıtma işlemleri konusunda yeterli uygulama bulunamadığından ekolojik açıdan bazı riskler ortaya çıkmaktadır.

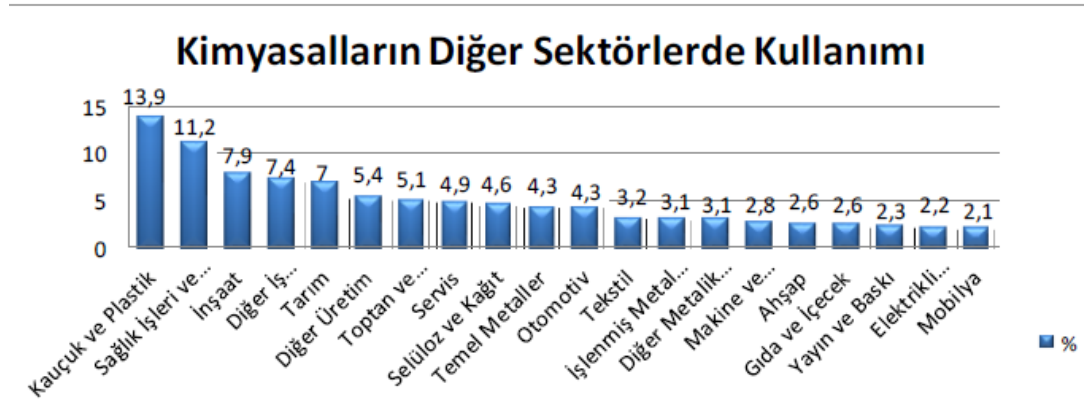
Bu çalışmada tekstil boya üretim atık sularının karakterizasyonunun belirlenerek fiziksel ve fiziko kimyasal yöntemlerden biri olan aktif karbon adsorpsiyon arıtma prosesi ve ileri oksidasyon yöntemlerinden fenton ve ozon oksidasyon arıtma prosesleri çalışılarak kirlilik yükünün ne kadar azaltılabileceğinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1.Kimya Sanayi, Tekstil Boya ve Kimyasal Üretim Prosesi ve Atık su Özellikleri

Geniş bir ürün çeşitliliğine sahip olan kimya sanayi tarafından üretilen ürünlerin %30'u doğrudan tüketiciye ulaşırken %70'i diğer sektörlerde yarı mamul veya hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu paralelde kimya sanayi hem yaşadığımız hem de diğer sektörler için önemli bir yere sahiptir.

Kimya sektöründe, temizlik malzemeleri, kozmetik ürünler, boyar maddeler, ilaçlar gibi tüketim malzemelerinin yanında tarım sektörü için önemli olan gübreler, tarım ilaçları üretilirken, tüm imalat sanayi için oldukça büyük öneme sahip organik ve inorganik kimyasallar, boyalar, laboratuvar kimyasalları, termoplastikler üretilmektedir. Kimyasalların diğer sektörlerde kullanımını şekil 2.1'de görebilirsiniz.



Şekil 2.1. Kimya sanayinin diğer sektörler ile ilişkisi (Kimya Sektörü Raporu 2016)

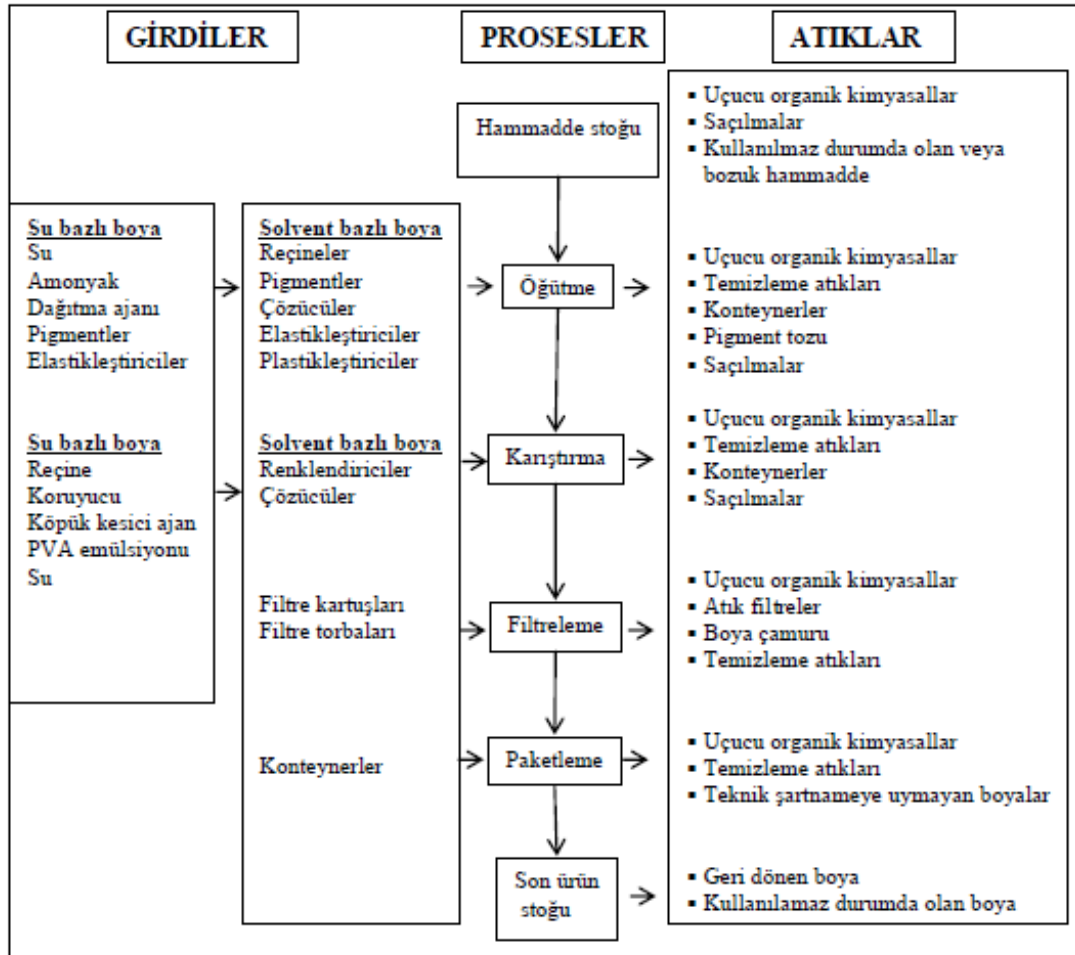
Türkiye’de kimya sektörünün en önemli sorunlarında biri diğer sektörler arasında en fazla ithalat yapan sektör olmasıdır. Sanayicinin ithalata yönelmesinin en önemli sebebi yurtiçi talebin fazla, üretimin ise az olmasıdır. Bu durum dünyadaki rakiplerimiz karşısında rekabet gücümüzü olumsuz yönde etkilerken, diğer taraftan da kimya sektörü katma değerinin yurtdışında kalmasına neden olmaktadır.

Sektörün önemli diğer sorunlarından biri de yatırım yapılacak yer konusudur. Bilindiği gibi kimyasalların üretimi çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yaratmakta ve bu tür kimyasallar tehlikeli kimyasal olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle kimya sektöründe

yapılacak yatırımlar çevre kirliliği ile paralellik gösterdiği için yatırım konusunda da ciddi sorunlar yaşatmaktadır. Çözüm olarak ortak arıtma sistemlerine olanak sağlayacak olan organize sanayi bölgeleri kurularak çevre sorunları en asgari düzeye indirmek mümkün olabilmektedir. Bu nedenle sektörün gelişmesi için organize sanayi bölgelerine yapılacak yatırımlar son zamanlarda ciddi önem kazanmıştır (Kimya Sektörü Raporu 2016).

Kimya endüstrisi çevreyi kirleten en önemli sanayi kollarını içermektedir. Kimya tesislerinin çevre üzerindeki en önemli salınımları havaya ve suya yapılan salınımlardan kaynaklanmaktadır.

Kimya sektörünün önemli kollarından biri de Tekstil boya üretim tesisleridir. Boya Endüstrisinin sahip olduğu tipik üretim prosesi ve bu endüstri tipi atık oluşumu şeması şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Boya endüstrisi tipik üretim prosesi ve atık oluşumu (Camcıoğlu 2010)

Tekstil boyalarının üretimi özellikle kullanım alanlarında boyama ve terbiye işlemlerinde en fazla su tüketen bir endüstridir. Tekstil firmalarından kaynaklanan atık sular, atık su bileşenleri ve hacimleri göz önüne alındığında diğer sanayi sektörleri arasında en fazla kirleten olarak değerlendirilmektedir (Tüfekçi 2007).

Tekstil boyamada, reaktif, direkt, dispers ve vat boyama gibi farklı teknolojiler uygulanmaktadır. Avrupa'da tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerin dağılımı %40 Reaktif, %12 Dispers, %22 Pigment, %5 Asit, %4 Baz ve %17 diğer sentetik organik renklendiricilerdir.

Boyar maddeler; Anyonik (Direkt, asit ve reaktif boyalar) suda çözünen, Katyonik (bazik boyalar) suda çözünmeyen, Noniyonik (Dispers boyalar) olarak sınıflandırılırlar. Tekstil sektöründe kullanılan boyar maddeler arasında en çok problem yaratan grubun reaktif boyalar olduğu söylenebilir.

Boyar maddeler yapısal çeşitlilik açısından, azo (monoazo, diazo, triazo, polyazo), antrakinin, triarilmetan ve ftalosiyanın gibi farklı kromoforik gruplar olarak değerlendirilirler. En büyük sentetik organik boya grubu, moleküler yapılarının bir parçası olan azot içeren (-N=N-) azo'dur. Ticari boyaların yarısından fazlası bu sınıfa aittir. Azo boyalar boyamada yaygın olarak kullanılırlar. Mutajenik ve kansorejendir ayrıca kimyasal ya da fotolitik işlemler ile çevresel açıdan önemli kirleticidir (Pandey 2007).

Tekstil boyaları, tekstil ürünlerine renk kazandırmanın yanı sıra bu ürünlere sahip olması istenen ışık, sürtünme, ter, su ve ütü haslıkları gibi özellikleri kazandırmak için uygulanan kimyevi maddelerdir

Terbiye işleminin en önemli girdilerinden olan tekstil boyaları, doymamış organik bileşikler olup kimyasal içerikleri değişik en az iki molekülden oluşurlar ve tekstil liflerinin boyanmasında kullanılırlar. Bu moleküllerden, boya taşıyıcı olarak adlandırılan bir molekül rengi oluştururken diğer molekül de rengin tekstil lifi üzerinde tutunmasını sağlar.

Boya üretim sanayi atık suları çoğunlukla ekipmanların temizlenmesi aşamasında oluşmakta olup, atık su yükünün %80'nini oluşturmaktadır.

Kimya sanayide en önemli atık su kirlilik kaynakları şunlardır:

- Kimyasal sentez
- Proseslerden gelen proses atık suları
- Atık gaz arıtma sistemleri
- Kazan su besleme sistemlerinden sızıntılar
- Soğutma çevriminden yapılan su tahliyeleri
- Reaktör & ekipman yıkama suları
- Kirlenmiş alanlardan gelen yağmur suları
- Üretim alan içerisindeki hammadde dökülme ve saçılmaları sonrası yapılan temizleme işlemleri sonrası oluşan atık sular

Bu kaynakların en önemli etkileri aşağıda yer almaktadır:

- Hidrolik yük
- Kirlenici madde muhteviyatı (yük veya derişim şeklinde belirtilmektedir)
- Suların toplandığı hazne üzerinde ikame veya toplam parametre şeklinde belirtilen etkileri ya da tehlike oluşturma potansiyeli
- Suların toplandığı haznede yaşayan organizmalar üzerinde toksisite verileri şeklinde belirtilen etkileri

Kimya sanayi atık sularının arıtımı içerdiği kompleks kimyasal maddelerden dolayı oldukça zordur. Atık sular yüksek konsantrasyonlarda KOİ, BOİ, toksik madde, AKM ve renk içermektedir. Atık suların toksik içeriği, biyolojik olarak arıtılabilirliğini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle atık suların arıtılmasında konvansiyonel arıtma proseslerine ek olarak ileri arıtma yöntemlerine başvurulmaktadır.

Arıtma işlemleri, alıcı ortam için düzenlenmiş yönetmeliklerde belirtilen atık su deşarj parametrelerine uyum sağlamak için atığın karakterine, konsantrasyonuna, akış hızına ve deşarj limitleri, su miktarı suyun tekrar kullanılabilme özelliği, müşterek kamu arıtım sistemlerinin mevcudiyeti gibi durumlar göz önüne alınarak göre geliştirilir. Bu kapsamda da pek çok ülke kimya sektörü için insan sağlığı sorunları ve/veya olumsuz çevresel etkiler potansiyelini azaltması gereken atık su deşarj düzenlemeleri geliştirmiştir.

Kimya sanayine ilişkin hem yerel mevzuat hem de AB mevzuat çalışmaları da yer almaktadır. Türkiye’de Atık su, toprak, hava kirliliğini önlemeye yönelik yönetmelikler mevcut olmakla birlikte kimya sektörüne yönelik en önemli çevre konulu düzenleme AB tarafından 17 Kasım 2005 tarihinde Avrupa Parlamentosu tarafından kabul edilen Reach (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi ve İzni) direktifidir. Türkiye’ de bu kapsamda ki Kimyasalların kaydı, değerlendirilmesi, izni ve kısıtlanması hakkındaki yönetmelik, 23 Haziran 2017 tarihinde, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayınlanmış ve uygulamaya alınmıştır. Bu yönetmelik uygulamalarının amacı kimyasalların dünya üzerindeki dolaşımını kontrol altına alarak insan sağlığı ve çevrenin yüksek düzeyde korunmasını sağlamak, maddelerin zararlarının değerlendirilmesine yönelik alternatif yöntemleri özendirmek, rekabeti ve yeniliği arttırmaktır. Su kirliliğinin kontrol altına alınması için Türkiye’de Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği 31 Aralık 2004 tarihinde Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından yayınlanmış 14 Şubat 2018 tarihinde revize edilmiştir. Bu yönetmelikte alıcı ortama su kirliliği parametreleri kapsamında deşarj limitleri tanımlanmıştır. Su kirliliği kontrol yönetmeliği tablo 10, tekstil sanayi atık sularının, tablo 14, kimya sanayi atık sularının alıcı ortama deşarj standartlarını içermektedir.

Atık suların arıtım işlemleri, atık suyun karakterine, mevcut standart ve yönetmeliklerde belirtilen deşarj kriterlerine bağlı olarak; fiziksel ve fiziko kimyasal arıtım yöntemlerinden; Koagülasyon & Flokülasyon, Adsorpsiyon, Filtrasyon ve iyon değişimi, Biyolojik yöntemlerden; Aerobik, Anaerobik ve Biosorpsiyon, ileri oksidasyon proseslerinden olan Fenton ve Ozon oksidasyon yöntemleri uygulanarak gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada, fiziksel ve fiziko kimyasal yöntemlerden biri olan aktif karbon adsorpsiyon arıtma işlemi ve ileri oksidasyon yöntemlerinden fenton ve ozon oksidasyon arıtma prosesleri çalışılmış ve değerlendirilmiştir.

2.2.Adsorpsiyon Prosesi

Adsorpsiyon teknolojisi atık suların içerisindeki boyar maddelerin giderilmesinde kullanılan fiziko-kimyasal prosesler arasında önerilen en etkili ve de ekonomik proseslerden birisidir. Adsorpsiyon, çözülmüş haldeki akışkan fazda belirli bileşenlerin katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan, faz yüzeyindeki yüzeye tutunma olayıdır. Adsorplanan türlere adsorban, yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir.

Adsorpsiyon ile rengin atık sulardan giderilmesi için organik ve inorganik adsorbant (sorbent) kullanılmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi her birinin birbirinden farklıdır. Adsorpsiyon prosesinde etkili parametreler, Adsorbanın yüzey alanı, ph, sıcaklık, tanecik büyüklüğü, boya/sorbent etkileşimi ve temas süresidir. Boyanın çözünürlüğü ve moleküler yapısı da prosesin performansında önemli faktörler arasında yer almaktadır. İnorganik malzemelerin, kimyasal ve mekanik olarak dayanıklılığı, sahip oldukları yüksek yüzey alanları ve de mikrobiyal olarak parçalanmaya karşı gösterdikleri direnç avantajlı taraflarıdır. Organik malzemelerin yenilebilir olması, ticari değeri düşük atıklar olmaları avantajları arasında sayılır (Forgacs 2004).

Adsorpsiyon ile renk giderimin de kullanılan en yaygın malzeme Aktif karbondur. Kullanılan aktif karbonun tipi ve atık suyun karakteri bu metodun performansında oldukça önemlidir. Dezavantajı performansı arttırmak için fazla miktarda aktif karbon kullanılması gerekliliğidir. Adsorpsiyonla renk giderimi adsorpsiyon ve iyon değişimi olmak üzere iki mekanizmanın bir sonucudur (Robinson ve ark. 2001). Birçok asit ve reaktif boyaların sudaki yüksek çözünürlüklerinden dolayı adsorpsiyonla atık sudan giderilmeleri çok zordur. Bu yüzden asit, reaktif, direk, metal kompleks ve bazik boyar madde gruplarının atık sudan giderilmesinde bu iki aşamalı mekanizma uygulanmaktadır. İlk aşamada adsorbant olarak geniş yüzey alanına sahip noniyonik polimerler kullanılmaktadır. İkinci aşamada ise atık su zayıf bazik iyon değiştiriciden geçirilir. Dispers boyalar gibi suda çözünmeyen boyar maddeler için bu yöntemin uygulanması mümkün değildir (Bahadır 2012). Ayrıca Robinson ve ark. (2001) adsorpsiyon işleminin boya/sorbent etkileşimi, sorbent yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fiziko-kimyasal faktörden etkilendiğini söylemişlerdir.

Aktif karbon, kil vb maddeler koku, tat veren maddeleri tutmak suretiyle giderilir. Önceden suların filtre edilmesinde mangal kömürü kullanılmış ancak bu kömür, aktif karbon

değildir, adsorplama (tutma) kabiliyeti oldukça düşüktür. Bu sebepten dolayı günümüzde pek kullanılmamaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

Hegazi (2013) yapmış olduğu bir çalışmada, adsorpsiyon işlemlerinin ağır metallerin atık sulardan giderilmesi için çeşitli araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanıldığını ve adsorban olarak aktif karbonun sıklıkla tercih edildiğini bildirmiştir.

Robinson ve ark. (2001) çalışmalarında anlattıkları adsorpsiyon prosesinde aşağıda listelenen çeşitli adsorbanların kullanılabilceğini örneklemiştir.

- a)Aktif karbon
- b)Turba/Torf
- c)Odun talaşı
- d)Uçucu kül ve kömür
- e)Silika jel
- f)Doğal kil, mısır koçanı, pirinç kabuğu vb.

Qiu ve ark. (2009) adsorpsiyonun kirlenmiş ortamlardan kirleticilerin uzaklaştırılması için en yaygın uygulanan tekniklerden biri olduğunu savunmuşlardır. Aktif karbon, moleküler elekler, polimerik adsorbanlar ve diğer bazı düşük maliyetli malzemelerin yaygın kullanılan adsorbanlar olduklarını ve adsorpsiyon söz konusu olduğunda, yöntemin performansı ve mekanizmaları hakkında daha fazla ayrıntıyı bilmek için termodinamik ve kinetik yönlerinin de dahil edilmesi gerektiğini bildirmişlerdir.

Aktif karbon genellikle düşük H_2S konsantrasyonuna (<15ppm) sahip hava akımlarında kullanılırlar. Daha yüksek konsantrasyonlar için de kullanılabilirler fakat karbon mineralin değişim maliyeti nedeni ile diğer sistemler daha ekonomik hale gelmektedir. Aktif karbon prosesi genellikle ileri arıtma sistemi olarak değil, kimyasal ya da biyolojik koku giderim ünitelerini takip eden ikinci kademe yani cilalama ileri arıtma kademesi olarak kullanılır.

Aktif karbon gözenekli yapısı sayesinde yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Hava aktif karbon yüzeyinden geçmeye zorlandığında kokulu bileşikler havadan gözeneklere transfer olurlar. Fiziksel bir çekim söz konusudur. Kokulu bileşiğin adsorpsiyonu çatlaklardaki boşluklar kokulu-renkli bileşikler ile dolana kadar devam eder. Aktif karbon kullanım ömrünü tamamladığında değişmesi ya da rejenere edilmesi gerekir.

Aktif Karbonun gözenekli yapısı Şekil 2.3’de verilmiştir.

a-mikro gözenekler

b, f-mezo gözenekler (dairesel ve silindirselsel)

c,e,d,-makro gözenekler (geçişli, dahili, yüzeysel)



Şekil 2.3. Aktif karbonun gözenekli yapısı (Dokuzoğlu ve ark. 2008)

Farklı özelliklerdeki aktif karbonların boyar madde adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı türde aktif karbonlar ile yapılan boya adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları (Cırık ve ark. 2013)

Boyar Madde	AC karakteristiği ^a	Adsorpsiyon kapasitesi ^b , (mg/g _{AC})	Referans
Acid Red 114	<i>d</i> : 500–710	101	Choy ve ark. (1999)
Polar Blue RAWL		101	
Polar Yellow		129	
Methylene Blue	(Merck); <i>d</i> : 90	980	Kannan ve Sundaram (2001)
Acid Yellow 36	m: talaç; <i>d</i> : 74–250; SBET: 516	184	Malik (2003)
Methylene Blue	(Filtrisorb 400); <i>d</i> < 106; SBET: 1216; pHPZC: 7.8	455 (pH 7)	El Qada ve ark. (2008)
Basic Red	(Filtrisorb 400); <i>d</i> < 106; SBET: 1216; pHPZC: 7.8	556 (pH 7)	
	m: BC; <i>d</i> < 106; SBET: 857; pHPZC: 6.3	588 (pH 7)	
Basic Yellow	(Filtrisorb 400); <i>d</i> < 106; SBET: 1216; pHPZC: 7.8	833 (pH 7)	
	m: BC; <i>d</i> < 106; SBET: 857; pHPZC: 6.3	625 (pH 7)	
Reactive Red 241 (hidrolize)	(Norit ROX 0.8); <i>d</i> < 50; SBET: 1032; pHPZC: 8.4	186 (pH 7)	Órfão ve ark. (2006)
	mod: HNO ₃ /ısı altında H ₂ ; <i>d</i> < 50; SBET: 987; pHPZC: 10.0	242 (pH 7)	
Acid Red 97	(J.T. Baker)	52	Gómez ve ark. (2007)
Acid Orange 61 169 Gómez		169	
Acid Brown 425		222	
Remazol Yellow	(Filtrisorb 400); <i>d</i> : 300–500; SBET: 1100; pHPZC: 7.2	1111	Al-Degs ve ark. (2000)
Remazol Red		400	
Remazol Black		434	

Çizelge 2.1. Farklı türde aktif karbonlar ile yapılan boya adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları (devam)

Boyar Madde	AC karakteristiği ^a	Adsorpsiyon kapasitesi ^b , (mg/g _{AC})	Referans
Basic Red 14	(Norit GAC 1240 PLUS); $d < 50$; SBET: 972; pHPZC: 9.7	546	Faria ve ark. (2004)
	mod: HNO ₃ ; $d < 50$; SBET: 909; pHPZC: 2.7	633	
	mod: H ₂ O ₂ ; $d < 50$; SBET: 949; pHPZC: 5.4	568	
	mod: HNO ₃ /ısı altında H ₂ ; $d < 50$; SBET: 972; pHPZC: 10.8	714	
Reactive Red 241 (hidrolize)	(Norit GAC 1240 PLUS); $d < 50$; SBET: 972; pHPZC: 9.7	190	
	mod: HNO ₃ ; $d < 50$; SBET: 909; pHPZC: 2.7	157	
	mod: H ₂ O ₂ ; $d < 50$; SBET: 949; pHPZC: 5.4	201	
	mod: HNO ₃ /ısı altında H ₂ ; $d < 50$; SBET: 972; pHPZC: 10.8	246	
Acid Blue 113	(Norit GAC 1240 PLUS); $d < 50$; SBET: 972; pHPZC: 9.7	310	
	mod: HNO ₃ ; $d < 50$; SBET: 909; pHPZC: 2.7	197	
	mod: H ₂ O ₂ ; $d < 50$; SBET: 949; pHPZC: 5.4	244	
	mod: HNO ₃ /ısı altında H ₂ ; $d < 50$; SBET: 972; pHPZC: 10.8	345	
Methylene Blue	(BPL, Calgon); SBET: 972; pHPZC: 8.6	309c (pH 5)	Wang ve ark. (2005)
	(BPL, Calgon) mod: HCl; SBET: 1015; pHPZC: 6.7	282 c (pH 5)	
	(BPL, Calgon) mod: HNO ₃ ; SBET: 987; pHPZC: 3.0	272c (pH 5)	
Congo Red	m: BC; d : 200–500; SBET: 370; VM/VT: 80.9; pHPZC: 12.2	189	Lorenc-Grabowska ve Gryglewicz (2007)
Astrazon Red F3BL	m: Çeker kamıÇı; d : 250–420; SBET: 607; TA: 840	942	Juang ve ark. (2002)
	m: Çeker kamıÇı; d : 250–420; SBET: 545; TA: 780	612	
	m: mısır koçanı; d : 250–420; SBET: 943; TA: 890	790	

a-Kısaltmalar: d , AC'nin tanecik büyüklüğü, μm ; m, menşei; SBET, BET yüzey alanı, m² g_{AC} -1; pHPZC, sıfır yük noktası; BC, bitümlü kömür; mod, modifiye; VM/VT, mezopor/toplam gözenek hacimsel oranı, %; TA aktivasyon sıcaklığı, °C.

b-Farklı olarak gösterilmedikçe, boya çözeltisinin doğal pH değerindeki Langmuir kapasitesini belirtir.

c-Adsorpsiyon kapasiteleri ikinci dereceden kinetik modelle belirlenmiştir.

2.3.İleri Oksidasyon Prosesleri

Atık su arıtma proseslerinden tekstil sektöründe daha çok fiziko-kimyasal prosesler uygulanmaktadır. Fakat yüksek renk, düşük BOİ, yüksek KOİ değerlerinin olduğu boyarmadde içeren atık suların arıtımında fiziko-kimyasal ve biyolojik gibi konvansiyonel arıtma yöntemleri renk giderimi ve KOİ gideriminin de yetersiz kalmaktadır. Fiziko-kimyasal proseslerden biri olan Koagülasyon-Flokülasyon prosesi dispers boya gibi suda çözünmeyen boyarmaddelerin bulunduğu atık sularda etkili sonuç sağlarken, direkt ve reaktif boya gibi suda çözünen boyar madde içeriği olan atık sularda bu yöntem etkili olamamaktadır. Konvansiyonel arıtma yöntemlerinde kirliliğin su fazından katı faza yani çamura dönüşmesi, adsorban maddelerin yenilenme gerekliliği nedeniyle de dezavantaj oluşturmaktadır (Forgacs 2004).

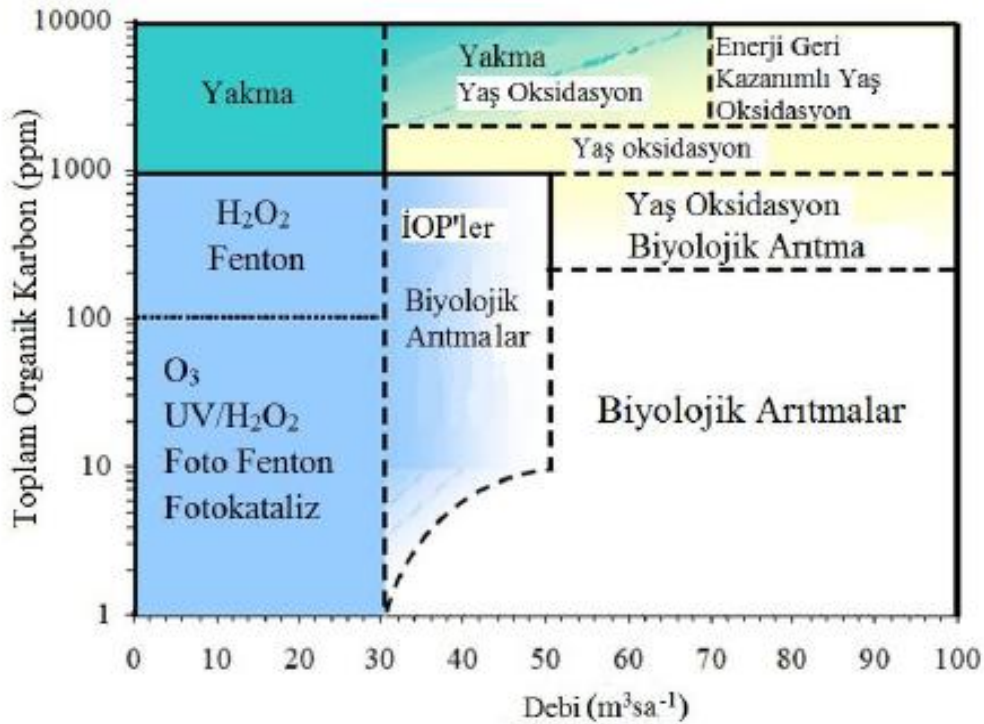
Özellikle kimya sanayi atık sularının arıtımı, içerdikleri kompleks kimyasal maddelerden dolayı oldukça güçtür. Bu nedenle bu tip atık su karakterizasyonuna sahip atık suların arıtılmasında konvansiyonel yöntemlere ek olarak ön arıtma ve / veya İleri Oksidasyon proseslerine başvurulmaktadır.

İleri Oksidasyon prosesleri ile kompleks kimyasal, toksik madde içeriği fazla olan atık suların arıtımı ile toksik olmayan kararlı son ürünler oluşabilmekte ve elde edilen su da tesis içerisinden yeniden kullanılabilir (Ge ve Qu 2004).

Kimya Endüstrisi ve özellikle de tekstil boya ve yardımcı kimyasal üretimlerinde kullanılan kompleks kimyasallar, yüksek toksisite, atık su karakterizasyonundaki farklılıklar, bu sanayi tesislerini, arıtım metodu olarak organik maddeleri son yıllarda hızlı ve seçici olmadan oksitleyebilen hidroksil radikallerini üreten ileri oksidasyon prosesleri kullanmaya yöneltmiştir. İleri Oksidasyon prosesleri ile yapılan deneysel çalışmalarda, renk gideriminin sağlandığı, atık suların toksik içeriklerinin kısmi, organik madde gideriminin tam olarak sağlandığı kanıtlanmıştır.

En yaygın kullanılan İOP'ler; Hidrojen peroksit varlığında (H_2O_2) UV ışınım, Ozonlama (O_3), Ozon varlığında UV ışınım, Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), Foto Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{+2}$) oksidasyonu ve ticarileşme potansiyeli olabilen ultrases (ses üstü ışınım) ve bu tekniklerin birlikte kullanıldığı sistemlerdir.

Şekil 2.4'de atık su debisi ve atık su toplam organik karbon değerine göre farklı ileri oksidasyon sistemlerinin uygulanma aralığı verilmiştir.



Şekil 2.4. Farklı ileri oksidasyon tekniklerinin uygulanma aralığı (Hancock 1999)

2.3.1.Fenton Oksidasyonu

Boya endüstrisi atık suları KOİ, Renk, kimyasal ve de toksisite içermektedir. Bu kirleticilerin alıcı ortama verilmesi ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Boyar maddeler sadece görüntü kirliliği dışında aynı zamanda biyolojik olarak parçalanmamaları ve de ekolojik sistem üzerinde toksisiteye sebep olmalarından dolayı atık suların arıtılmasında da önemli sorunlara neden olmaktadır (Kuo and W.G 1992).

Fenton prosesi özellikle (Fe^{2+} tuzları ile katalize edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmada inhibisyon etkisi yaratacak olan toksik maddelerin okside edilerek giderilmesinde uygun kimyasal oksidasyon metodudur (Kang and Chang 1997).

Biyolojik olarak parçalanamayan kalıcı organik maddelerin giderimin de ileri oksidasyon proseslerinin uygun olduğu görülmektedir (Aydın ve Sarıkaya 2002).

Fenton prosesi Henry John Horstman Fenton tarafından 1984 yılında bulunmuştur. Kimyasal oksidasyon metodu olan fenton prosesinde Hidrojen peroksit ile Fe^{2+} iyonlarının birlikte reaksiyonu sonrasında hidroksil radikallerinin oluştuğunu belirtmiştir (Dinç 2011). Radikal üreten sistemler Fenton reaktifi olarak adlandırılmaktadır. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitlenme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksit ile Fe^{2+} iyonları optimum oksidasyon şartları sağlandığında ve de asidik ortamda organik madde içeriği bulunan atık su sistemine eklenir ise aşağıdaki redoks reaksiyonları meydana gelir (Gökkuş ve Çiner 2010).



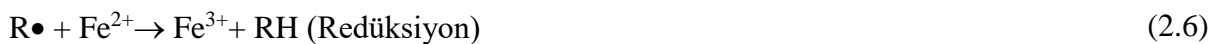
Ortamdaki Fe^{2+} hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek Fe^{3+} 'e yükseltgenir (Denklem 2.1).



Fe^{3+} 'ün katalizör etkisi ile hidroksil ve hidroperoksil radikal oluşum mekanizmaları ile hidrojen peroksit bozunur (Denklem 2.2). Oluşan $OH\bullet$ radikalleri ortamdaki organik kirleticiler (RH) ile reaksiyona girerek yeni organik radikallerin (R) oluşumuna neden olabilirler (Denklem 2.3).

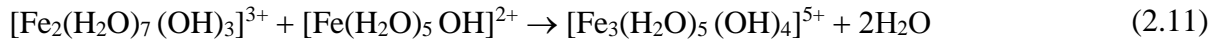
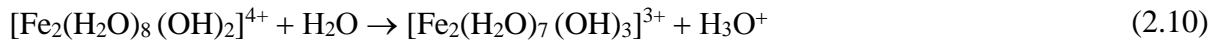
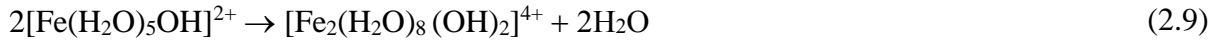
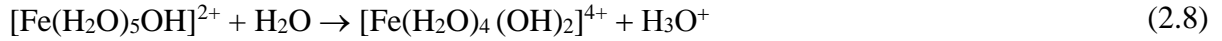
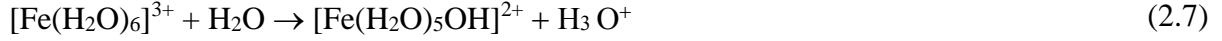


Bu aşamadan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur (Denklem 2.4, 2.5 ve 2.6).



Koagülasyon reaksiyonları ile organik maddeler parçalanarak ürünlere dönüşür bu da renk giderimi açısından önemli avantaj sağlar. Demir iyonları atık suya verildiği zaman

hidroksil iyonları ile ferrik hidroksi komplekslerini oluşturur ve denklem 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 deki koagülasyon reaksiyonlarını meydana getirir (Dinç 2011).



Fenton Oksidasyonuna Etki Eden Faktörler

pH

Fenton prosesi asidik ortamda (pH 2-5) etkin sonuç vermektedir. En iyi pH değeri 3,5' tir. Asidik koşullarda Fe (II) iyonları ve H₂O₂ daha karardır. Yüksek pH' da Fe⁺² iyonu Fe⁺³ kolloidlerine dönüşerek katalitik etkisini kaybetmektedir. pH değeri 3,5' dan düşük olduğu zaman redoks sistemi (H₂O₂ ve Fe⁺²) daha kararlı hale gelmektedir.

pH'ın yüksek olduğu ortam koşullarında hidrojen peroksitin oksitleme özelliği azaldığı için kararsızlaşmaktadır. Redoks sisteminin kararsız hale gelmesi KOİ ve renk giderimini olumsuz etkilemektedir.

pH'ın 4'ten yüksek olduğu durumlarda H₂O₂'nin OH• radikallerine parçalanma hızı düşerek demir iyonları demir hidroksit olarak çöker bu durumda fenton prosesinin verimini olumsuz etkiler (Özdemir ve ark. 2008).

Atık suya FeSO₄ verilmesi ile içerisindeki H₂SO₄ 'den dolayı pH'da düşüşler meydana gelir. H₂O₂ ilavesi pH'da daha büyük düşüşlere neden olur. Organik kirleticilerin organik asitlere dönüşmesi esnasında da pH'da düşüşler yaşanır. Bu nedenden dolayı fenton prosesi sırasında pH değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen optimum şartlarda gerçekleşmesi sağlanmalıdır (Duman 2006).

Fenton prosesinde maksimum verim için optimum pH değeri 2-4 aralığında olup, genellikle pH 3 civarındadır.

Sıcaklığın Etkisi

Organik kirletici giderimi düşük sıcaklık yerine yüksek sıcaklıkta daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışı H_2O_2 'nin hidroksil radikallerine parçalanma sürecinde etkilidir. Reaksiyon ilerledikçe sıcaklık artışı reaksiyon süresini azaltır. Bu durum hidrojen peroksidin 10-20 mg/l değerlerini aştığında gerçekleşir. Sıcaklığın 40-50 derecenin üzerine çıkması durumunda H_2O_2 , H_2O ve O_2 'ye parçalanacağından oksidasyon verimi düşer.

Atık su sıcaklığının düşük olduğu durumlarda renk giderimi için ilave Fe^{+2} iyonuna ihtiyaç duyulur. Bu durumda demir tuzu ile kimyasal çökelmeye ve dolayısıyla istenmeyen fazla çamur oluşumuna neden olacaktır.

Atık su sıcaklığının yüksek olması Fenton prosesinde serbest radikal yan ürünlerin oluşum miktarını hızlandırarak ilave edilen demir tuzu miktarını azaltır. Bir tekstil atık suyunda yapılan deneysel çalışmada 0,5 g/L H_2O_2 , 50 mg/L $Fe_2SO_4 \cdot 7 H_2O$ ve $60^\circ C$ atık su sıcaklığında renk giderimi tam olarak sağlanmış oluşan tuz geri kullanım olarak boya prosesinde değerlendirilmiştir (Sayal 1997). Fenton prosesinde en uygun sıcaklık aralığı 20-40 $^\circ C$ 'dir (Keriş 2008).

Demir iyonu (Fe^{+2}/Fe^{+3}) Etkisi

Demir iyonları, H_2O_2 üzerinde katalitik etkiye sahiptir. Fenton reaksiyonunda (Fe^{+2} / Fe^{+3}) in değeri ve başlangıçtaki miktarı H_2O_2 ile reaksiyonu sonrasında oluşacak hidroksil radikalleri miktarına etkisi nedeni ile önem taşımaktadır.

Hidroksil radikallerinin oluşum hızı, Fe^{+2} iyonu kullanılarak gerçekleşen fenton reaksiyonunda, Fe^{+3} iyonu kullanılarak gerçekleştirilen Fenton-Like reaksiyonu ile karşılaştırıldığında daha hızlıdır (Pignatello 1992).

Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu direk H_2O_2 ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturur. Fenton-like reaksiyonunda ise Fe^{+3} iyonu önce Fe^{+2} iyonuna indirildiğinden hidroksil radikallerinin oluşum hızı daha yavaştır.

Demir iyonlarının konsantrasyonunun artması ile H_2O_2 'nin, hidroksil radikallerine parçalama hızı demir iyonlarının katalitik etkisi nedeni ile artacaktır. Fakat ortamda optimum miktardan daha fazla demir iyonu olması durumunda (Fe^{+2} / Fe^{+3}) fenton reaksiyonundan gelen çok fazla miktardaki Fe^{+3} iyonu asidik ortamda $Fe(OH)^{+2}$ formuna geçerek demir

hidroksil çamuru oluşumuna neden olur (Derbalah ve ark. 2004). Bu durumda demir iyonlarının fazlaca kullanımı hidroksil radikallerinin süpürülmesine neden olarak fenton reaksiyonunun verimin düşmesine neden olur.

Ortamda daha az demir iyonu olması durumunda demir iyonunun hızlıca tüketilmesinden dolayı H_2O_2 'nin parçalanması durur ve verim azalır.

H_2O_2 Konsantrasyonu

Fenton prosesinde H_2O_2 artışı, hidroksil radikallerinin oluşmasından dolayı KOİ verimi artmaktadır. Fakat belirli değerin üzerinde H_2O_2 hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek daha düşük oksidasyon yeteneğine sahip HO_2 radikallerinin oluşmasına neden olur. Hidroksil radikallerini H_2O_2 tarafından tüketildiği durumlarda hem oksidasyon verimi azalır hem de kirleticilerin parçalanma hızı düşer (Neyens ve ark. 2003). Ayrıca optimum değerden fazla kullanılan H_2O_2 atık suyun KOİ yükünü de arttıracaktır (Gürtekin ve ark. 2008).

Fe/ H_2O_2 oranının etkisi

Demir iyonunun ve hidrojen peroksidin oranı reaksiyon süresi açısından önem taşımaktadır. Başlangıçta H_2O_2 fazla ise reaksiyon yavaşlar ve dolayısıyla süre uzar. Nedeni ise Fe^{+2} iyonunun, Fe^{+3} iyonuna hızlıca indirgenmesidir ki bundan dolayı da Fe^{+3} iyonunun zincir reaksiyonları ile H_2O_2 'nin ayrışması yavaşlar. Tam tersi durumda başlangıçta Fe iyonu miktarı hidrojen peroksida göre daha fazla ise reaksiyon hızlıdır ve dolayısıyla reaksiyon süresi de kısalmır. Nedeni de oluşan hidroksil radikallerinin, reaksiyon hızının fazla olması ile öncelikle Fe^{+2} iyonu ile reaksiyona girer, H_2O_2 ile girmez (Neyens ve ark. 2003).

Fenton Oksidasyonunun Avantajları ve Dezavantajları

Avantajları;

- Fenton radikalleri ile renk giderilebildiği gibi adsorbe edilebilir organohalidler de giderilebilmektedir (Kocaer 2002)
- Metal-kompleks boyalardan kaynaklanan ağır metaller, Fe (II) iyonları ile oksitlenerek nötralize olarak çökebilmektedirler (Kocaer 2002)
- Fenton prosesi boya moleküllerinin kromoforik gruplarını okside edebilme kapasitesine sahip olmasından dolayı renk giderimi oldukça yüksektir (Batıbay 2008)
- İlk yatırım maliyetiniz düşük olması
- Biyolojik arıtma da inhibisyona sebep olabilecek toksisitenin azalması

- Farklı proseslere uygun olabilmesi
- Toksik dayanıklı kimyasal bileşiklerin etkisiz hale gelmesi
- Kimyasal olarak inert çamur arıtımı
- Yüksek verimlilik
- Ek yardımcı ekipmanlara gerek duyulmaması
- Kirleticilerin kolay parçalanmasının sağlanması

Dezavantajları;

- Fenton prosesinde koagülasyon reaksiyonu da söz konusu olduğu için floklaşma işlemi ile birlikte atık sudaki kirleticiler çamura dönüşerek ilave çamur problemi ve de bertaraf maliyetini ortaya çıkarmaktadır (Robinson ve ark. 2001)
- Yüksek miktarda organik madde içeren boya banyosu ve yardımcı kimyasalları içeren atık suların fenton prosesi ile arıtımı zayıftır.
- İlave kimyasal maliyeti
- Optimum kimyasal reaksiyon şartlarının sürdürülmesinin zor olması
- Korozyon problemi (Keriş 2008)
- Köpük kontrolü ihtiyacı

2.3.2.Ozon Oksidasyonu

Ozon oksidasyonu tekstil atık su arıtımında kullanılan ileri arıtma proseslerinden biridir. Ozon prosesinde suda oluşan hidroksil gibi radikaller boyaların yapısındaki çift bağları hızlı bir şekilde parçalarken önemli ölçüde renk giderimini gerçekleştirmekte bunun yanında tekstil sektöründe proseslerde kullanılan zehirli maddelerin zehirlilik düzeyini azaltarak biyolojik arıtılabilirliği de arttırmaktadır (Gagol ve ark.2018).

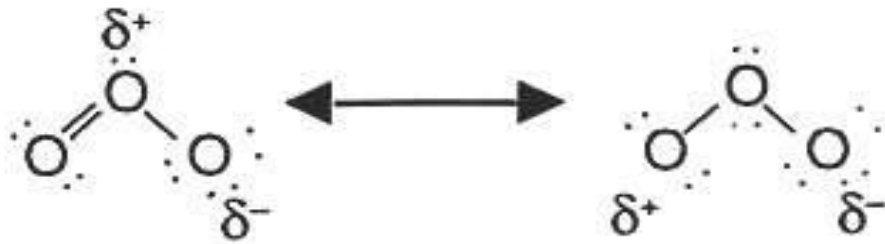
Ozon prosesi suda çözünmeyen dispers boya atık suları dışındaki boya atık sularında ciddi bir renk giderimi sağlar. Tekstil atık sularında ozon proses uygulamalarına yönelik araştırmalar incelendiğinde ozon üretiminin maliyetli olması nedeniyle de özellikle renk standardını uygulayan ülkelerde ozonlama tekstil endüstrisi atık su arıtımında kimyasal ve biyolojik arıtma prosesleri sonrasında uygulanmakta tek başına bir arıtma prosesi olarak değerlendirilmemektedir.

Ozon literatürden de görüleceği gibi atık sudaki biyolojik arıtılabilirliği sağlamak için atık suyun BOİ değeri arttırarak çalışılan ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Bu proses atık suyun içeriğine ve de boyar maddelerin karakterizasyonuna bağlı olarak istenilen verimin elde edilemediği bir proses de olabilmektedir. Ayrıca aşırı ozon tüketen endüstriler için işletme ve yatırım maliyetleri nedeni ile de yaygın uygulaması olmayan bu nedenden dolayı da daha çok içme suyu arıtımında kullanılan ileri oksidasyon prosesidir.

Boya üretim atık sularının BOİ değeri oldukça düşük olduğundan işletme maliyeti düşük olan aerobik biyolojik arıtma prosesleri uygulanamamaktadır. Ozonlamanın literatürde endüstriyel koşullarda boya üretim atık sularında araştırmaları yapılmamış olup bu çalışma kapsamında gerçekleştirilecektir.

Hızlı renk giderimi ve daha düşük seviyelerde KOİ değeri için ($KOİ < 50$ mg/l) sadece ozonlama prosesi yerine, ozon UV ve H_2O_2 ile beraber kullanılmakta ve daha etkin sonuçlar elde edilebilmektedir.

Kuvvetli bir oksidan olan Ozon 2,07 eV oksidasyon potansiyeline sahip bir gazdır. İleri oksidasyon proseslerinde organik madde oksidasyonundan hidroksil radikalleri sorumludur. Hidroksil radikalleri atık su içerisinde ki organik ve inorganik maddeler ile hızlı bir şekilde herhangi bir ayırım yapmadan reaksiyona girerler. Bu nedenle de kuvvetli oksidanttır (Akbal ve ark. 2002). Ozonun molekül yapısı Şekil 2.5’de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Ozon molekülünün yapısı (Şahinci 2014)

Alman bilim adamı Christian F. Schönbein tarafından 1840 yılında ortaya çıkarılmış ve daha sonra da üç atomlu olduğu belirlenen ozon, belirli bir karakteristik kokusundan dolayı yunanca ‘‘Ozein’’ olarak tanımlanmıştır (Rice 1999).

Ozon öncelikli olarak içme suyunun dezenfeksiyonunda ticari anlamda kullanılmış, atık su arıtımında 1970' li yıllarda ilk olarak ABD 'de kullanılmıştır. Ozonun atık su da etkili olduğu parametre renk giderimidir. Direk proses çıkışı ham suya uygulanabildiği gibi biyolojik arıtma çıkışına da uygulanmaktadır. Aynı zamanda koagülasyon-flokülasyon ve karbon filtrasyonunun verimini arttırmak, biyolojik arıtmada inhibisyona neden olabilecek zehirli maddeleri uzaklaştırmada ve de kendisinden sonraki sistemlerde oluşacak çamur miktarını azaltmak içinde kullanılmaktadır (Beltran 2004). Ozonun fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan Ozon (O₃), oksijen gazının (O₂) bir allotropudur. Gerek gaz gerek se de sulu çözültide özellikle hidroksil iyonunun da etkisiyle kararsız olan Ozon çok daha hızlı bozunur. Sıcaklığın artması, metaller ve metal oksitler bozunmayı hızlandıran diğer etmenlerdendir (Tünay 1996).

Çizelge 2.2. Ozon gazının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Şahinci 2014)

Özellik	Değer	Birim
Moleküler Ağırlık	48	g
Özgül Ağırlık (H ₂ O = 1)	2,144	---
Kaynama Noktası	(-119,9 ± 0,3)	⁰ C
Erime Noktası	(-192,5 ± 0,4)	⁰ C
111,9 ⁰ C'de Buharlaştırmanın Sınır Isısı	14,9	kJ/kg
183 ⁰ C'de Sıvı Yoğunluğu	1574	kg/m ³
0 ⁰ C ve 1 atm'de Buhar Yoğunluğu	2,154	g/ml
20 ⁰ C'de Suda Çözünürlüğü	12,07	mg/l
180 ⁰ C'de Buhar Basıncı	11	kPa
0 ⁰ C ve 1 atm'de Kuru Havaya Karşın Buhar Yoğunluğu	1,666	---
0 ⁰ C ve 1 atm'de Spesifik Buhar Hacmi	0,464	m ³ /kg
Kritik Sıcaklık	(-12,1)	⁰ C
Kritik Basınç	5532,3	kPa

Ozon Üretimi

Kararsız bir gaz olan ozonun taşınması ve depolanması mümkün değildir. Bu yüzden kullanılacağı yerde ve o anda üretilmesi gerekmektedir.

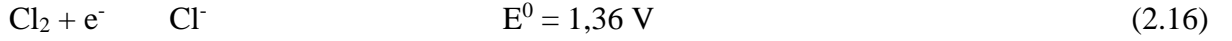
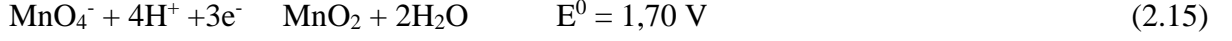
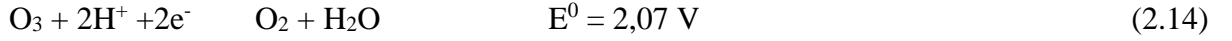
Ozonun doğal olarak oluşumu; atmosferin üst (stratosfer) ve alt (troposfer) kısımlarında farklı şekillerde oluşur. Atmosferin alt kısımlarında sağlanan elektrikse enerji ile ozon oluşumu sağlanır. Ancak bu oluşum sınırlıdır. Dış müdahale olmadan ozon konsantrasyonu 0,1 ila 0,4 ppm arasındadır (Ersoy ve Sanver 1994). Ozon, güneşin ultraviyole ışınları ve yüksek voltajlı enerji boşalması ile aşağıdaki yollar izlenerek gerçekleşir.

- Yüksek enerjili mor ötesi ışınlar, bir oksijen molekülüne (O₂) çarpar.
- Çarpma ile oksijen molekülü iki serbest oksijen atomuna ayrılır.
- Serbest kalan oksijen atomları, oksijen molekülleri ile birleşir.
- Bu birleşmeler sonucunda ozon molekülü (O₃) oluşur.

Ozon üretiminde kullanılan yapay yöntemler; elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleri ve elektrolitik ozon jeneratörleridir. En çok kullanılanı elektrik akımı ile çalışan ozon jeneratörleridir. Çalışma prensibi; kuvvetli bir elektriksel alandan oksijence zengin bir gaz geçirilmek koşulu ile gerçekleştirilir. Yoğun enerji nedeni ile bazı oksijen molekülleri parçalanır ve oluşan oksijen atomları diğer oksijen molekülleri ile birleşerek 3 oksijen atomlu ozon molekülünü oluşturur (Denklem 2.12 ve 2.13).



Ozon üretiminde kuru hava, PSA oksijeni ve de sıvılaştırılmış saf oksijen kullanılabilir. Oksijen kaynağı olarak kuru hava kullanıldığında %2, oksijen gazı kullanıldığında %6' ya kadar konsantre ozon akımı elde edilebilir. Ozonun oksidasyon gücü diğer kuvvetli oksidanlardan daha yüksektir. Denklem 2.14, 2.15 ve 2.16'da enerji değerlerinden görülebilmektedir (Tünay 1996).

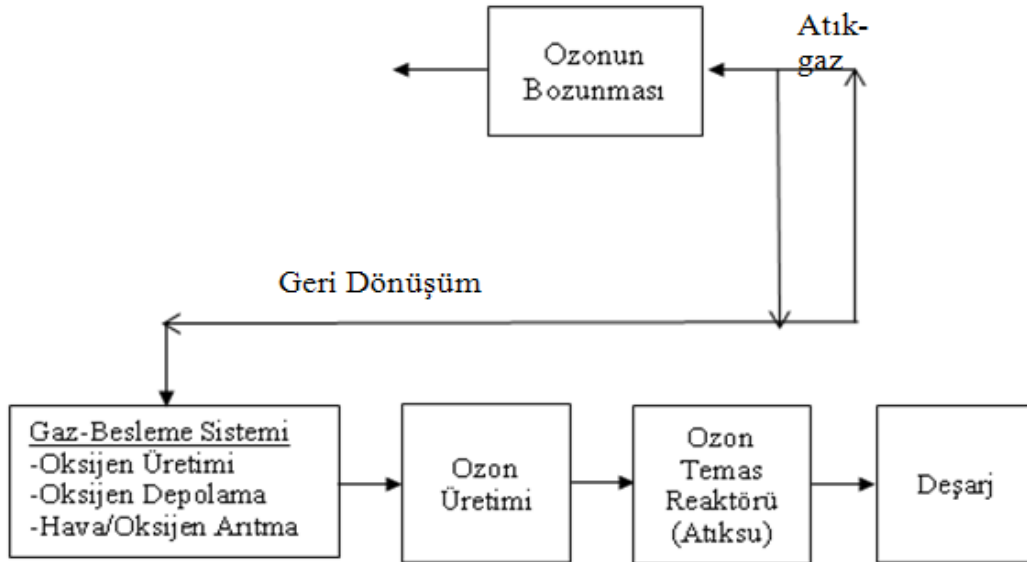


Bazik ortamda ise oksidasyon zayıflar (Denklem 2.17).



Ozon Üretim Prosesi

Gaz besleme sistemi, ozon jeneratörü, ozon temas reaktörü ve ozon bozulmasıdır. Ozon prosesi Şekil 2.6' da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Ozon prosesinin şematik diyagramı (EPA 1999)

Ozonun sudaki reaksiyonları

Ozonun sudaki organik ve inorganik maddeleri oksidasyon işlemi; hidroksil radikali, ozon gazı ya da ikisinin birleşimi ile gerçekleşmektedir. Ozon suyun içerisinde iki şekilde reaksiyona girmektedir. Bunlar;

Ozon molekülünün direk oksidasyonu, Serbest hidroksil radikallerinin oksidasyonundan daha yavaştır. Reaksiyon Asidik ortamda pH 2 ve altında gerçekleşir, denklem 2.18'de gösterilmiştir. Düşük pH'da ozon direkt reaksiyonlar üzerinden boya molekülündeki doymamış kromoforik bağları hedef alır ve elektrofilik, nükleofilik ya da dipolar adisyon gibi seçici reaksiyonlar gerçekleştirir. Sudaki ozon gazının konsantrasyonu, serbest hidroksil radikaline göre daha fazladır. Ozon gazı seçicidir. Direkt mekanizmada ozon molekülü kendisi elektron alıcısı gibi davranır.



Serbest hidroksil radikali ile oksidasyonu, pH 7 ve üzerinde gerçekleşir, denklem 2.19 ve 2.20'de verilmiştir. Ozon molekülü bozunarak hidroksil gibi serbest radikaller oluşturur ve bu radikaller organik ve inorganik kirleticileri yüksek hızda okside eder. Ozonun suda çözünmesi ile oluşan hidroksil radikallerinin gerçekleştirdiği oksidasyon yüksek pH, UV ışığı ve hidrojen peroksit ile baskın hale gelmektedir. Yüksek pH'da, indirek reaksiyonlar atık sudaki diğer kirlilik faktörlerine ek olarak boyar madde molekülünün rastgele oksidasyonu tarafından daha az etkili bir prosese gönderilir. Hidroksil radikalleri çok kuvvetli ve ozondan daha yüksek bir hızda seçici olmadan hem organik hem de inorganik kimyasallar ile reaksiyona girer. Hızlı hem de seçici olmalarından dolayı daha etkin oksidasyon sağlarlar. (Güneş 2006).



Denklemlerde kullanılan M Kirletici bileşenleri, M_{oksite} yükseltgenen bileşenleri ifade eder.

Ozonlamada etkili olan başlıca faktörler;

pH Etkisi

Ozonlama prosesinde etkili olan başlıca parametreler pH, sıcaklık, atık su bileşenleri mekanik karıştırma ve ozon dozu sayılabilir.

Ozonun atık su içindeki kirletici maddeler ile reaksiyonu pH bağımlıdır. İki tip reaksiyon oluşmaktadır. Direkt reaksiyonda atık suyun pH'ı asidik olmakta ve ozon O^{3+} formunda olup, boyar maddelerdeki çift bağlar ile seçici olarak reaksiyona girer. İndirekt reaksiyonda ise atık suyun pH'ı 7 ve üzerinde tutularak ozonun parçalanması ile oluşan hidroksil radikalleri hızlı ve seçici olmadan organik kirleticiler ile reaksiyona girmektedir. Bu durum bazı arıtma tesisi çıkış sularının yüksek pH'da ($pH > 8$) olması serbest radikal oluşumu ve önemli ölçüde renk giderimi için avantaj olarak düşünülebilir.

Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık artışı ozonun çözünürlüğünü, boyaların sıvı-gaz ara yüzeyindeki yarışını, atık su içindeki boyar maddelerin oksidasyon önceliğini etkilemektedir.

Artan sıcaklık ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üstü) ozonun oksijene ayrışma hızını arttırdığı için ozonun çözünürlüğünü düşürmekte aynı zamanda reaksiyon hızını da arttırmaktadır. Yapılan çalışmalar, sıcaklık artışının başlangıç aşamasında (5 dk.) ozonlama etkinliğini düşürdüğünü fakat devam eden artan muamele süresi (15 dk.) ile ozonlama etkinliğinin düşük sıcaklıktaki etkinlikle paralellik gösterdiğini belirlemiştir (Oğuz ve ark. 2005). Atık su içerisindeki yüzey aktif maddeler, ozon tüketiminde ve renk giderim hızında etkili olmaktadır.

Atık su bileşenlerinin etkisi:

Atık su içerisindeki boyar maddelerin çözünürlüğü ozon prosesinin verimini etkilemektedir. Basit kimyasal yapısına rağmen suda çözünürlüğü düşük olan dispers boyaların ozon ile renk giderimi oldukça düşüktür. Asit, direkt, reaktif gibi suda çözünürlüğü yüksek olan boyar maddeleri içeren atık suların ozon ile renk giderimi verimlidir (İnce ve ark. 2001).

Atık su içerisindeki boyar madde konsantrasyonunun artması ozonun verimini olumsuz etkilemektedir. Boyar madde konsantrasyonunun artması ile oluşan ara ürünlerin ozonu

tüketmesi reaksiyona girecek ozon miktarını da düşüreceğinden ozonlamanın verimi düşecektir.

Atık su içerisindeki boyar maddenin yapısı da ozon prosesi ile renk giderimini etkilemektedir. Sodyum içeren boyar maddenin ozon ile renk gideriminin potasyum içeren boyar maddelerinkilerine göre daha hızlı olduğu, elektron çeken gruplara sahip boyar maddelerin ozon ile renk gideriminin düşük olduğu söylenebilir.

Atık su içerisinde bulunabilecek klor, karbonat ve bikarbonat gibi yardımcı kimyasallar ozonlamada önemli olan moleküler ozonun ya da yüksek pH değerlerinde oluşan hidroksil radikallerinin bu kimyasallar tarafından tüketilmesi sonucu ozon prosesinin verimini düşürmektedir.

Reaktif boyarmaddelerin yardımcı kimyasalları olan tuz ve sodyum karbonatın renk giderim verimine etkisi olmamakla birlikte, sodyum karbonatın organik kirleticilerin giderilmesinde engelleyici etkisi olmaktadır. Dispers boyarmaddelerle yapılan çalışmalarda bu üretim proseslerinde yardımcı kimyasal olarak kullanılan dispergatorün renk giderim ve KOİ giderimi önemli ölçüde düşürdüğü yapılan çalışmalarda görülmüştür.

Mekanik karıştırmanın etkisi:

Ozon prosesinin etkinliğini sınırlandıran faktörlerden biri de ozonun gaz fazından sıvı faza kütle transferidir. Rotor ile mekanik karıştırma yapılan çalışmalarda rotor hızının artırılması ile oluşan santrifüj kuvvetin ozonun gaz fazından sıvı faza geçişinde kütle transferi katsayısını düşmesi, ozon ile çözeltinin etkileşim süresinin de kısılması ile renk ve KOİ giderim veriminin yükseldiği görülmüştür.

Ozon dozunun etkisi:

Ozon dozunun ya da ozonlama süresinin artması ozonlama etkinliğini arttırmaktadır.

Ozonun Avantaj ve Dezavantajları

Avantajları;

- Ozon oksidasyonunun uygulanması sonrasında halojenli organik bileşenler oluşmaz
- Ozonun gaz formundaki kullanımından dolayı atık su hacmi artmaz ve de çamur oluşumu gerçekleşmez
- Ozon, biyolojik olarak ayrışamayan maddeler ile de tepkimeye girebilir (Batıbay 2008)
- Su ve atık su arıtımında kullanılan diğer oksidasyonlara oranla çok kuvvetli bir oksidandır
- Dezenfektan olarak diğerlerine göre daha iyi ve hızlıdır
- Kısa reaksiyon süresinden dolayı, yer ihtiyacı azdır
- Çoğu organik ve inorganik kirleticiler ozonlama ile suda zararsız bileşiklere dönüştürülebilir. Bu ürünler biyolojik ve kimyasal prosesler ile kolayca bertaraf edilebilir
- Ozon, klor vb dezenfektan maddelerin reaksiyona giremediği, suya renk, tat, koku veren demir, mangan, siyanür, fenol, pestisitler ve ayrışması zor olan maddeler ile kolayca reaksiyona girebilir
- Ozon ile oksidasyon sonrasında klorlama sonrasında ortaya çıkan klorlu hidrokarbonlar, kloraaminler ve klorofenoller gibi suya toksik veya zararlı ürünler vermez
- Ozon koloidal bulanıklığın giderilmesinde de kullanılabilir
- Ozon gerektiğinde yerinde üretildiği için herhangi bir kimyasal depolanması söz konusu değildir
- Arıtma tesislerindeki alg büyümesinin kontrolünde kullanılabilir
- Ozonlama sonrası askıdaki katı maddelerin stabilitesi azalırken boyar maddelerin parçalanması sonrasında flok oluşturması ile bir sonraki arıtma proseslerinden kimyasal çöktürmenin KOİ giderim verimini de artırır (Marcucci ve ark. 2002)

Dez avantajları;

- Sistem kurulum maliyeti yüksektir. Konvansiyonel arıtma metotlarına göre işletme maliyeti de oldukça yüksektir.
- Ozon doğal humik maddeler ile reaksiyona girerek, biyolojik parçalanmaya karşı humik maddelerden daha hassas olan organik maddeler oluşur. Bunun sonucunda da borularda bakteri oluşumu gözlenir ki bu da su kalitesini olumsuz etkiler ve borulardaki su akışına zarar verebilir.
- Ozon su da artık olarak kalmadığı için, içme suyu iletim hatlarındaki sızıntı, sağlık riski açısından en büyük dezavantajdır.
- Yarı ömrünün kısa oluşu (yaklaşık 20 dakika), atık su içerisinde boyarmadde var ise bu zaman daha da kısalmaktadır.
- Ozon direk reaksiyonlarda seçici olduğu için bazı organik kirleticilerin giderilmesi için uzun sürelere ve konsantrasyonlara ihtiyaç gösterebilir.
- Ozon tek başına bir arıtma prosesi değildir. Ancak bir adım olarak kullanılabilir.

Ozonun uygulama alanları

Su ve atık su arıtımında ve de çevre mühendisliğinin hemen her alanında kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanları;

İçme suyu arıtımında;

- Tat, koku ve renk giderimi
- Dezenfeksiyon
- Sterilizasyon
- Organik maddelerin oksidasyonu
- Alg giderimi
- Toksik maddelerin giderimi
- Mikrokirleticilerin oksidasyonu
- Demir, mangan ve diğer ağır metallerin giderimi

Atık su arıtımında;

- KOİ ve BOİ giderimi
- Biyolojik arıtılabilirliğinin arttırılması (ön arıtma)

- Renk ve koku giderimi
- Uçucu organik maddelerin oksitlenmesi
- Organik ve inorganik maddelerin dekompozisyonu veya giderilmesi
- Çözünmüş oksijenin artırılması
- Bulanıklığın azaltılması
- Arıtma tesisi çıkış sularının dezenfeksiyonu
- Biyolojik çamur organiklerinin kısmı veya tamamen oksitlenmesi
- Biyolojik çamurun kısmı oksidasyon ile substrat olarak geri devredilmesi
- Çökeltmeyi önleyici mikroorganizmaların giderilmesi

2.4.Literatürde Yapılan Çalışmalar

Boya üretim endüstrisi atık sularının arıtım işlemlerine ait literatürde pek bilgiye rastlanmaktadır. Boya üretim endüstrisi, tekstil endüstrisi sanayisine hizmet veren kimya sanayi kollarından biri olduğu için arıtım işlemleri araştırması literatürde daha çok tekstil sektöründe yapılmıştır.

Adsorpsiyon Prosesi Literatür Çalışmaları

Adsorpsiyon prosesi konvansiyonel arıtma metotlarında kararlı kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son zamanlarda en çok uygulanan proseslerden biri olmuştur. Özellikle boya/solvent etkileşimi, kullanılan adsorban malzemenin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok değişken faktörün etkisi altında olmaktadır. Aktif karbon ile renk giderimi özellikle asidik, bazik, Dispers boyalar için etkin olurken, reaktif ve direkt boyalar için daha az KOİ ve renk giderimi söz konusu olmuştur (Kocaer ve Alkan 2002).

Adsorpsiyon ile renk giderimi; boya/sorbent etkileşimi, sorbent yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fiziko kimyasal faktörlere bağlıdır. (Kumar ve ark. 1998).

Aktif karbon özel molekül yapısından dolayı bazı boya türleri için iyi bir adsorplama potansiyeline sahiptir. Aktif karbon ya granül halde ya da toz halinde kullanılabilirler. Özellikle toz Aktif karbon adsorplama prosesi ile yüksek renk giderimi elde edilmiştir.

Düşük molekül ağırlığına sahip asit ve reaktif boyaların adsordiyonu düşük, yüksek molekül ağırlığına sahip bazik ve direkt boyaların adsorpsiyonunun yüksek, özelliği hidrofobik olan reaktif boyaların ise adsorpsiyonunun orta-yüksek derecede olduğu görülmüştür.

Suda çözünürlüğünün düşük olması dispers, küp ve pigment boyaların karbon üzerindeki adsorpsiyonunda düşük olmasına sebep olmuştur (Reife ve Freeman 1996).

Toz aktif karbon; asit boyaların ve katyonik mordan boyaların giderimin de yüksek verimlilik, reaktif, direkt, sülfür ve dispers boyaların giderimin de de iyi bir performans gösterdiği kanıtlanmıştır (Raghavacharya 1997).

Aktif karbonda yüzey yükü nötr olduğundan fiziksel adsorpsiyon baskındır. Bundan dolayıdır ki aktif karbonun asidik ve bazik boyalara karşı adsorplama kapasitesi artmaktadır. (Robinson ve ark. 2001).

Aktif karbon yöntemi ile Asidik ve bazik boyalar da yapılan deneysel çalışmalar sonucunda arıtma veriminin kullanılan aktif karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlı olduğu belirlenmiştir (Anjaneyulu ve Hima Bindu 2001).

Yapılan deneysel çalışmalar ile Aktif Karbon Adsorpsiyonunun düşük moleküler ağırlıklı boyalarda aktif karbona iyi adsorbe olduğu bulunmuştur. Bu yöntemin tam ölçekli uygulamaları, maliyetinin ve de yüksek rejenerasyon (yenilenme) masraflarının yüksek olması nedeni ile kısıtlıdır. Rejenerasyon performansı azaltırken, aktif karbon kullanımının artırılması ile bu dezavantaj giderilebilir. Aktif karbon pahalı olması tekrar aktive edilebilirliği gündeme getirmekte bu uygulamanın da adsorban miktarında %10-15 gibi kayıpları meydana getirir (Anjaneyulu ve Hima Bindu 2001).

Aktif karbon adsorpsiyon prosesi ile biyolojik arıtım proseslerinin birlikte kullanımı günümüzde oldukça önem kazanmıştır (Slokar ve Marechal 1998).

Fenton Oksidasyonu Literatür Çalışmaları

Fenton prosesi literatürde tekstil atık sularının arıtımı ve biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması için daha çok çalışılmış ileri oksidasyon arıtma prosesidir.

Bu sistemde asidik ortamda (pH <4) hidrojen peroksit (H₂O₂) ve Fe(II) reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturur. Hidroksil radikalleri kuvvetli bir oksitleyicidir ve su içindeki organik kirleticileri parçalayarak kirliliği önemli ölçüde azaltır. Yapılan çalışmalar bu prosesin tekstil atık sularının biyolojik arıtılabilirliğini arttırdığı, %55-85 arasında KOİ ve %98'in üzerinde Renk giderimi sağladığını göstermektedir (Lin and Chen 1997).

pH'ın 4' ten yüksek olduğu durumlarda H₂O₂'nin OH• radikallerine parçalanma hızı düşerek demir iyonları demir hidroksit olarak çöker bu durumda fenton prosesinin verimini olumsuz etkiler (Özdemir ve ark.2008).

Fenton prosesinde H₂O₂ artışı, hidroksil radikallerinin oluşmasından dolayı KOİ verimi artmaktadır. Fakat belirli değerin üzerinde H₂O₂ hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek daha düşük oksidasyon yeteneğine sahip HO₂ radikallerinin oluşmasına neden olur. Hidroksil radikallerini H₂O₂ tarafından tüketildiği durumlarda hem oksidasyon verimi azalır hem de kirleticilerin parçalanma hızı düşer (Neyens ve ark.2003). Ayrıca optimum değerden fazla kullanılan H₂O₂ atık suyun KOİ yükünü de arttıracaktır (Gürtekin ve ark. 2008).

Demir iyonlarının konsantrasyonunun artması ile H₂O₂ 'in, hidroksil radikallerine parçalama hızı demir iyonlarının katalitik etkisi nedeni ile artacaktır. Fakat ortamda optimum miktardan daha fazla demir iyonu olması durumunda (Fe⁺² / Fe⁺³) fenton reaksiyonundan gelen çok fazla miktardaki Fe⁺³ iyonu asidik ortamda Fe (OH)⁺² formuna geçerek demir hidroksil çamuru oluşumuna neden olur. Bu durumda demir iyonlarının fazlaca kullanımı hidroksil radikallerinin süpürülmesine neden olarak fenton reaksiyonunun verimin düşmesine neden olur (Derbalah ve ark.2004).

Yapılan çalışmalar Fenton prosesi ile tekstil atık su arıtımın yapılabileceği verim alınabileceği kanıtlanmış olsa bile özellikle merserizasyon işlemi sonrası oluşan alkali karakterdeki tekstil atık suların bu proses ile pH'ın fenton reaksiyonu için düşürülme çalışması ve tekrar yükseltilmesi zorunluluğu bu prosesin uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.

Boyama prosesi atık sularında fenton prosesi sonrasında %70-86 gibi yüksek KOİ ve %98'in üzerinde renk giderimi sağlanabilmektedir.

Fenton oksidasyon prosesinin düşük pH gerektirmesi ve arıtma sonrasında pH yükseltilmesi gerektirdiğinden çok fazla sanayide uygulaması yoktur. Boya üretim endüstrisi atık suları pH değeri ortalama olarak 1,5-2 değerinde olduğundan fenton oksidasyonunun

ekonomik olabileceği söylenebilir. Fakat literatürde boya üretim atık suları üzerinde yapılmış fenton oksidasyon performansını gösteren ve ekonomik açıdan uygulanabilirliğini değerlendiren bir çalışma görülmemektedir.

Ozon Oksidasyonu Literatür çalışmaları

Ozon oksidasyonu ile yapılan çalışmalar daha çok tekstil atık sularında uygulanmış ileri oksidasyon prosesidir.

Ozon, suda oluşturduğu radikaller ile beraber kullanıldığında boyalardaki çift bağları parçalayarak hızlı bir şekilde renk giderimi sağlarken tekstil prosesinde kullanılan pek çok toksik maddenin zehirliliğini azaltarak biyolojik arıtılabilirliği arttırmaktadır (Baig ve Liehti 2001).

Ozon boya çeşitlerinden Dispers boya dışındaki boya atık sularında %100'e yakın bir renk giderimi sağlar. Bu kapsamda literatürde pek çalışma mevcutken Ozon üretiminin maliyetli olması nedeni ile özellikle renk standardı olan ülkelerde tekstil atık su arıtımında kimyasal ve biyolojik arıtma proseslerinden sonra uygulanmaktadır (Gahr ve ark. 1994).

Ozon oksidasyonu ile renk tamamen giderilirken KOİ giderimi düşük kalmaktadır (%25-45). UV ve Hidrojen peroksit (H_2O_2) ozon ile birlikte uygulandığında hidroksil radikalleri daha fazla oluşarak hızlı renk giderimi sağlanırken KOİ giderimi düşük seviyelere ($KOİ < 50$ mg/l) indirilebilmektedir.

Ozon oksidasyonu sonrasında askıda katı maddelerin dayanıklılığının azalması ve boyar maddelerin parçalanarak flok oluşturması bir sonraki kimyasal arıtma ve UF gibi arıtma proseslerinin KOİ giderme verimini arttırmaktadır (Marcucci ve ark.2002).

Tekstil atık sularında yapılan ozon oksidasyonu literatür çalışmalarına bakıldığında ozon oksidasyon prosesi tek başında değil de ara veya son arıtma prosesi olarak renk gideriminde kullanılabileceği görülmektedir.

Ozon oksidasyon prosesinin atık sulardaki BOİ değerini arttırması biyolojik arıtılabilirliğide arttırmaktadır. Bu nedenle de yıllardır üzerinde çalışılan temel proseslerden biri olmaktadır (Ulucan-Altuntas ve Ilhan 2018).

Ozon oksidasyonu prosesi aşırı ozon tüketen endüstrilerde işletme ve yatırım maliyetleri nedeni ile atık su arıtımında uygulaması olmayan bir teknoloji olup daha çok içme suyu arıtımında ülkemizde de kullanılmaktadır. Boya üretim atık sularının BOİ değeri çok düşük olduğundan işletme maliyeti düşük olan aerobik biyolojik arıtma prosesleri uygulanamamaktadır.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar çizelge 3.1’de tanımlanmıştır. Kullanılan kimyasalların hepsi analiz saflığındadır.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasal adı	Marka	Cas No
Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄) %95-97 saflıkta	Merck	7664-93-9
PAC-Norit [®] SA 2 Toz aktif karbon (686 m ² /g specific surface area)	Acros Organics	7440-44-0
Potasyum İyodür (KI) %5 saflıkta	Sigma-Aldrich	7681-11-0
Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) %30 saflıkta	Merck	7722-84-1
Demir (II) Sülfat Heptahydrate	Sigma-Aldrich	7782-63-0

3.2.Çalışmada Kullanılan Kimya Endüstrisi Atık suyu ve Kimyasal Arıtma Aşamaları

Deneysel çalışmalar için Atık su numunesinin alındığı tesiste mevcut durumda; Tekstil Boyaları, Tekstil Kimyasalları, Madeni Yağlar (Tekstil Yağlama Yağları, harman yağları, Aktarma Yağları) gibi ürünlerin üretimi yapılmaktadır. Polyester, pamuk, akrilik ve poliamid elyafa değer katmak için Dispers boya, reaktif boya, akrilik boya, asit boya, pigment ve kimyasal gruplarında sıvı, toz ve dispersiyon olarak değişik formlarda ürünler sunmaktadır.

Sıvı boyalar, baskı işletmelerine uygulama avantajları, kullanım konforu, maliyet ve zaman tasarrufu sağlayan çevre dostu boyalardır.

Tesiste üretilen baskı boyaları ve baskı yardımcı kimyasalları REACH, Oeko-Tex gibi yönetmeliklere, lider markaların ve perakendecilerin yasaklı kimyasal listelerine uygunluk göstermektedir.

Tesiste işletme aşamasında endüstriyel atık su çıkışı bulunmaktadır. Mevcut durumda Atık su kaynakları Çizelge 3.2’ de ve aşağıda belirtilmiştir;

- Proses atık suları
- Reaktör/Kazan yıkama atık suları
- Diğer (yer yıkama vs)
- Yardımcı Tesisler (Kazan Blöf Suyu, Soğutma Suyu)
- Evsel Atık su

Proses Atık suları;

Üretim sırasında aşağıdaki işlemler sonrasında atık su oluşmaktadır.

Toz şeklindeki ürünlerin üretimi sırasında sulu olarak elde edilen kekin filtrepresten geçirilmesi sonrasında filtrepres atık suyu oluşmaktadır. Vakum suları sulu kimyasal çözeltilerde vakum yöntemiyle suyun alınması sonrası oluşmaktadır. Ürünlerin üretimi sırasında gerekli olan su, Reverse Ozmos cihazından geçirildikten sonra kullanılmaktadır. Osmoz ile su elde etme işlemi sırasında atık su oluşmaktadır.

Reaktör/Kazan Yıkamaları sonrasında oluşan atık sular;

Reaktör ve kazanlarda üretim sonrasında yeni ürüne geçildiğinde yıkama yapılmaktadır. Yıkama sonrasında atıksu oluşmaktadır.

Diğer Yıkamalar sonrası oluşan atık sular;

Tesiste zemin yıkama ve yardımcı ekipmanların yıkanması için su kullanılmaktadır. Kullanılan suyun tamamı atık su olarak oluşmaktadır.

Yardımcı Tesislerden oluşan atık sular;

Soğutma kulelerinde ve kazan takviye suyu olarak kullanılmaktadır. Buhar kazanlarında blöfle atılan su takviye edilmektedir. Tesiste mevcut durumda kapalı ve açık soğutma sistemleri bulunmaktadır. Soğutma suları kirlendikçe boşaltılmaktadır. Soğutma atık suyu oluşmaktadır.

Tesiste bulunan ekipmanlardan sızdırmazlık kontrolü ve hidrant testleri için su kullanılmakta olup, atık su oluşmaktadır.

Tesiste atık gaz yıkama amaçlı gaz yıkama sistemleri bulunmaktadır. Bu sistemlerden de atık su oluşmaktadır.

Evsel Nitelikli Atık Sular;

Tuvalet, mutfak gibi personelin kullandığı sulardan da evsel nitelikli atık sular oluşmaktadır.

Çizelge 3.2. Tesisin atık su kaynakları

Atık su Kaynak Adı	Atık su oluşum alanları
Proses suyu	Tekstil boyaları üretimi
	Tekstil yardımcı kimyasalları üretimi
	Su yumuşatma-reverse osmoz
Reaktör/Kazan Yıkamaları	Tekstil boyaları reaktör yıkaması
	Tekstil yardımcı kimyasalları reaktör yıkaması
Diğer yıkamalar	Zemin yıkama ve yardımcı ekipman yıkaması
Yardımcı tesisler	Arıtma için (kimyasal çözdürme, temizlik vb)
	Takviye kazan suyu
	Soğutma suyu
	Hidrant testleri ve sistematik kaçaklar
	Atık gaz yıkama sistemi
	Bahçe sulama
Evsel	Personel kullanımı sonrası oluşan atık sular (tuvalet, yemekhane vs)

Kimyasal Arıtma Tesisi;

Mevcut durumda oluşan evsel ve endüstriyel atık sular, tesis bünyesinde bulunan 1000 m³/gün kapasiteli ön arıtma işlemine tabi tutulduktan sonra, atık su kanalları vasıtasıyla Ç.O.S.B. Merkezi Atık su Arıtma Tesisine verilmektedir.

Tesiste Bulunan Ön Arıtma Tesisi Çalışma Prensibi ve Özellikleri;

Ön arıtma tesisi Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi'nin istediği deşarj standartlarını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır.

Atık su Arıtma Tesisi; ara terfi, ön nötralizasyon, ön çöktürme, dengeleme, hızlı ve yavaş karıştırma, kimyasal çöktürme, çamur yoğunlaştırma havuzlarından ve dekantör gibi bölümlerden oluşmaktadır.

Cazibe ile gelen atık su manuel temizlemeli ızgaradan geçirilir. Izgaradan geçirilen atık su daha sonra pH değerini ayarlamak ve kimyasal olarak çökebilen katı maddeleri gidermek amacıyla Ön nötralizasyona alınır. Bu havuza kostik veya kireç dozajlaması yapılarak çökebilen koagülantların oluşması sağlanır. Oluşan bu koagülantlar daha sonra dip ve yüzey sıyırıcısı bulunan ön çöktürme tankına alınır. Bu tankta çöken çamur pompa ile çamur yoğunlaştırma tankına alınır.

Atık su buradan dengeleme havuzuna alınır. Havuzda çökebilecek katı maddeler opsiyonel olarak düşünülen pompa ile çamur yoğunlaştırma tankına basılır. Dengeleme havuzundaki terfi pompaları ile atık su kimyasal arıtmaya basılır.

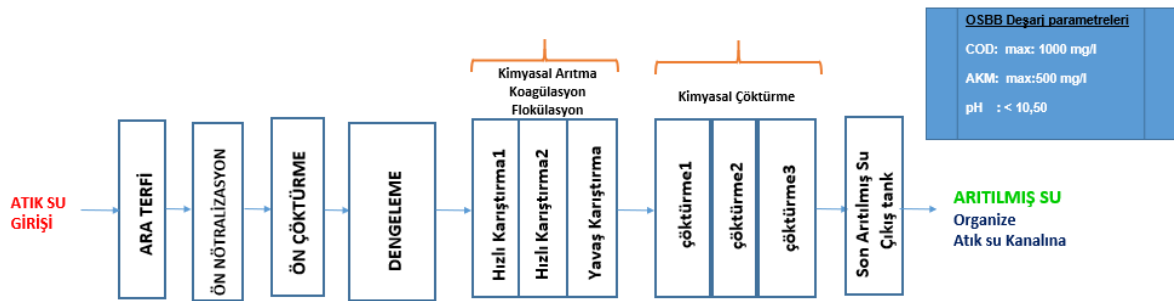
Şekil 3.1'de Tesisin kimyasal arıtma kademeleri gösterilmiştir. Kimyasal arıtma sırasıyla hızlı karıştırma 1, hızlı karıştırma 2, yavaş karıştırma tankı ve çöktürme tanklarından oluşmaktadır.

Kimyasal arıtma için sürekli sistem seçilmiştir. Bu sistemin ilk kademesi olan hızlı karıştırma tankı 1' de atık suya koagülant olarak FeCl₃, hızlı karıştırma 2' de atık suya pH kontrollü olarak kireç dozajlaması yapılır ve karıştırıcı ile atık su ve kimyasal maddelerin reaksiyonu sağlanır, flok oluşumu gözlenir. Daha sonra atık su cazibe ile yavaş karıştırma tankına geçer. Bu tankta, oluşan flokların yapısını kuvvetlendirmek ve çökelmeyi hızlandırmak amacı ile otomatik olarak poli elektrolit dozajlaması yapılır.

Yavaş karıştırma tankından cazibe ile çöktürme tankına geçen atık su burada uygun bekletme süresi içerisinde çökme işlemine tabi tutulur. Çöktürme işlemini hızlandırmak amacıyla lamellalı sistem seçilmiştir. Kimyasal çöktürme tankında çöken çamur konik tabanlardan çamur tahliye pompaları ile çamur yoğunlaştırma havuzuna verilir.

Kimyasal arıtmadan çıkan atık su savaklanarak Organize Bölgenin deşarj kanalına verilmektedir.

Sistemde oluşan çamurlar, çamur yoğunlaştırma ünitesinde mekanik yoğunlaştırıcı vasıtasıyla yoğunlaştırma işlemine tabi tutulur. Daha sonra çamur, çamur pompası vasıtasıyla Dekantöre verilip susuzlaştırılır ve kek haline getirilip uzaklaştırılır.



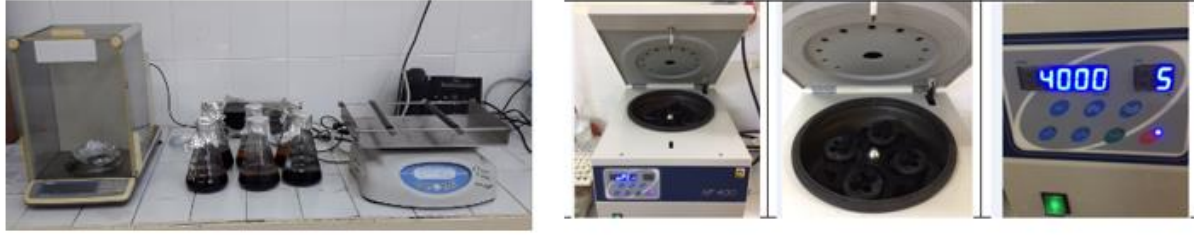
Şekil 3.1. Tesisin kimyasal arıtma kademeleri

Bu çalışmada kullanılan atık su numuneleri 24 saatlik kompozit numunelerdir. Kompozit atık su numuneleri kimyasal arıtma çıkışına konulan PR4-PR7 Peristaltik Dozaj pompasının kullanıldığı kompozit numune alma cihazı ile alınmıştır.

3.3.Adsorpsiyon Çalışmaları

3.3.1.Deney Düzenegi ve Yürütülüşü

Adsorpsiyon çalışmaları 250 ml'lik erlenler kullanılarak, aktif atık su hacmi 200 ml ile yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında Biosan marka orbital çalkalayıcı ile yapılmış olup, deneyler kesikli olarak yürütülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinde adsorban madde olarak toz aktif karbon kullanılmıştır ve adsorpsiyon sonrasında numunelerdeki toz aktif karbonların ayrılması için Nüve marka santrifüj kullanılmıştır. Numunelerde KOİ ve renk ölçümleri yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarındaki deney düzenegi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Toz aktif karbon adsorpsiyon deney düzeneği

Atık suyun adsorpsiyon prosesi ile arıtımı çalışmalarında ilk olarak optimum pH ve süre çalışması yapılmıştır. Bunun için 200 ml atık suya 1 g toz aktif karbon kullanılarak (5g/l toz aktif karbon konsantrasyonu) pH 5, 7 ve 9 olarak şekilde 3 farklı erlen hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmasında çalkalama hızı 150 rpm olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon prosesindeki uygun çalkalama süresinin belirlenmesi için 30, 60, 90, 120, 150, 180 dakikalarda numuneler alınmıştır. Numuneler Nüve marka santrifüj cihazında 4000 rpm hızda 5 dakika santrifüj edildikten sonra KOİ ve renk ölçümleri yapılmıştır.

Optimum pH ve süre çalışmasında belirlenen pH 5 değerinde farklı toz aktif karbon miktarlarında, 1,5 saat çalkalama süresinde ve 150 rpm çalkalama hızında 2. Deney seti oluşturulmuştur. 2. Deneyde aktif karbon konsantrasyonları 4, 6, 7, 8, 9, 10, 20 ve 30 g/L olarak belirlenmiştir. 1,5 saat adsorpsiyon süresi sonunda alınan numuneler 4000 rpm hızda 5 dakika santrifüj edildikten sonra KOİ ve renk ölçümleri yapılmıştır.

3.4.Ozon ile Oksidasyon Çalışmaları

3.4.1.Deney Düzeneği ve Yürütülüşü

Ozon oksidasyonu deneyinde ozon üretimi için ortam havası ile çalışan Degremont Technologies marka Triogen model ozon jeneratörü, 4litre kapasiteli ozon reaktörü, hava pompası ve gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır. Deneyler 500 mililitrelik gaz yıkama şişesi adı verilen cam reaktör içerisine 400 mililitre numune konularak yapılmıştır. Deney düzeneğinde reaktörün yanında 3 adet reaksiyona girmeden kaçan ozonun tutulması ve miktarının belirlenmesi amacı ile içerisinde %2'lik Potasyum iyodür çözeltisi bulunan reaktöre seri bağlanmış olan gaz yıkama şişeleri bulunmaktadır. Atık su istenen pH değerine ayarlanarak reaktör içerisine konulmuştur. Şekil 3.3 deney düzeneğinde gerçekleşen ozon reaksiyonu ile atık su oksitlenerek KOİ ve renk giderimi sağlanmıştır.



Şekil 3.3. Deney düzeneğinin reaksiyon başlamadan önceki görünümü

Ozon oksidasyonu deneylerinde kullanılan atık su tekstil boya ve kimyasal üretimi yapan bir kimya sanayinden temin edilmiştir.

Ozon, cam reaktörün ağzına bağlanan borulu tıkaç sayesinde atık suya alttan verilerek yukarı akış difüzyonu uygulanmıştır. Bu sayede ozonun, reaktör içerisinde hem daha yüksek bir verimle karışması sağlanmış hem de homojen dağılım ile tüm atık suyun ozonla teması gerçekleşmiştir. Atık suyun bulunduğu ozon reaktöründe gerçekleşen ozon reaksiyonu ile KOI ve renk giderimi sağlanmıştır.

Deney sırasında Şekil 3.4’de görülen düzenekte aşağıdaki basamaklar izlenmiştir:

- Ozon reaktörüne 2 litre atık su doldurulur.
- Atık suyun istenen pH ayarı yapılır.
- 3 adet gaz yıkama şişelerine %2’lik KI (Potasyum iyodür) çözeltisi doldurulur.
- Tüm şişeler üzerindeki tıkaçlar hava giriş çıkışları kontrol edilerek takılır.
- Ozon jeneratörünün akım ölçeri 10 lt/dk’ya ayarlanır.
- Hava pompası çalıştırılır.

- Bir miktar hava geçişi sağlandıktan sonra ozon jeneratörü çalıştırılır.
- 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 dakikalık sürelerde numuneler alınır.
- Planlanan ozonlama süresi boyunca numune alma işlemine devam edilir ve süre sonunda işlem durdurulur.

Atık su numuneleri 270 dakika ozonlanmıştır. Şekil 3.4 ozonlama başladıktan sonra yıkama Őiřelerindeki zelti renginin değişimi iyot oluşumunu göstermektedir.



Şekil 3.4. Reaksiyon başladıktan sonra gaz yıkama Şişelerinde oluşan iyot ile Şeffaf zeltilerin renginin değişmesi

Reaktörün ıkısına bağlanmış yıkama Şişeleri kaçak ozonun Potasyum İyodür ile reaksiyona girmesini sağlamaktadır. Bu reaksiyon Denklem 3.1'deki gibi gerçekleşmektedir.



Şekil 3.4'de görüldüğü gibi Potasyum İyodür zeltisi yer alan Őiřelerde reaksiyona giren ozon denklem 3.1'de gösterildiği gibi iyot açığa çıkarmaktadır. Deney esnasında sistemin görünüşü adım adım Ekler kısmında Ek1'de örneklenmiştir.

Ozonlama süresi dolduğunda gaz yıkama Őiřelerinin her biri kaçan toplam ozonu tespit etmek için 0,5 N Na₂S₂O₃ (Sodyum tiyosülfat) zeltisi ile titre edilir.

0,5 N Na₂S₂O₃ (Sodyum tiyosülfat) çözeltisi ile titrasyon yöntemi;

- 250 ml'lik erlene 200 ml iyot çözeltisi doldurulur.
- 1/1 (v/v) hazırlanan H₂SO₄ çözeltisinden 10 ml ilave edilir.
- İndikatör olarak nişasta kullanılır.
- 0,5 N Na₂S₂O₃ ile titre edilir.

2, 3 ve 4 numaralı yıkama şişelerinde oluşan iyot çözeltisinin 0,5 N Na₂S₂O₃ (Sodyum tiyosülfat) çözeltisi ve nişasta indikatörü ile titrasyonu sonucunda Denklem 3.2 gibi bir reaksiyon oluşmaktadır. Bu reaksiyona göre ortamdaki I (iyot) miktarı ile KI tarafından tutulan fazla ozon hesaplanabilmektedir.



Titrasyon deneyinde 0.1 N Na₂S₂O₃ çözeltisinden harcanan 1 ml ortamda 2,4 mg O₃ varlığını ifade etmektedir (Apha ve ark, 1995). Buna göre 0,5 N Na₂S₂O₃ ile yapılan titrasyonda 1 ml sarfiyat ile 12 mg ozonun varlığı hesaba katılacaktır.

$$\text{Ozon dozu (mg/l/dk)} = \frac{\text{sarfiyat (ml)} \times 12 \times 1000}{\text{şişelerdeki titrant miktarı (ml)} \times \text{ozonlama süresi (dk)}} \quad (3.3)$$

3.5.Fenton Oksidasyonu Çalışmaları

3.5.1.Deney Düzenegi ve Yürütülüşü

Fenton oksidasyonu çalışmaları Şekil 3.5’da görülen Jar Test düzenegi ile yapılmıştır. Fenton çalışmaları 600 ml beherlerde 200 ml aktif atık su hacmi ile yürütülmüştür. Oda sıcaklığına getirilen atık su numunelerinde önce sabit konsantrasyonda Demir (II) Sülfat ile 6 farklı konsantrasyonda H₂O₂ (1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ve 6000 mg/l H₂O₂) ilave edilerek yapılmıştır. Belirlenen optimum H₂O₂ konsantrasyonundan sonra 2 set oluşturulmuş ve çalışmalar 6 farklı Fe²⁺ konsantrasyonunda (1000, 1500, 2000, 3000, 4000 ve 5000 mg/l) yürütülmüştür.

Fenton oksidasyonu metodu ile yapılan deneysel çalışmalarda başlangıçta asidik koşullar sağlanmıştır. Bunun için en uygun pH aralığı 2-3 arasındadır. Bu yüzden de pH 3 değerine ayarlanmıştır. Önce Fe²⁺ tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilmiş, hidroksil iyonları oluşturulmuştur. Bu esnada yüksek moleküllü organik maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşerek, Fe²⁺ tuzları Fe³⁺’e yükseltgenir. Reaksiyon sonrası ortam pH’ı, Fe³⁺ floklarının en uygun çökebilme aralığı olan pH 8-9’a getirilmiştir. Uygun çökme pH aralığı sağlandıktan sonra Fe³⁺ floklarının çökmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.5. Fenton oksidasyonu deney düzenegi

Deney sırasında Şekil 3.5’de görülen düzenekte aşağıdaki basamaklar izlenmiştir:

- İlk adım olarak belirlediğimiz miktarlarda, Sigma-Alorich Marka Demir (II) Sulfat tartılarak erlenler içine alınır.
- 200 mililitre atık su, beherler içine konulmuş Demir (II) Sulfat üzerine ilave edilir.
- Atık suyun oda sıcaklığında olmasına dikkat edilir.
- Hazırlanan deney çözeltisinin pH' ı 2-3 olarak ayarlanır.
- pH ayarlanmış deney çözeltisinin içerisine belirlenmiş miktarlarda hidrojen peroksit ilave edilir.
- Jar testi cihazında 1 saat 60 Rpm hızda karıştırma işlemi başlatılır.
- Karıştırma işlemi süresi tamamlandıktan sonra Fe³⁺ floklarının en uygun çökebilme aralığı olan pH 8-9' a getirilir.
- Uygun çökme pH aralığı sağlandıktan sonra Fe³⁺ floklarının yeterli miktarda çökebilmesi için bir bekleme süresi temin edilir.
- Çökme işlemi sonrası duru faz atık su alınır. Eğer gerekiyor ise filtre kağıdından süzme işlemi yapılır.

3.6.Deney Metotları

Birinci ve ikinci atık su karakterizasyonu çalışmalarında tüm kimyasal analizler çizelge 3.3'de belirtilen standart analiz metotları kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 3.3. Birinci ve ikinci atık su numunelerinde kullanılan analiz metotları

Parametre	Parametre	Birim	Analiz Metodu
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI)	(mg/l)	SM 5210 D
AKM	Askıda Katı Madde	(mg/l)	SM 2540 D
Amonyum Azotu	Amonyum Azotu	(mg/l)	SM 4500-NH ₃ -C
P-Alkalinite	P-Alkalinite	(mg/l)	SM 2320 B
TKN	Toplam kjeldahl azotu	(mg/l)	SM 4500 Norg B
Ph	Ph	(mg/l)	SM 4500-B+-B
Klorür	Klorür	(mg/l)	SM 4500-Cl-B
Renk	Renk	m ⁻¹	EN ISO 7887

Bu çalışma boyunca yapılan her deney sonucunda da KOİ ve Renk aşağıda belirtilen analiz metotları kullanılarak ölçülmüştür.

KOİ Analizi Ölçüm Metodu

Deneysel çalışmalarda KOİ Analizi için DR2800 Hach-Lange marka Spektro, LCK 014 KOİ ölçüm kitleri kullanılmış ve ISO 6060-1989, DIN 38409-H41-H44 standart metotları uygulanmıştır.

Atık su numunesi için Lange LCK 014 KOİ kiti içerisinde 2 ml numune konularak çalkalama işlemi yapılarak Kit ısıtıcıda 148 dereceye getirilir. Zaman ayarı 2'ye ayarlanır ve 2 saat kit ısıtıcıda bekletilir. 2 saatin sonunda alınan kit çalkalanır ve soğuması için bekletilir. Soğuyan kit çalkalanmadan Hach Lange DR2800 spektrofotometre cihazına yerleştirilir ve cihazın ekranında görünen değer belirli oranlarda seyreltilen numunenin KOİ değeridir. Test ile bulunan değer seyreltilmiş atık su KOİ değeridir. Atık su KOİ değerini çevirmek için spektrodan okunan test değeri ile seyreltme miktarı çarpılarak bulunur.

RES Metodu ile Renk Analizi

EN ISO 7887 standardının gereklilikleri Cırık ve ark. (2013) tarafından hazırlanan El Kitabı'nda anlatıldığı şekilde uygulanmıştır. Ölçümü yapılacak numuneler 0,45 µm filtreden geçirilir. Spektrofotometrenin cam küveti numune ile yıkanır ve numune cam küvete aktarılır. Cam küvetin dışında herhangi bir parmak izi veya leke kalmayacak şekilde temizlenir. Spektrofotometrede seçilen çoklu absorbans metodu ile sırasıyla 436 nm, 525 nm ve 620 nm dalga boylarında numunenin absorbans değerleri ölçülür ve kaydedilir. Ölçülen değerler denklem 3.4'de belirtilen formülde yerine koyularak RES-436, RES-525 ve RES-636 değerleri hesaplanır.

$$RES (m^{-1}) = \frac{A}{d} \times f \quad (3.4)$$

A: λ dalga boyunda numunenin spektrofotometrede okunan absorbans değeri

d: Küvet kalınlığı (mm)

f: m⁻¹ biriminde spektral absorbans değeri elde etmek için faktör (f=1000)

RES (λ): λ dalga boyundaki renklilik sayısı (RES) değeri (m⁻¹)

Üç farklı dalga boyu için sınır değerler belirlenmiştir. Bu değerler her biri için aşağıdaki gibidir (Bahadır 2012).

RES-436: 7 m⁻¹

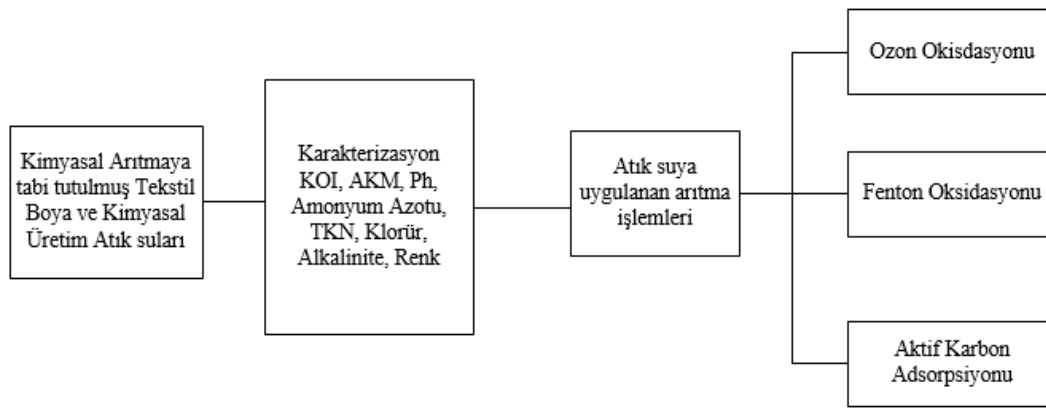
RES-525: 5 m⁻¹

RES-620: 5 m⁻¹

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.Deneysel Düzenek Planı

Bu çalışmada Tekstil kimyasal ve Boya üretimi yapan kimya endüstrisinden oluşan atık suların kimyasal arıtma çıkışından alınan 24 saatlik kompozit atıksu numuneleri üzerinde çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan atık sular iki farklı zamanda kompozit olarak alınmış ve +4 °C’de depolanmıştır. Şekil 4.1’ de deney düzenek planı ayrıca tanımlanmıştır.



Şekil 4.1. Deneysel düzenek planı

4.2.Kimya Endüstrisi Atık Su Karakterizasyonu

Atık su numuneleri, kimya sanayi koluna ait tekstil boya ve kimyasal üretimi yapan bir sanayi tesisinin kimyasal arıtma çıkışından iki farklı zamanda 24 saatlik kompozit numune olarak alınmıştır. Atık su numunelerinin pH'ı 2-3'e ayarlanmış ve çalışma yapılıncaya kadar 4°C'de standart yöntemler ile korunarak mümkün olan en kısa sürede analizler yapılmıştır.

Atık su numunelerinin, Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), Askıda katı madde (AKM), Amonyum azotu (NH₃-N), Alkalinite, Toplam Kjeldahl azotu (TKN), Klorür, Renk parametreleri Çizelge 4.1'de belirtilmiş olan Standart metotlara göre akredite laboratuvarında ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda yapılan analizlerde Hach-Lange marka DR2800 Spektrosu kullanılarak KOİ ve renk parametreleri analiz edilmiştir. Yapılan analizlerde kullanılan metotlar başlık 3.6 deney metotları kısmında anlatılmıştır.

İki atık su numunesi alınmıştır. Üçer ay ara ile deneyler yapılmıştır. Her atık su numunesi için Adsorpsiyon, Fenton ve Ozon oksidasyon deneyleri yürütülmüştür. İki atık suyun karakterizasyonu Çizelge 4.1’de verilmiştir.

1. ve 2. Atık su numunelerinin tüm parametrelere göre değerlendirildiğinde, benzer karakterde olduğu anlaşılmaktadır. KOİ Parametresinin 3000-4500 mg/l, Askıda katı madde değerinin 90-115 mg/l, Amonyum azotunun 12-18 mg/l, Toplam Kjeldahl azotunun 50-115 mg/l, klorür değerinin 1300-1500 mg/l, renk değerlerinin 120-210 Res⁻¹ pH değerinin 6-7 arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Birinci ve ikinci atık su karakterizasyonu

Parametre	Birim	1. Atık su numunesi	2. Atık su numunesi
KOİ	mg/l	4400	3009
AKM	mg/l	90	113
Amonyum Azotu	mg/l	18	12,9
P-Alkalinite	mg/l	0	0
TKN	mg/l	114	50,5
pH	mg/l	6,2	7,4
Klorür	mg/l	1399	1493
Renk	m ⁻¹	RES-436 => 210,24 RES-525 => 206,77 RES-620 => 127,48	RES-436 => 209,13 RES-525 => 205,98 RES-620 => 121,61

4.3.1. Atık su Numunesi ile Yapılan Çalışmalar

Atık sudan numuneler kompozit olarak kimyasal arıtma çıkışından alınmıştır. Alınan numune 25-30 °C’de, arıtma metoduna uygun pH’lara getirilerek deneyler yürütülmüştür. Deneylerin yapıldığı atık su numunelerine 4.2 bölümde belirtilen analizler yapılarak atık su karakterizasyonu belirlenmiştir. Numuneler + 4 °C’de pH 2-3 arasına getirilerek korunmuştur.

4.3.1.Adsorpsiyon Çalışmaları.

Amacımız uygun pH ve optimum çalkalama süresini belirlemektir.

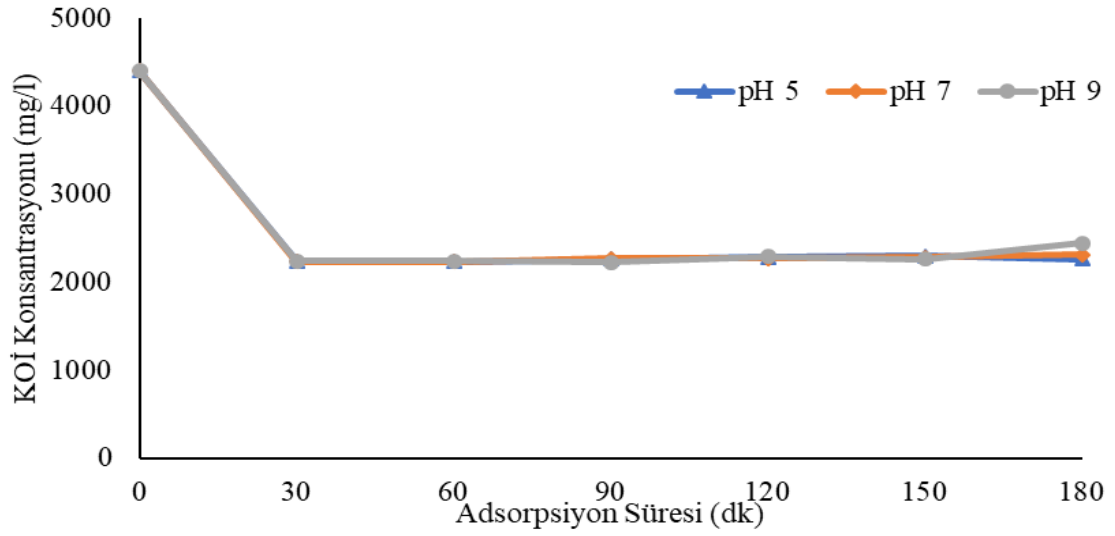
Adsorpsiyonun pH etkisi:

200 ml atık su numunemiz içerisine 1 gram toz aktif karbon ilave edilerek pH5, pH7, pH9, olarak üç ayrı numune hazırlandı. 150 rpm çalkalama hızında farklı çalkalama sürelerinde (30, 60, 90, 120, 150, 180dk.) deney yürütülmüştür. Her 30dk.'da bir çalkama durdurulup pH değişenleri pH5, pH7, pH9 olarak yeniden ayarlanmıştır. Her T süresinde çalkalama sonrası 10 ml tüplere numuneler alınmıştır. 180dk. çalkalama süresi boyunca bu işlemler tamamlandıktan sonra santrifüj işlemi (4000 rpm'de 5dk.) uygulanarak tüplerin içerisindeki üst faza kaçan toz aktif karbonların çökmesi sağlanmıştır. Tüm işlemler bittikten sonra numunelerin KOİ ve renk değerlerine bakılmıştır.

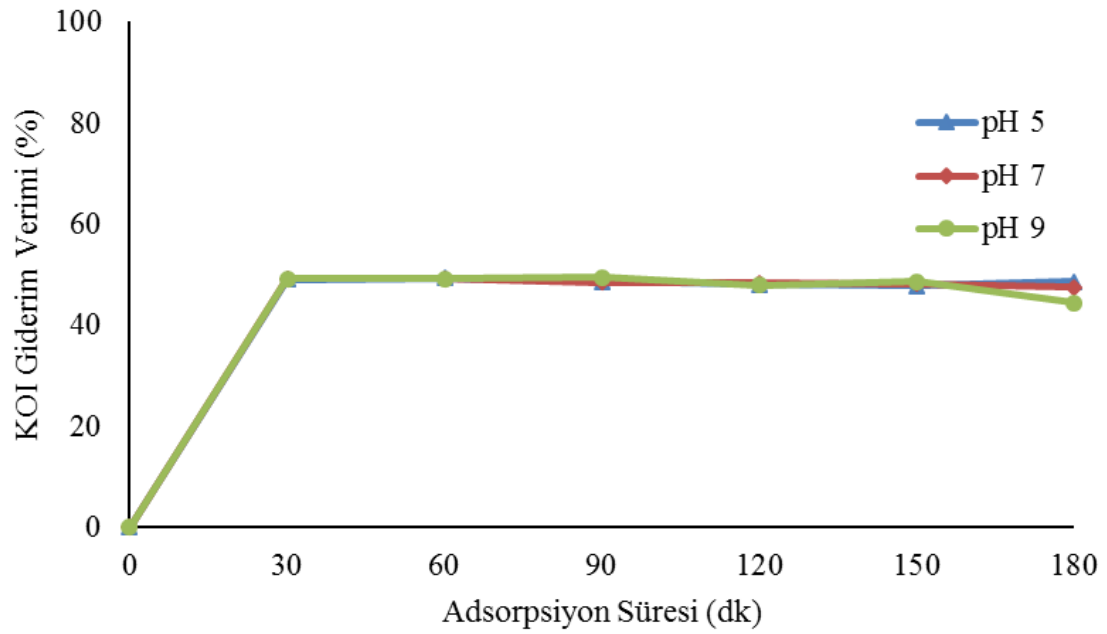
Çizelge 4.2'de farklı zamanlarda alınan numunelerde elde edilen KOİ sonuçları ve KOİ giderim verimleri verilmiş olup, KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 4.2'de ve KOİ giderim veriminin zamana bağlı değişimi ise Şekil 4.3'de verilmiştir. Farklı pH değerlerinde yapılan çalışmalarda 30 dk. adsorpsiyon sonunda KOİ giderim verimi yaklaşık %49 olarak elde edilmiş olup, artan adsorpsiyon süresinde KOİ giderim veriminde bir artış gözlenmemiştir. Ayrıca farklı pH'ların KOİ giderim verimine bir etkisi olmamıştır.

Çizelge 4.2. 1 gram toz aktif karbon kullanılarak farklı T sürelerinde KOİ konsantrasyonu (mg/l) ve KOİ giderim verimi %

Zaman (dk.)	KOİ Konsantrasyonu mg O ₂ /l			KOİ Giderim Verimi %		
	pH5	pH7	pH9	pH5	pH7	pH9
0	4400	4400	4400	0	0	0
30	2242	2234	2235	49.05	49.23	49.20
60	2228	2233	2235	49.36	49.25	49.20
90	2261	2266	2224	48.61	48.50	49.45
120	2283	2270	2291	48.11	48.41	47.93
150	2296	2279	2261	47.82	48.20	48.61
180	2258	2309	2442	48.68	47.52	44.50

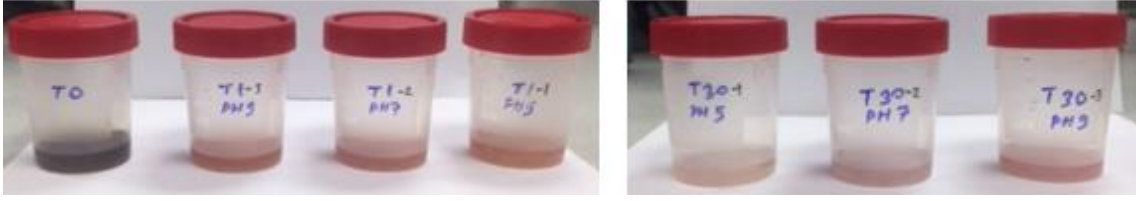


Şekil 4.2. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen KOİ konsantrasyonu (mg/l)

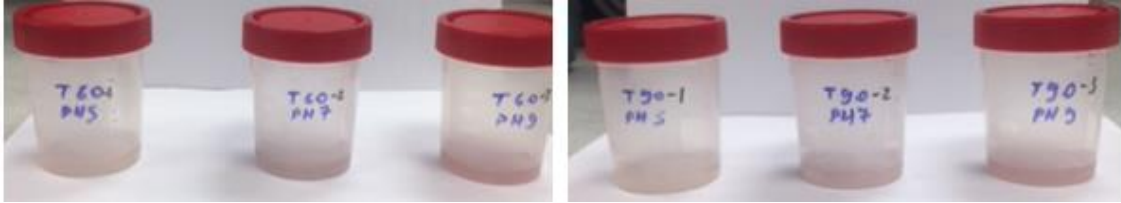


Şekil 4.3. pH5, pH7 ve pH9’da KOİ giderim verimi %

Farklı zamanlarda alınan numunelerin resimleri Şekil 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmektedir.



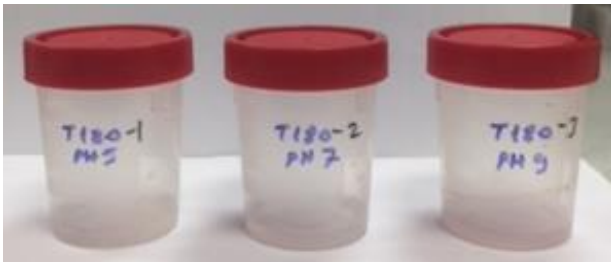
Şekil 4.4. 0 ve 30dk. deney yürütülüş sonrası resim



Şekil 4.5. 60 ve 90dk. deney yürütülüş sonrası resim



Şekil 4.6. 120 ve 150dk. deney yürütülüş sonrası resim



Şekil 4.7. 180dk. deney yürütülüş sonrası resim

Bu deney 'de amacımız adsorpsiyon prosesi için uygun ph ve optimum çalkalama süresini belirlemektir. 1 gram toz aktif karbon kullanımı ile 60dk. zamanlama sonrasında en iyi KOİ veriminin yaklaşık %50 oranında pH5'de gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu veriler sonrasında deney 2'de pH5 koşul sağlanarak, deneylerin yürütülmesine karar verilmiştir.

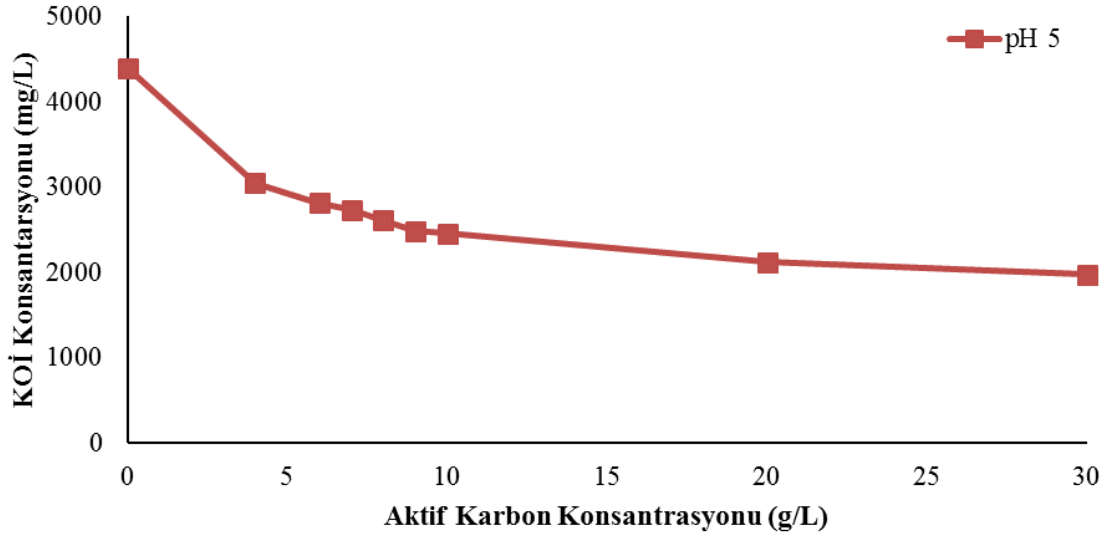
Aktif karbon miktarının adsorpsiyona etkisi :

200 ml atık su numunesi içerisine farklı miktarlarda toz aktif karbon ilave edilerek pH5'e ayarlanarak deney yürütülmüştür. 150 rpm çalkalama hızında, 1,5 saat çalkalama süresi temin edilmiştir. İlk 30dk. çalkalama sonrasında pH kontrolü yapılmış ve değişenler için pH5 olarak yeniden ayarlanmıştır. 1,5 saatlik çalkalama süresi tamamlandıktan sonra 10 ml tüplere numuneler alınmıştır. Santrifüj işlemi (4000 rpm' de 5dk.) uygulanarak tüplerin içerisindeki üst faza kaçan toz aktif karbonların çökmesi sağlanmıştır. Tüm işlemler bittikten sonra numunelerin KOİ ve Renk değerlerine bakılmıştır. Bu deneyde elde edilen KOİ konsantrasyonları ve KOİ giderim verimleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Farklı toz aktif karbon konsantrasyonlarında KOİ değişimi Şekil 4.8'de ve KOİ giderim verimi değişimi Şekil 4.9'da verilmiştir.

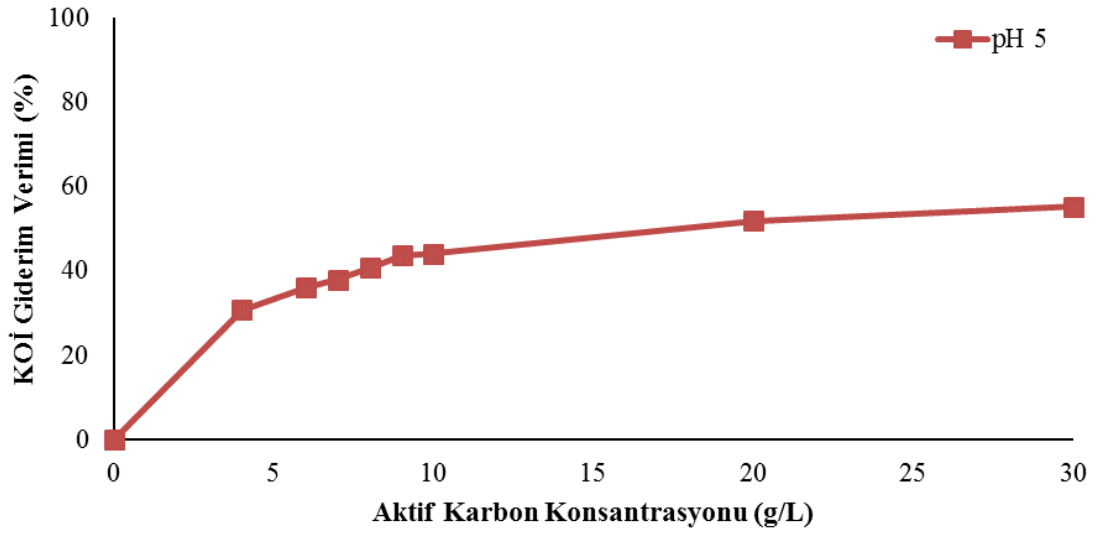
Çizelge 4.3'de 1,5 saat (90dk.) çalkalama süresinde pH5'de, farklı miktarlarda kullanılan toz aktif karbon numuneleri ile elde edilen KOİ sonuçları ve KOİ giderim verimleri, Çizelge 4.4'de Renk giderim verimleri verilmiş olup, KOİ konsantrasyonunun toz aktif karbon miktarlarındaki değişimi Şekil 4.8'de ve KOİ giderim veriminin toz aktif karbon miktarlarındaki değişimi Şekil 4.9'de, Renk giderim verimi Şekil 4.10'da verilmiştir. Farklı toz aktif karbon miktarları ile pH5'de yapılan çalışmada 30 g/l toz aktif karbon kullanımı ile gerçekleştirilen deneyde maksimum KOİ giderim verimi %55 olarak elde edilmiş olup, artan toz aktif karbon miktarına bağlı olarak KOİ giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Renk giderim veriminin 8g/l toz aktif karbon kullanımı ile %99'lara ulaştığı ve bundan sonraki toz aktif karbon miktarındaki artışlara rağmen renk giderim veriminin %99'larda sabitlendiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı toz aktif karbon miktarlarında pH5’de, KOİ konsantrasyonu (mg/l) ve KOİ giderim verimi %

Aktif Karbon Konsantrasyonu g/l	KOİ Konsantrasyonu mg O₂/l	KOİ Giderim Verimi (%)
0	4400	0
4	3048	30.7
6	2814	36.0
7	2733	37.9
8	2606	40.8
9	2482	43.6
10	2458	44.1
20	2117	51.9
30	1973	55.2



Şekil 4.8. pH5’de farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ konsantrasyonu (mg/l)

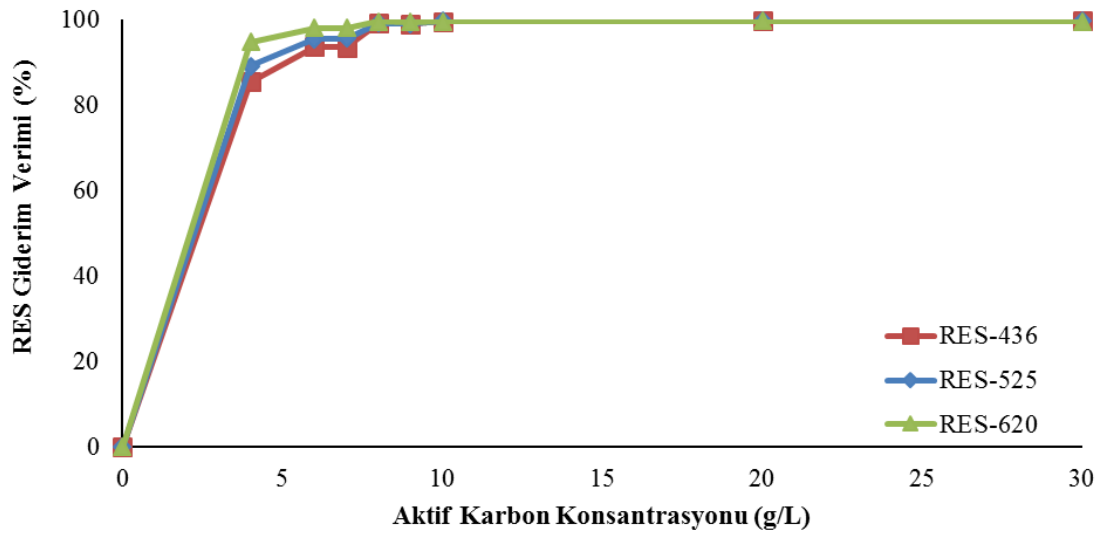


Şekil 4.9. pH5’de farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ giderim verimi %

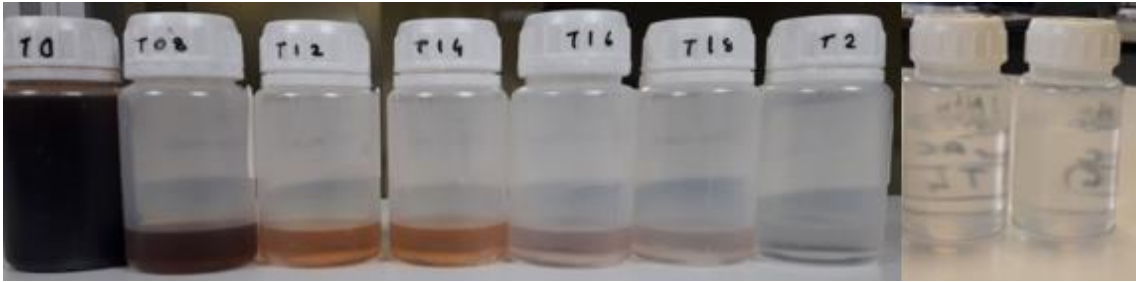
Atık su pH’ı 5 değerinde farklı toz aktif karbon konsantrasyonları ile yapılan çalışmada elde edilen renk giderim verimleri Çizelge 4.4’de ve Şekil 4.10’da, alınan numunelerin resmi Şekil 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Renk giderim verimleri

Aktif Karbon Konsantrasyonu g/l	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi %		
				RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	210.31	177.20	84.29	0	0	0
4	30.51	19.06	4.41	85.49	89.25	94.77
6	13.15	7.95	1.65	93.75	95.51	98.04
7	13.46	7.83	1.61	93.60	95.58	98.09
8	1.57	1.50	0.28	99.25	99.16	99.67
9	2.05	1.69	0.47	99.03	99.04	99.44
10	0.79	0.51	0.28	99.63	99.71	99.67
20	0.51	0.28	0.16	99.76	99.83	99.77
30	0.55	0.39	0.28	99.74	99.76	99.60



Şekil 4.10. pH5’de renk giderim %



Şekil 4.11. Yürütülüş sonrası renk giderimi

150 rpm’de 1,5 saat çalkalama süresinde aktif karbon miktarı arttıkça KOİ ve renk giderim veriminin arttığı görülmüştür. 9 g/l toz aktif karbon kullanımında pH5’de %44 KOİ giderim verimi sağlanırken, renk giderim verimi %99,44, 20 g/l toz aktif karbon kullanımında pH5’de %52 KOİ giderim verimi sağlanırken, renk giderim verimi %99, 30 g/l toz aktif karbon kullanımında pH5’de %55,2 KOİ giderim verimi sağlanırken, renk giderim veriminin %99 olduğu görülmüştür.

4.3.2.Fenton Oksidasyonu Çalışmaları

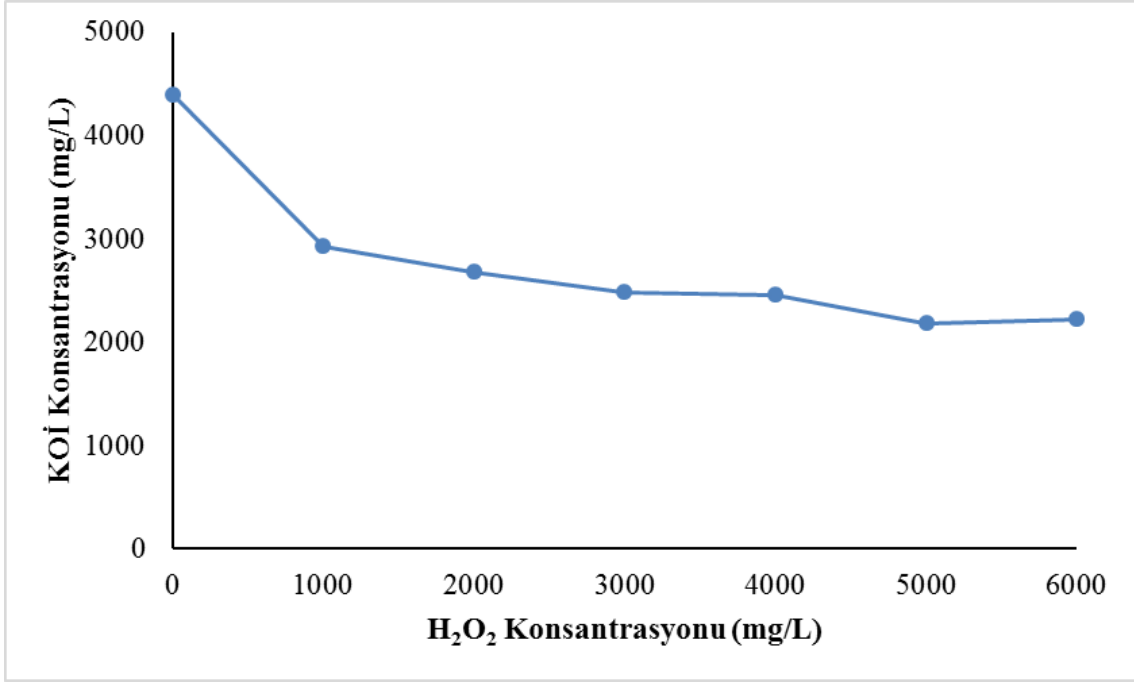
Hidrojen peroksit miktarının fenton reaksiyonuna etkisi:

Başlangıçta pH 3'e ayarlanarak asidik koşullar sağlanmıştır. 200 ml atık suda deney yürütülmüştür. 0,5 gram (500 mg/l) Fe²⁺ tuzları, hesapladığımız farklı hidrojen peroksit miktarları ilave edilerek, hidroksil iyonları oluşturulmuştur. Bu deneyde Fe²⁺ tuzları (Iron (II) Sulfate Heptahydrate) sabit tutulmuştur. 1 saat 60 rpm'de hidrojen peroksit ilave edilmiş atık sular jar testi cihazında karıştırmaya alınmıştır. Bu esnada yüksek moleküllü organik maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşerek, Fe²⁺ tuzları Fe³⁺ 'e yükseltgenir. Reaksiyon sonrası ortam pH'ı, Fe³⁺ floklarının en uygun çökebilme aralığı olan pH 8-9' a getirilmiştir. Uygun çökeltme pH aralığı sağlandıktan sonra Fe³⁺ floklarının yeterli miktarda çökebilmesi için yaklaşık 1 saat bekleme süresi temin edilmiştir. Bu süre sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılmış gerekiyor ise filtre kâğıdı ile süzme işlemi yapılarak son haline gelen numunelerin KOİ ve renk parametreleri analiz edilmiştir.

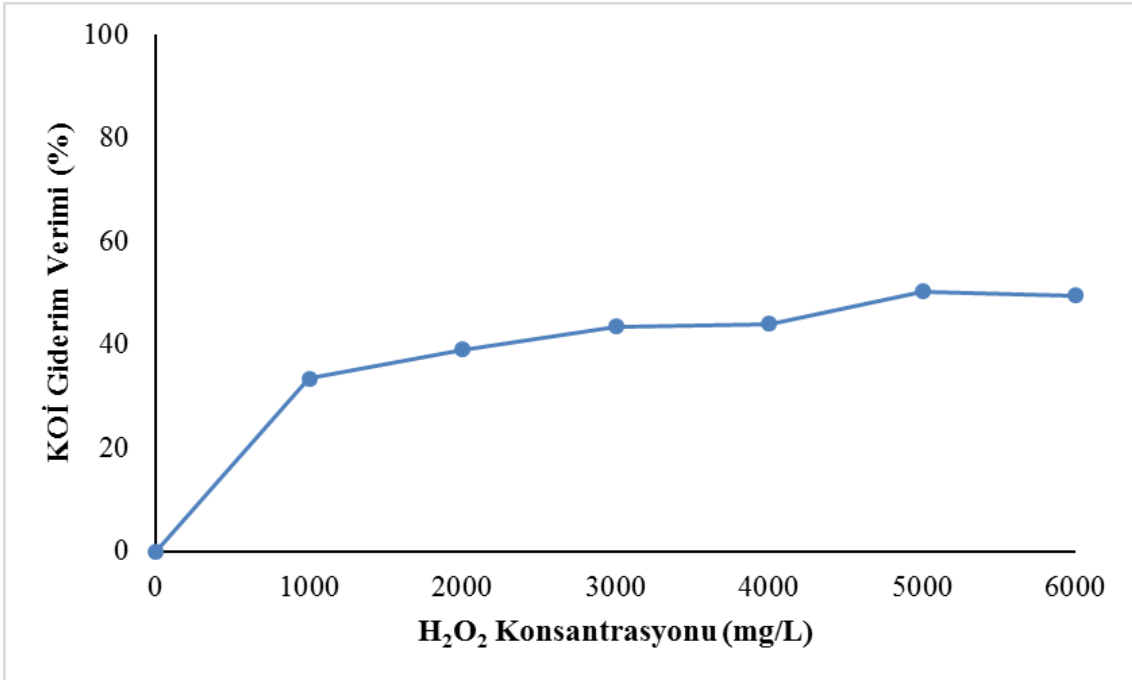
Çizelge 4.5'de Yürütülüş verileri, elde edilen KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Yürütülüş verileri

Numune No	Demir (II) miktarı mg/l	H ₂ O ₂ miktarı- mg/l	KOİ mg O ₂ /l	KOİ giderim verimi %
T0	0	0	4400	0
T1	500	1.000	2930	33
T2	500	2.000	2681	39
T3	500	3.000	2487	43
T4	500	4.000	2461	44
T5	500	5.000	2186	50
T6	500	6.000	2222	50



Şekil 4.12. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l)

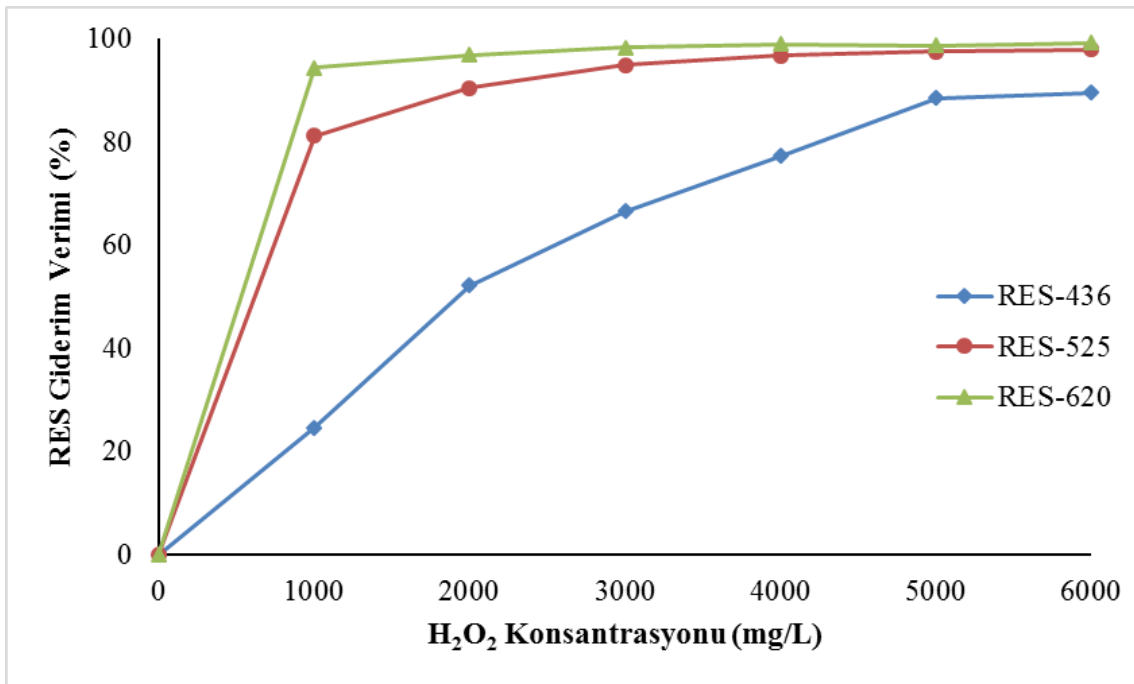


Şekil 4.13. Yürütülüş sonrası KOİ verim %

Çizelge 4.6 ve Şekil 4.14’de elde edilen renk giderimi verilmiştir. Alınan numunelerin resimleri Şekil 4.15’de görülmektedir.

Çizelge 4.6. Renk giderim verileri

H ₂ O ₂ Konsantrasyonu mg/l	RES-436	RES-525	RES-620	Renk Giderim Verimi %		
				RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	210.39	207.01	127.48	0	0	0
1000	158.46	38.90	7.09	24.68	81.21	94.44
2000	100.63	19.76	4.02	52.17	90.45	96.85
3000	70.35	10.43	2.13	66.56	94.96	98.33
4000	47.80	6.77	1.26	77.28	96.73	99.01
5000	24.13	5.12	1.61	88.53	97.53	98.73
6000	22.05	4.33	1.06	89.52	97.91	99.17



Şekil 4.14. Renk giderimi %



Şekil 4.15. Yürütülüş sonrası renk giderimi

pH 3’de sabit 0,5 gram (500 mg/l) demir (II) sülfat kullanımının da hidrojen peroksit miktarı arttıkça KOİ ve renk gideriminin arttığı çizelge 4.5, şekil 4.12 ve 4.13’de görüldüğü gibidir. Hidrojen peroksit konsantrasyonu 5000-6000 mg/l olduğunda maksimum KOİ giderim veriminin %50, maksimum renk giderim veriminin %99 olduğu görülmektedir.

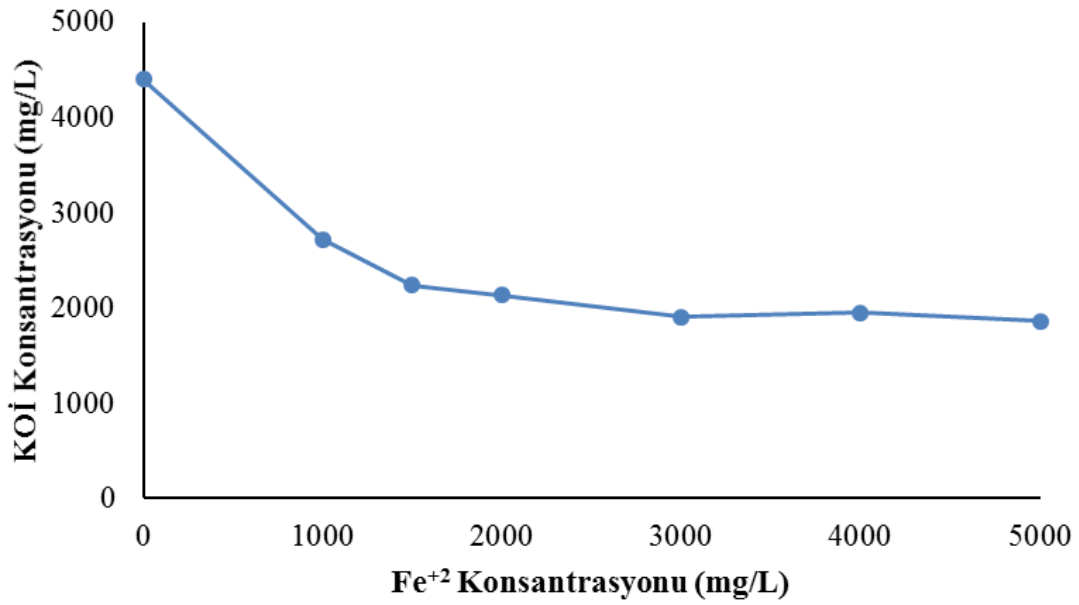
Fe²⁺ tuzlarının fenton reaksiyonuna etkisi:

200 ml atık su numunemiz içerisine farklı miktarlarda Fe²⁺ tuzları (Demir (II) Sülfat) ilave edilerek pH 3’ e ayarlanarak asidik koşullar sağlanmıştır. Hidrojen peroksit miktarı 3 ml (5000 mg/l H₂O₂) olarak sabit tutulmuştur. 1 saat 60 rpm’ de hidrojen peroksit ilave edilmiş atık sular jar testi cihazında karıştırmaya alınmıştır. Bu esnada yüksek moleküllü organik maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşerek, Fe²⁺ tuzları Fe³⁺’e yükseltgenir. Reaksiyon sonrası ortam pH’ı, Fe³⁺ floklarının en uygun çökebilme aralığı olan pH 8-9’ a getirilmiştir. Uygun çökme pH aralığı sağlandıktan sonra Fe³⁺ floklarının yeterli miktarda çökebilmesi için yaklaşık 1 saat bekleme süresi temin edilmiştir. Bu süre sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılmış gerekiyor ise filtre kağıdında ile süzme işlemi yapılarak son haline gelen numunelerin KOİ ve renk parametreleri analiz edilmiştir.

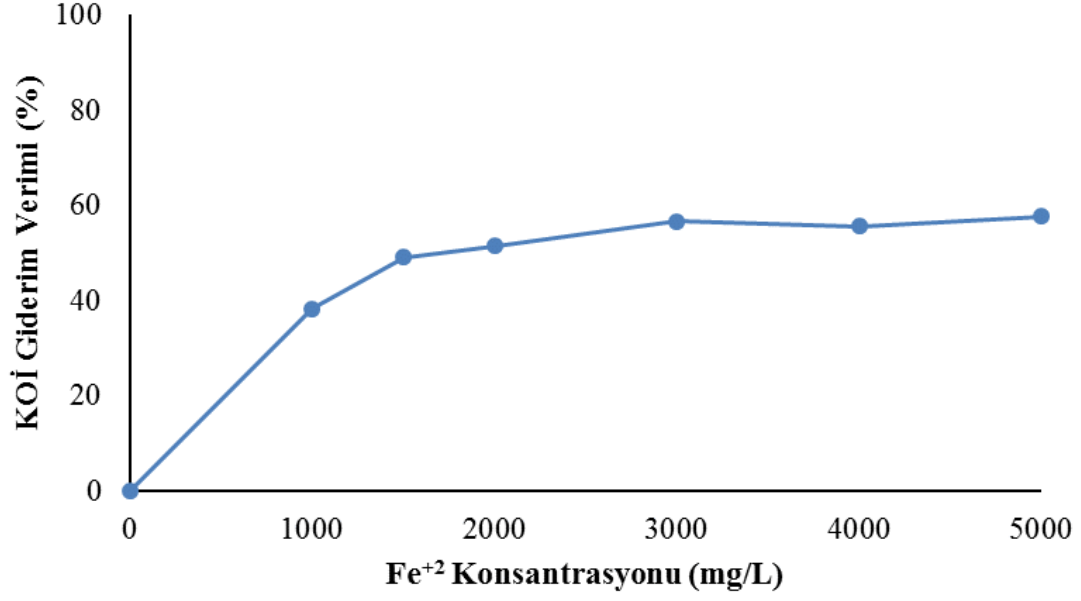
Çizelge 4.7’de Yürütülüş verileri, elde edilen KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Yürütülüş verileri

H ₂ O ₂ miktarı mg/l	Demir (II) miktarı mg/l	KOİ Konsantrasyonu mg O ₂ /l	KOİ %
0	0	4400	0
5000	1000	2717	38
5000	1500	2241	49
5000	2000	2137	51
5000	3000	1908	57
5000	4000	1950	56
5000	5000	1860	58



Şekil 4.16. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l)

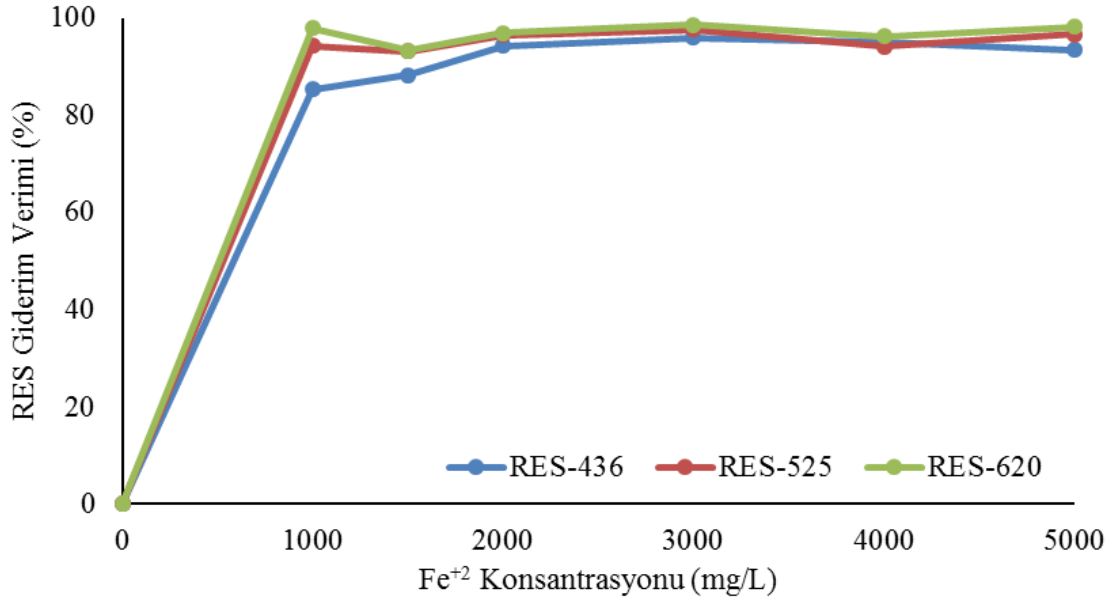


Şekil 4.17. Yürütülüş sonrası KOİ giderim %

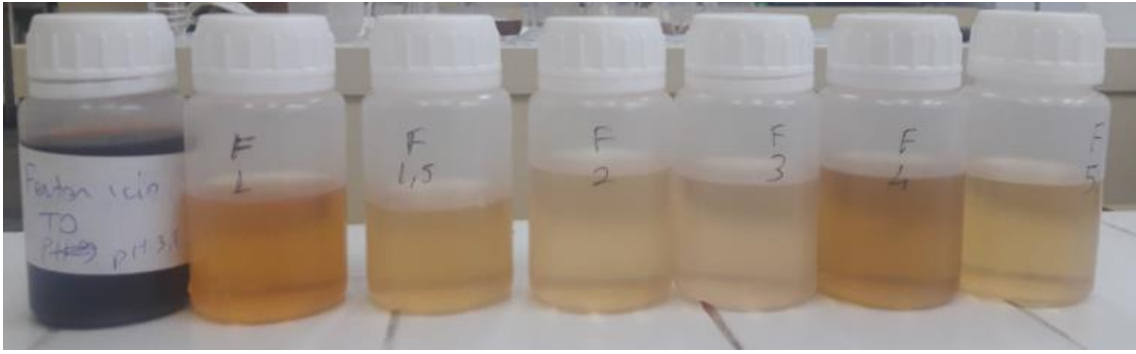
Çizelge 4.8 ve Şekil 4.18’de elde edilen renk giderim verimleri, alınan numunelerin resimleri Şekil 4.19’da görülmektedir.

Çizelge 4.8. Renk giderim verileri

Demir (II) miktarı mg/l	Renk Giderim Verimi %		
	RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	0	0	0
1000	85.29	94.18	97.85
1500	88.31	93.07	93.33
2000	94.31	96.47	96.89
3000	95.89	97.58	98.62
4000	95.01	94.10	96.15
5000	93.47	96.57	98.16



Şekil 4.18. Renk giderimi %



Şekil 4.19. Yürütülüş sonrası renk giderimi

Sabit Hidrojen Peroksit kullanımına karşılık farklı kullanılan Demir (II) sülfat konsantrasyonlarında, demir (II) sülfat miktarı arttıkça KOİ ve renk giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. Maksimum verim 5000 mg/l demir (II) sülfat konsantrasyonu ve 5000 mg/l hidrojen peroksit kullanımı ile KOİ giderim veriminin %58, Renk giderim veriminin %99 olarak elde edilmiştir.

4.3.3.Ozon Oksidasyonu Çalışmaları

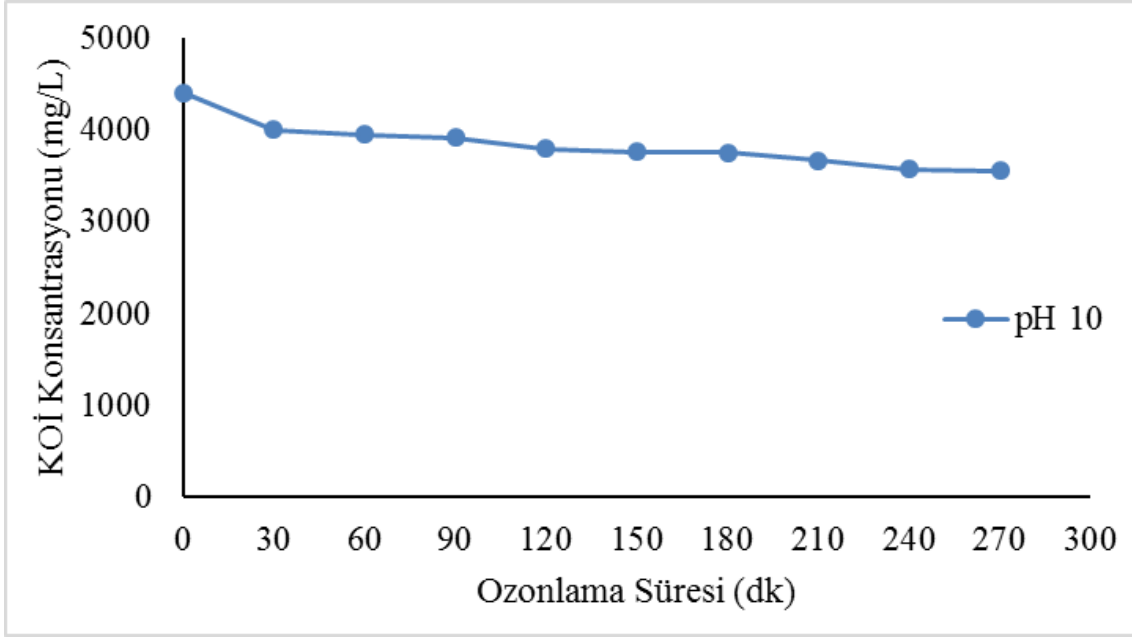
Ozonlama süresinin ozon oksidasyon prosesine etkisi :

pH 10' a ayarlanarak alkali koşullar sağlanmıştır. 2 litre atık suda deney yürütülmüştür. 3 adet gaz yıkama şişesi içerisine 20 g/l potasyum iyodür eklenmiş ve üzerine 400 cc saf su ilave edilerek deney çözeltisi hazırlanmıştır. Deney süremiz 270 dk. yani 4,5 saat. Her yarım saatte bir numune alınmış ve alınan numunelerde; renk, pH ve KOİ analizleri yapılmıştır.

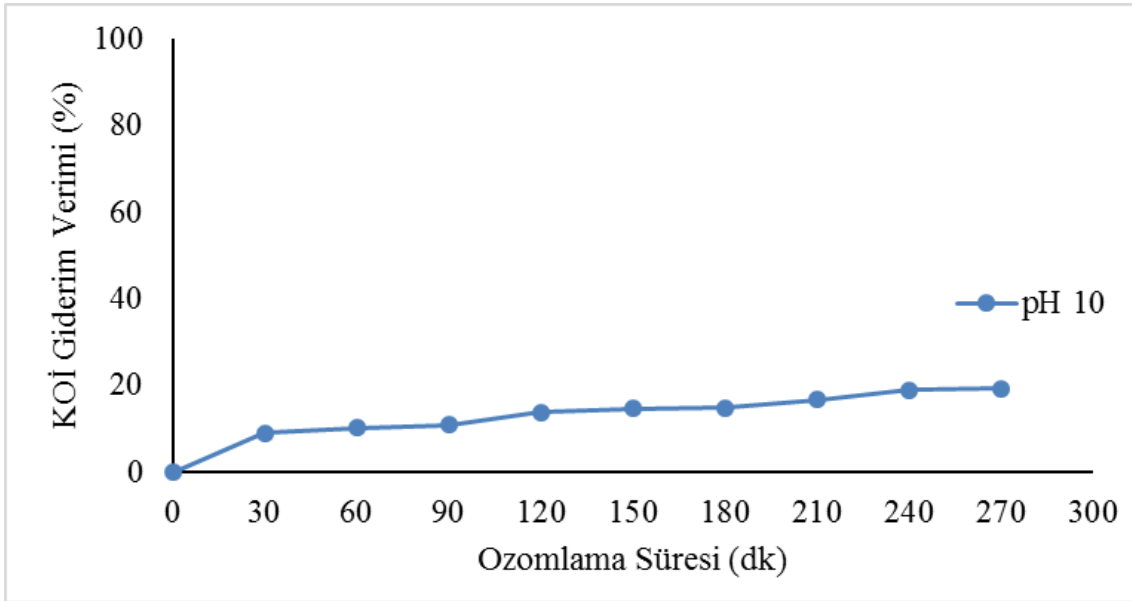
Çizelge 4.9'da Yürütülüş verileri, elde edilen KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Yürütülüş verileri

Ozonlama Süresi dk.	KOİ Konsantrasyonu mg O ₂ /l	KOİ Verim %
0	4400	0
30	4000	9
60	3950	10
90	3916	11
120	3792	14
150	3756	15
180	3750	15
210	3666	17
240	3566	19
270	3548	19



Şekil 4.20. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l)

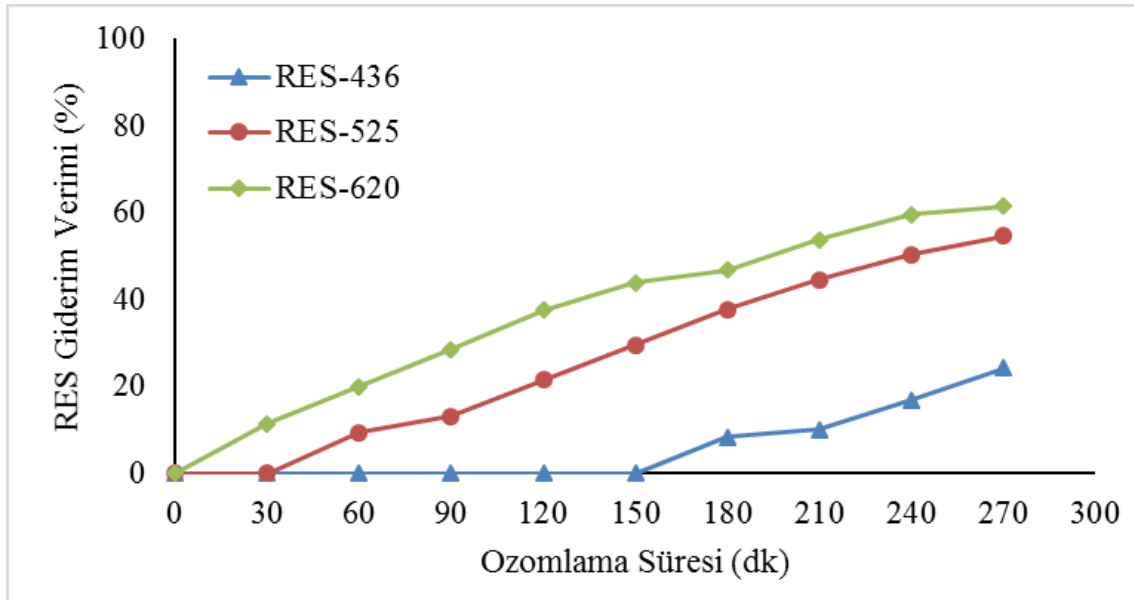


Şekil 4.21. Yürütülüş sonrası KOİ giderim %

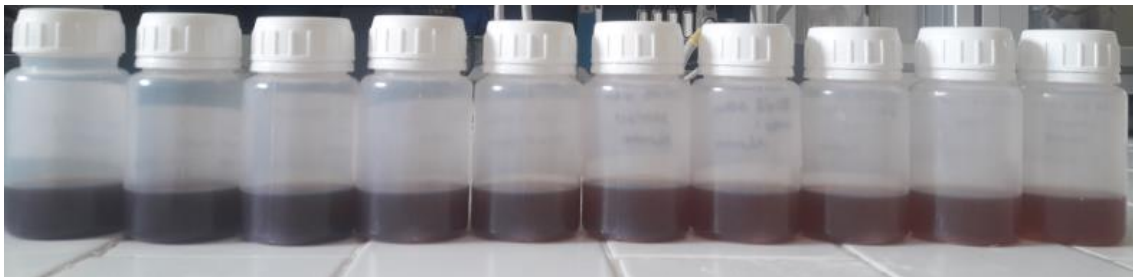
Çizelge 4.10 ve Şekil 4.22’de elde edilen renk giderim verimleri, alınan numunelerin resimleri Şekil 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Renk giderim verileri

Ozonlama Süresi dk.	Renk Giderim Verimi %		
	RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	0	0	0
30	0.02	0.00	11.38
60	0.00	9.39	19.97
90	0.00	13.08	28.60
120	0.00	21.59	37.65
150	0.00	29.51	43.92
180	8.38	37.81	46.74
210	10.04	44.65	53.86
240	16.92	50.34	59.56
270	24.34	54.68	61.47



Şekil 4.22. Renk giderimi %



Şekil 4.23. 300 dk. Ozon Oksidasyonu ile edilen renk giderimi

Bu deneyde alkali ortamda maksimum KOİ giderim verimi 240dk. ve 270dk. ozonlama süresinde %19, renk giderim verimi aynı ozonlama sürelerinde maksimum %55-60 arasında gerçekleşmiştir.

Literatür çalışmalarında belirtildiği gibi ozonun atık su içindeki kirletici maddeler ile reaksiyonu atık suyun asidik ve bazik olma durumuna göre değişkenlik göstermekte özellikle bu çalışmada alkali ortamda ki renk giderim veriminin asidik ortama göre daha iyi olduğu görülmektedir. pH7 ve üzerinde tutularak ozonun parçalanması ile oluşan hidroksil radikalleri hızlı ve seçici olmadan organik kirleticiler ile reaksiyona girmesi bu çalışmada kullanılan atık suların yüksek pH ($pH > 8$) da olması serbest radikal oluşumu ve önemli ölçüde renk giderimi için avantaj sağladığı düşünülebilir.

Ozon oksidasyonu ile renk büyük oranda giderilirken KOİ gideriminin düşük kalabildiği literatür çalışmalarında da belirtilmiştir. Bu deneyde görüldüğü gibi renk giderimi alkali ortamda %55-60 olarak elde edilmiştir. Bunun sebebinin de atık suyun içerisindeki boyar maddelerin çözünürlüğünün ozon prosesini etkilemesi olabilir bu durum literatür çalışmalarında da belirtilmektedir. Özellikle dispers boyarmaddelerle yapılan çalışmalarda bu üretim proseslerinde yardımcı kimyasal olarak kullanılan dispergatorün renk giderim ve KOİ giderim verimini önemli ölçüde düşürdüğü göz önüne alınacak olur ise KOİ giderim veriminin %19 yani düşük olmasının nedeni olarak açıklanabilir.

4.4.2. Atık su Numunesi ile Yapılan Çalışmalar

4.4.1. Adsorpsiyon Çalışmaları

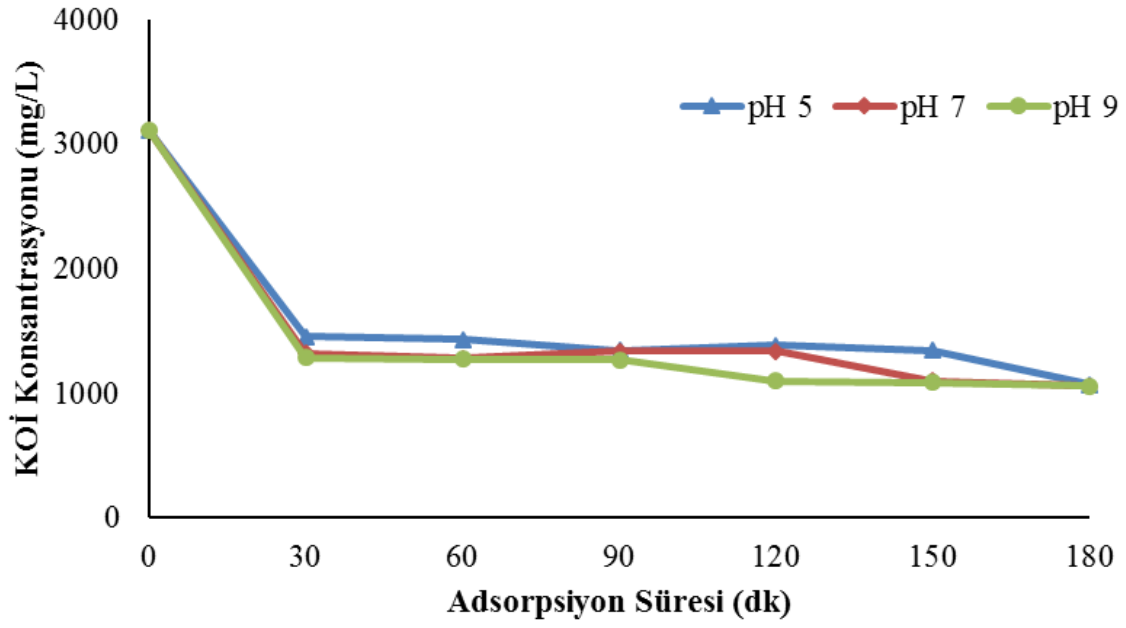
Adsorpsiyonun pH etkisi:

200 ml atık su numunemiz içerisine 1 gram toz aktif karbon ilave edilerek pH5, pH7, pH9, olarak üç ayrı numune hazırlandı. 150 rpm çalkalama hızında farklı çalkalama sürelerinde (30, 60, 90, 120, 150, 180dk.) deney yürütülmüştür. Her 30dakikada bir çalkama durdurulup pH değişenler pH5, pH7, pH9 olarak yeniden ayarlanmıştır. Her T süresinde çalkalama sonrası 10 ml tüplere numuneler alınmıştır. 180dk çalkalama süresi boyunca bu işlemler tamamlandıktan sonra santrifüj işlemi (4000 rpm'de 5dk.) uygulanarak tüplerin içerisindeki üst faza kaçan toz aktif karbonların çökmesi sağlanmıştır. Tüm işlemler bittikten sonra numunelerin KOİ ve renk değerlerine bakılmıştır.

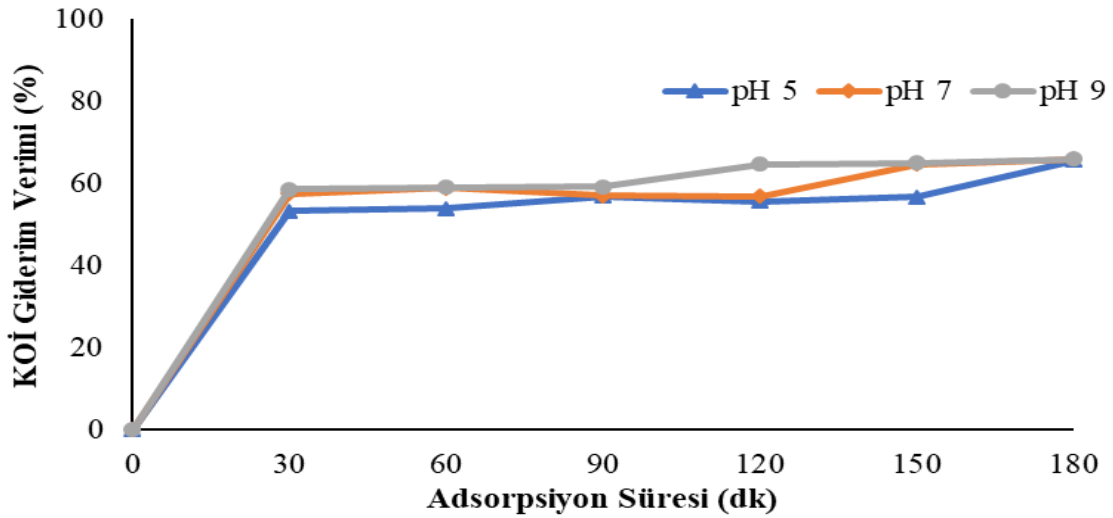
Çizelge 4.11'de farklı zamanlarda alınan numunelerde elde edilen KOİ sonuçları ve giderim verimleri verilmiş olup, KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 4.24'de ve KOİ giderim veriminin zamana bağlı değişimi ise Şekil 4.25'de verilmiştir. Çizelge ve grafikler dede görüldüğü üzere 30 dakika adsorpsiyon süresinde pH5, pH7 ve pH9 değerlerinde %50'nin üzerinde KOİ giderimi elde edilmiştir. 150 ve 180 dakika adsorpsiyon süresinde pH5, pH7 ve pH9 değerlerinde %57 ile %66 arasında KOİ giderimi elde edilmiştir. pH farklılığının KOİ giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.11. pH5, pH7, pH9'da farklı zamanlarda KOİ konsantrasyonu (mg/l) ve KOİ giderim verimi %

Zaman dk.	KOİ Konsantrasyonu mg O ₂ /l			KOİ giderim verimi %		
	pH5	pH7	pH9	pH5	pH7	pH9
0	3117	3117	3117	0	0	0
30	1454	1322	1290	53.35	57.59	58.61
60	1434	1279	1277	53.99	58.97	59.03
90	1344	1339	1271	56.88	57.04	59.22
120	1384	1341	1098	55.60	56.98	64.77
150	1346	1098	1090	56.82	64.77	65.03
180	1069	1062	1060	65.70	65.93	65.99



Şekil 4.24. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen KOİ konsantrasyonu (mg/l)

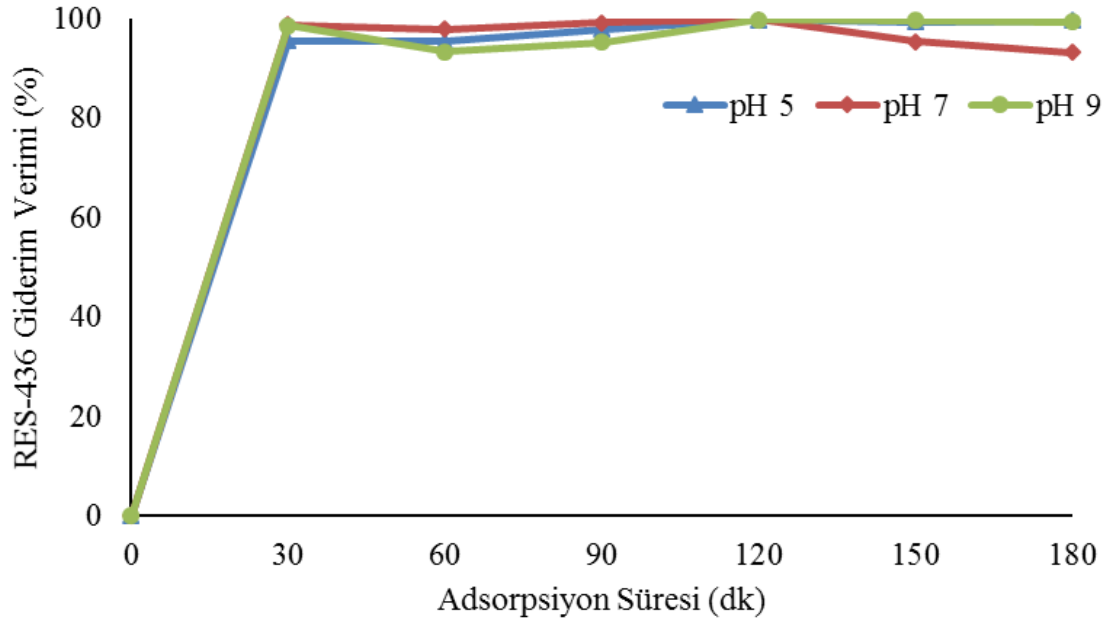


Şekil 4.25. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen KOİ giderim verimi %

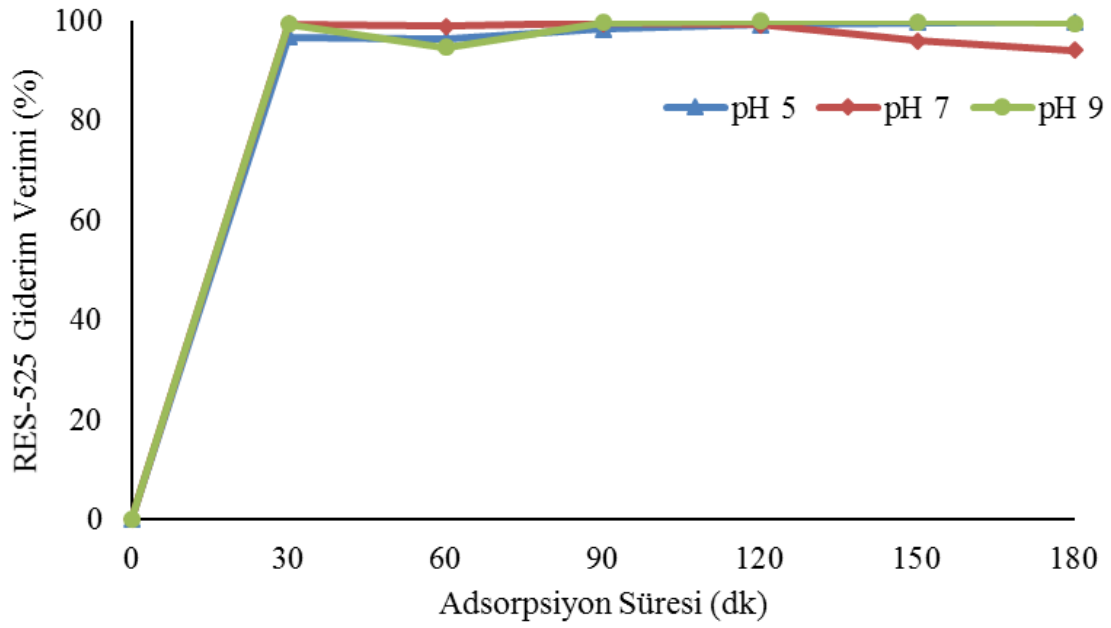
Çizelge 4.12’de elde edilen renk giderim verimi verilmiştir. Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28’de ise RES-436, RES-525 ve RES-620 renk giderim grafikleri, Şekil 4.29’da numunelerin resimleri verilmiştir. Çizelge ve grafiklerde görüldüğü üzere 30 dakika adsorpsiyon süresinde pH5, pH7 ve pH9 değerlerinde %95’in üzerinde renk giderimi elde edilmiştir. pH farklılığının renk giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.12. pH5, pH7 ve pH9’da farklı toz aktif karbon miktarlarında renk giderim verimi %

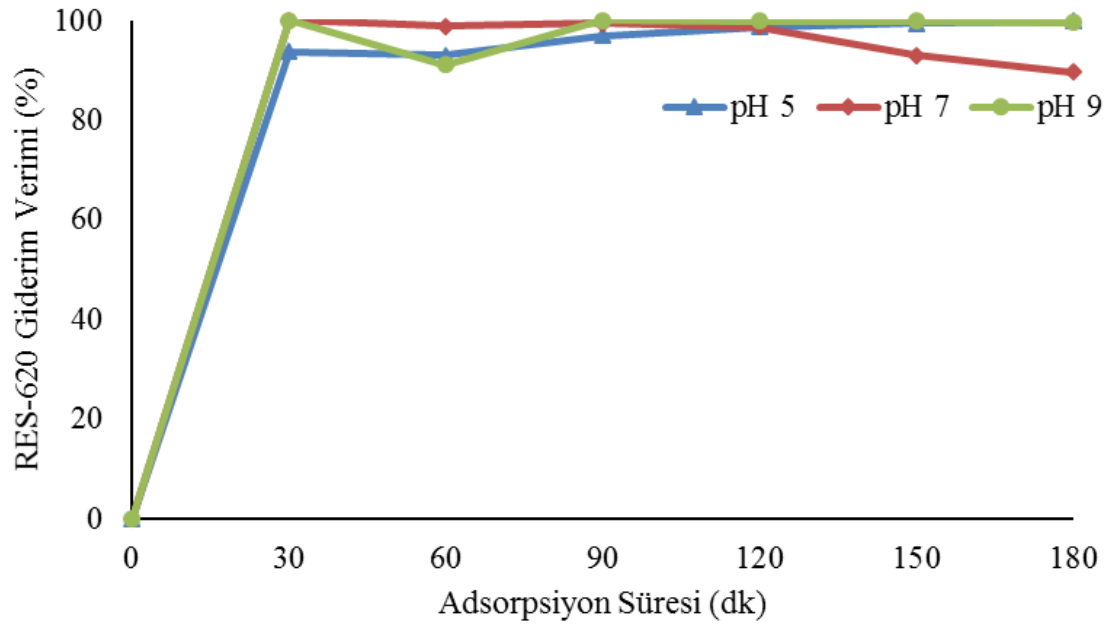
Adsorpsiyon Süresi dk.	Renk Giderim Verimi %								
	pH 5			pH 7			pH 9		
	RES-436	RES-525	RES-620	RES-436	RES-525	RES-620	RES-436	RES-525	RES-620
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	95.60	96.77	93.74	98.87	99.36	99.95	98.67	99.45	99.95
60	95.49	96.43	92.95	98.03	99.02	98.87	93.48	94.75	91.14
90	98.01	98.36	96.92	99.27	99.58	99.36	95.30	99.79	99.95
120	99.91	99.28	98.68	99.85	99.24	98.63	99.81	99.96	99.90
150	99.45	99.66	99.41	95.49	96.11	93.05	99.66	99.85	99.90
180	99.70	99.87	99.90	93.31	94.18	89.63	99.45	99.64	99.51



Şekil 4.26. pH5, pH7 ve pH9’da elde edilen RES-436 renk giderim verimi %



Şekil 4.27. pH5, pH7 ve pH9'da elde edilen RES-525 renk giderim verimi %



Şekil 4.28. pH5, pH7 ve pH9'da elde edilen RES-620 renk giderim verimi %



Şekil 4.29. 0 ve 180dk deney yürütülüş sonrası resim

1 gram toz aktif karbon kullanımı ve 180 dakika çalkalama süresi sonrasında Çizelge 4.11 ve Şekil 4.25 grafikte de görüldüğü üzere 30 dakika adsorpsiyon süresinde pH5, pH7 ve pH9 değerlerinde %50'nin üzerinde KOİ giderimi elde edilmiştir. 150 ve 180 dakika adsorpsiyon süresinde pH5, pH7 ve pH9 değerlerinde en iyi KOİ giderimi %57 ile %66 arasında elde edilmiştir. pH farklılığının KOİ giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı düşünülmektedir. Çizelge 4.12 ve Şekil 4.26, 4.27, 4.28 deki grafikler de görüldüğü üzere 30 dakika adsorpsiyon süresinde pH5, pH7 ve pH9 değerlerinde %95'in üzerinde renk giderimi elde edilmiştir. pH farklılığının renk giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı düşünülmektedir.

Aktif karbon miktarının adsorpsiyona etkisi:

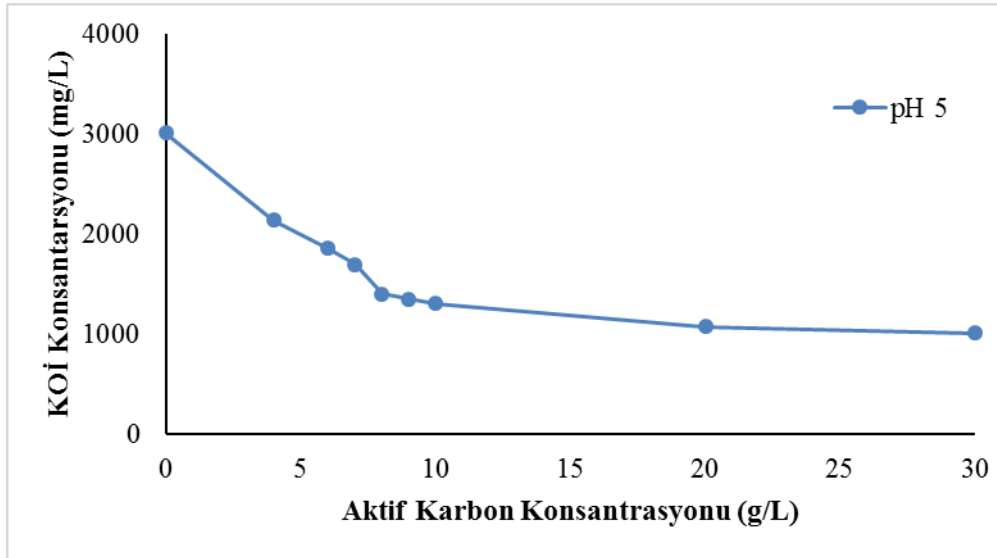
200 ml atık su numunemiz içerisine farklı miktarlarda toz aktif karbon ilave edilerek pH5 ayarlanarak deney yürütülmüştür. 150 rpm çalkalama hızında, 1,5 saat (90 dakika) çalkalama süresi temin edilmiştir. İlk 30dakika çalkalama sonrasında pH kontrolü yapılmış ve değişenler için pH5 olarak yeniden ayarlanmıştır. 1,5 saatlik çalkalama süresi tamamlandıktan sonra 10 ml tüplere numuneler alınmıştır. Santrifüj işlemi (4000 rpm'de 5dk.) uygulanarak tüplerin içerisindeki üst faza kaçan toz aktif karbonların çökmesi sağlanmıştır. Tüm işlemler bittikten sonra numunelerin KOİ ve renk değerlerine bakılmıştır.

Çizelge 4.13'de 1,5 saat (90dk.) çalkalama süresinde pH5'de, farklı miktarlarda kullanılan toz aktif karbon numuneleri ile elde edilen KOİ sonuçları ve KOİ giderim verimleri, Çizelge 4.14'de renk giderim verimleri verilmiş olup, KOİ konsantrasyonunun toz aktif karbon miktarlarındaki değişimi Şekil 4.30'da KOİ giderim veriminin toz aktif karbon miktarlarındaki değişimi Şekil 4.31'de, renk giderim verimi Şekil 4.32'de ve yürütülüş sonrası resim Şekil 4.33'da verilmiştir. Farklı toz aktif karbon miktarları ile pH5'de yapılan çalışmada 8 g/l toz aktif karbon kullanımı ile gerçekleştirilen deneyde KOİ giderim verimi

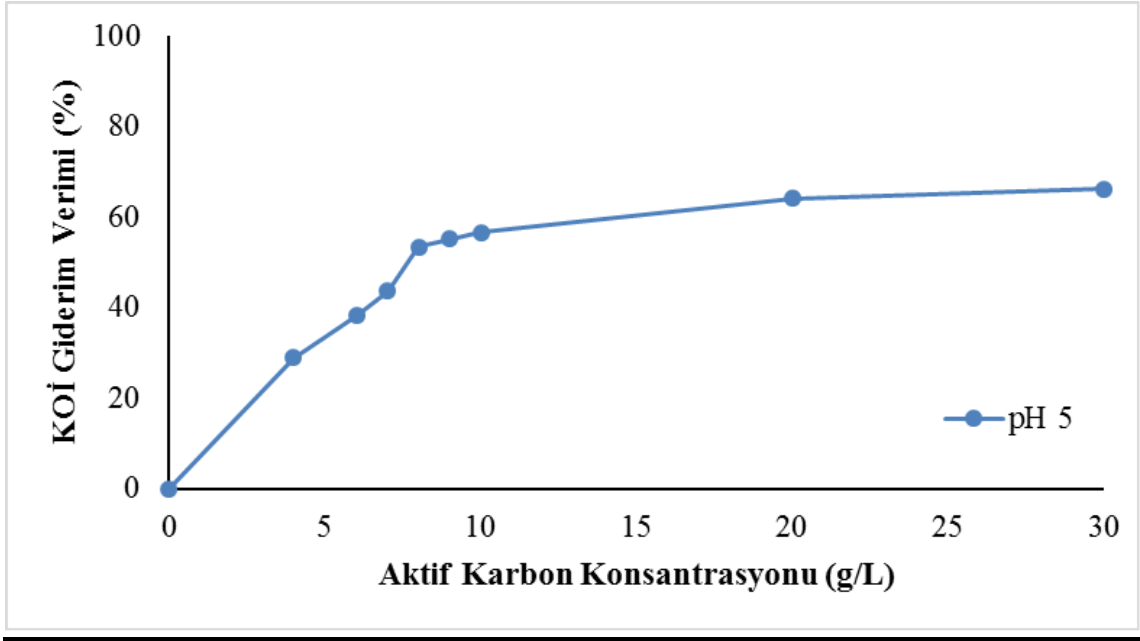
%50'nin üzerine çıkmış, 20 g/l toz aktif karbon kullanımı ile KOİ giderim verimi %60'ın üzerine çıkmıştır. Artan toz aktif karbon miktarına bağlı olarak KOİ giderim veriminin arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.13. pH5'da farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ konsantrasyonu (mg/l) ve KOİ giderim verimi %

Aktif Karbon Konsantrasyonu g/l	KOİ Konsantrasyonu mg O ₂ /l	KOİ Verim %
0	3009	0
4	2140	28.9
6	1860	38.2
7	1695	43.7
8	1404	53.3
9	1351	55.1
10	1304	56.7
20	1077	64.2
30	1015	66.3



Şekil 4.30. pH 5'de farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ konsantrasyonu (mg/l)



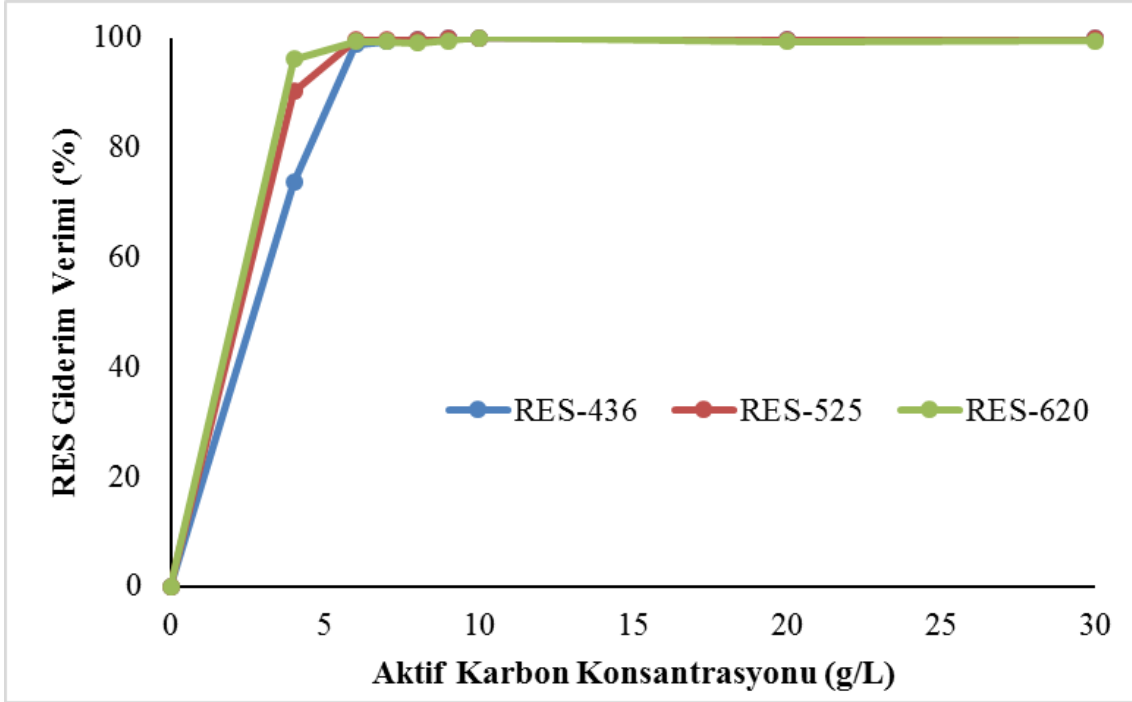
Şekil 4.31. pH 5’de farklı toz aktif karbon miktarlarında KOİ giderim %

Çizelge 4.14 ve Şekil 4.32’de elde edilen renk giderim verimleri verilmiştir. Alınan numunelerin resimleri Şekil 4.33’de görülmektedir.

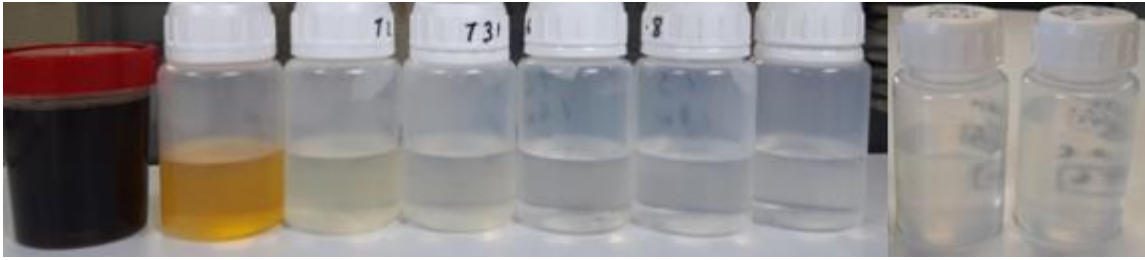
Renk giderim veriminin 6g/l toz aktif karbon kullanımı ile %99'lara ulaştığı ve bundan sonraki toz aktif karbon miktarındaki artışlar ile renk giderim veriminin %100'e yaklaştığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.14. Renk giderim verileri

Aktif Karbon Konsantrasyonu (g/l)	Renk Giderim Verimi %		
	RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	0	0	0
4	73.64	90.24	96.11
6	98.79	99.58	99.20
7	99.23	99.63	99.29
8	99.55	99.58	98.94
9	99.78	99.75	99.47
10	99.91	99.94	99.91
20	99.65	99.68	99.31
30	99.76	99.79	99.42



Şekil 4.32. Renk giderimi %



Şekil 4.33. Yürütülüş sonrası renk giderimi

Farklı toz aktif karbon miktarları ile pH5’de yapılan çalışmada 8 g/l toz aktif karbon kullanımı ile gerçekleştirilen deneyde KOİ giderim verimi %50’nin üzerine çıkmış, 20 g/l toz aktif karbon kullanımı ile KOİ giderim verimi %60’ın üzerine çıkmıştır. Artan toz aktif karbon miktarına bağlı olarak KOİ giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Renk giderim veriminin 6g/l toz aktif karbon kullanımı ile %99’lara ulaştığı ve bundan sonraki toz aktif karbon miktarındaki artışlar ile renk giderim veriminin %100’e yaklaştığı gözlenmiştir.

4.4.2.Fenton Oksidasyonu Çalışmaları

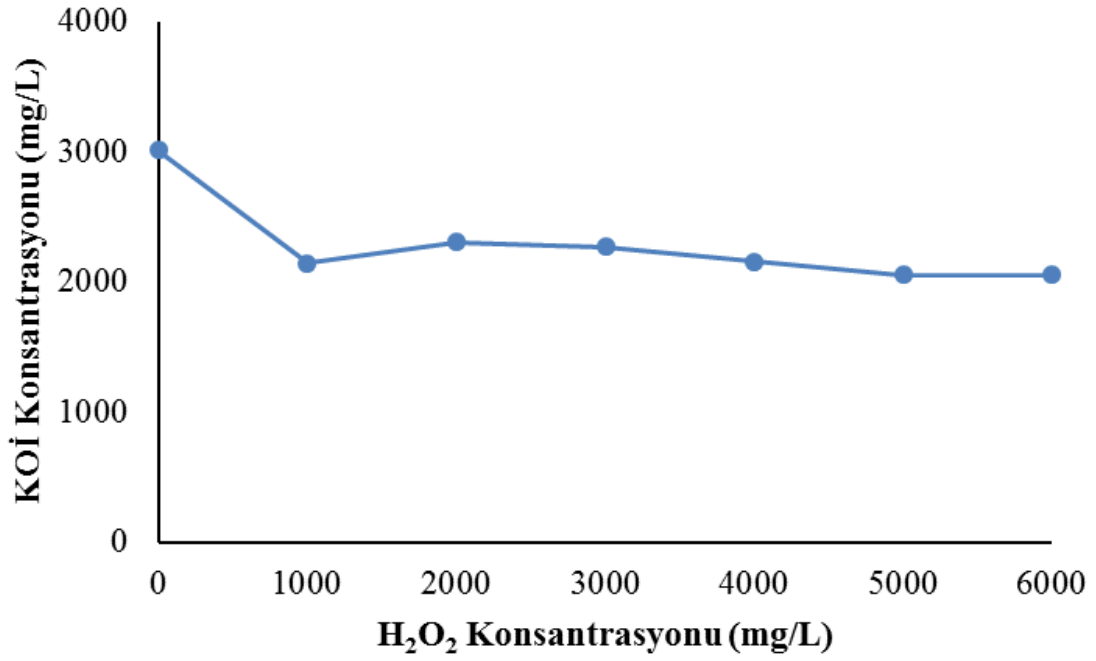
Hidrojen peroksit miktarının fenton reaksiyonuna etkisi:

Başlangıçta pH3' e ayarlanarak asidik koşullar sağlanmıştır. 200 ml atık suda deney yürütülmüştür. 0,5 gram (500 mg/l) Fe²⁺ tuzları, hesapladığımız farklı hidrojen peroksit miktarları ilave edilerek, hidroksil iyonları oluşturulmuştur. Bu deneyde Fe²⁺ tuzları (Demir (II) Sülfat) sabit tutulmuştur. 1 saat 60 rpm' de hidrojen peroksit ilave edilmiş atık sular Jar testi cihazında karıştırmaya alınmıştır. Bu esnada yüksek moleküllü organik maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşerek, Fe²⁺ tuzları Fe³⁺ 'e yükseltgenir. Reaksiyon sonrası ortam pH'ı, Fe³⁺ floklarının en uygun çökebilme aralığı olan pH 8-9' a getirilmiştir. Uygun çökeltme pH aralığı sağlandıktan sonra Fe³⁺ floklarının yeterli miktarda çökebilmesi için yaklaşık 1 saat bekleme süresi temin edilmiştir. Bu süre sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılmış gerekiyor ise filtre kâğıdı ile süzme işlemi yapılarak son haline gelen numunelerin KOİ ve renk parametreleri analiz edilmiştir.

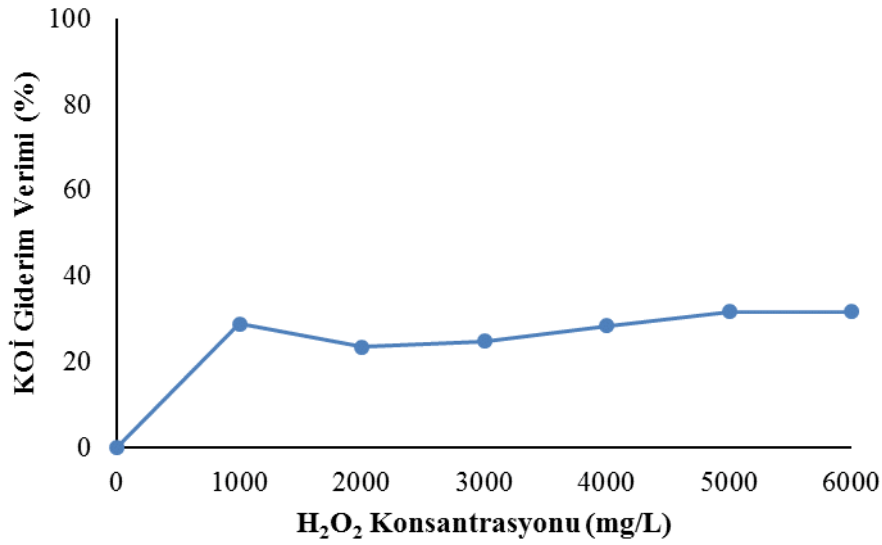
Çizelge 4.15'de Yürütülüş verileri verilmiştir. Elde edilen KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Yürütülüş verileri

Demir (II) miktarı mg/l	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu mg/l	KOİ Konsantrasyonu mg/l	KOİ Verim %
0.0	0	3009	0
500	1000	2140	28.88
500	2000	2305	23.40
500	3000	2265	24.73
500	4000	2155	28.38
500	5000	2055	31.70
500	6000	2055	31.70



Şekil 4.34. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l)

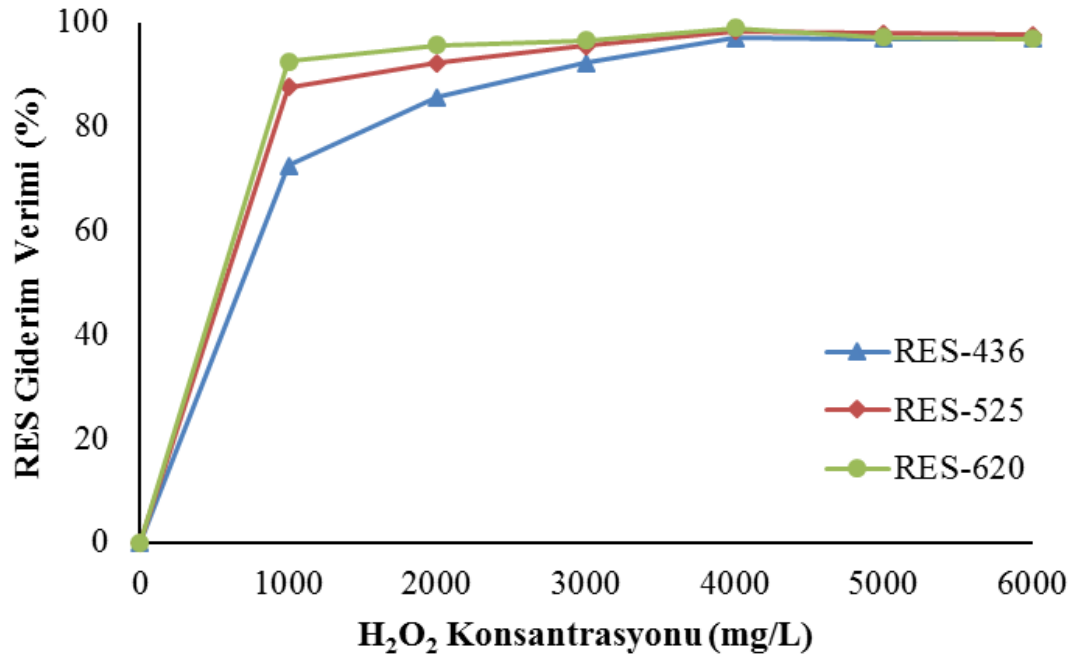


Şekil 4.35. Yürütülüş sonrası KOİ giderim %

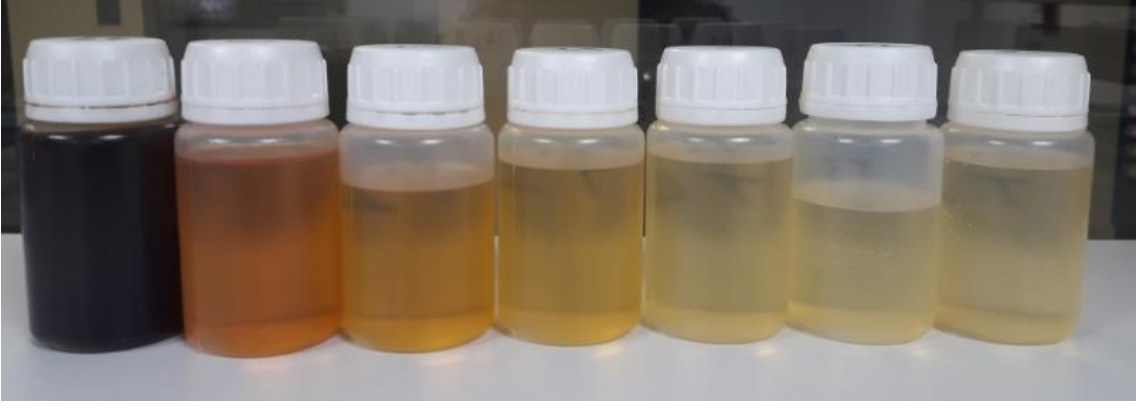
Çizelge 4.16 ve Şekil 4.36'de elde edilen renk giderim verimleri verilmiştir. Alınan numunelerin resimleri Şekil 4.37'de görülmektedir.

Çizelge 4.16. Renk giderim verileri

Demir (II) miktarı (mg/l)	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mg/l)	Renk Giderim Verimi %		
		RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0.0	0	0	0	0
500	1000	72.40	87.56	92.57
500	2000	85.67	92.23	95.67
500	3000	92.15	95.50	96.55
500	4000	97.05	98.31	98.94
500	5000	96.80	97.89	97.17
500	6000	96.80	97.66	96.91



Şekil 4.36. Renk giderimi %



Şekil 4.37. Yürütülüş sonrası renk giderimi

pH3’ de sabit 0,5 gr (500 mg/l) demir (II) sülfat için en iyi giderim 4000 mg/l hidrojen peroksit ile olmuştur. KOİ giderimi %32, renk giderimi %98 olmuştur.

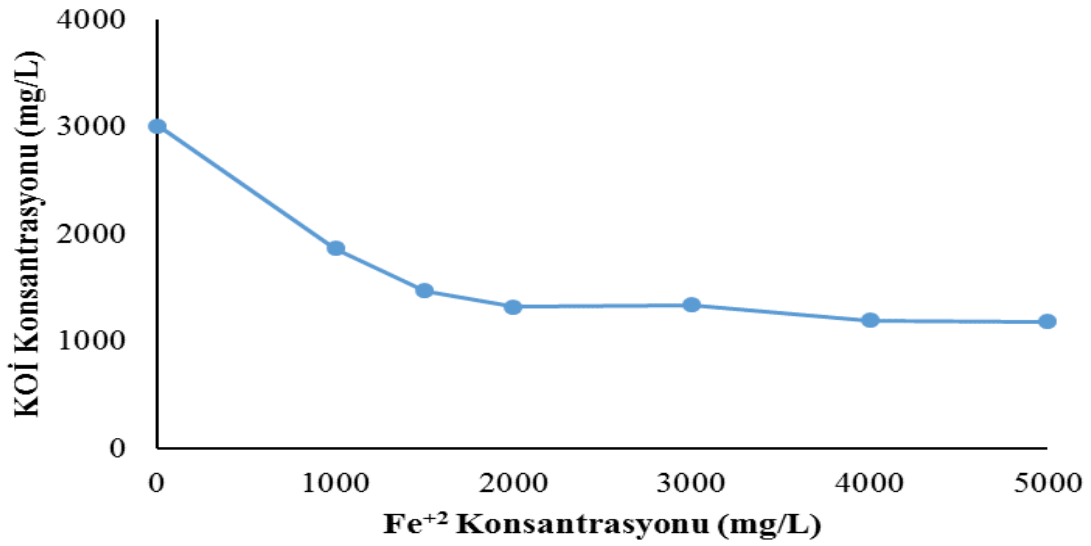
Fe²⁺ tuzlarının fenton reaksiyonuna etkisi:

200 ml atık su numunemiz içerisine farklı miktarlarda Fe²⁺ tuzları (Demir (II) Sülfat) ilave edilmiş pH 3’e ayarlanarak asidik koşullar sağlanmıştır. Hidrojen peroksit miktarı 3 ml (5000 mg/l) olarak sabit tutulmuştur. 1 saat 60 rpm’ de hidrojen peroksit ilave edilmiş atık sular jar testi cihazında karıştırmaya alınmıştır. Bu esnada yüksek moleküllü organik maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşerek, Fe²⁺ tuzları Fe³⁺ ‘e yükseltgenir. Reaksiyon sonrası ortam pH’ı, Fe³⁺ floklarının en uygun çökebilme aralığı olan pH 8-9’ a getirilmiştir. Uygun çökelme pH aralığı sağlandıktan sonra Fe³⁺ floklarının yeterli miktarda çökebilmesi için yaklaşık 1 saat bekleme süresi temin edilmiştir. Bu süre sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılmış gerekiyor ise filtre kağıdında ile süzme işlemi yapılarak son haline gelen numunelerin KOİ ve renk parametreleri analiz edilmiştir.

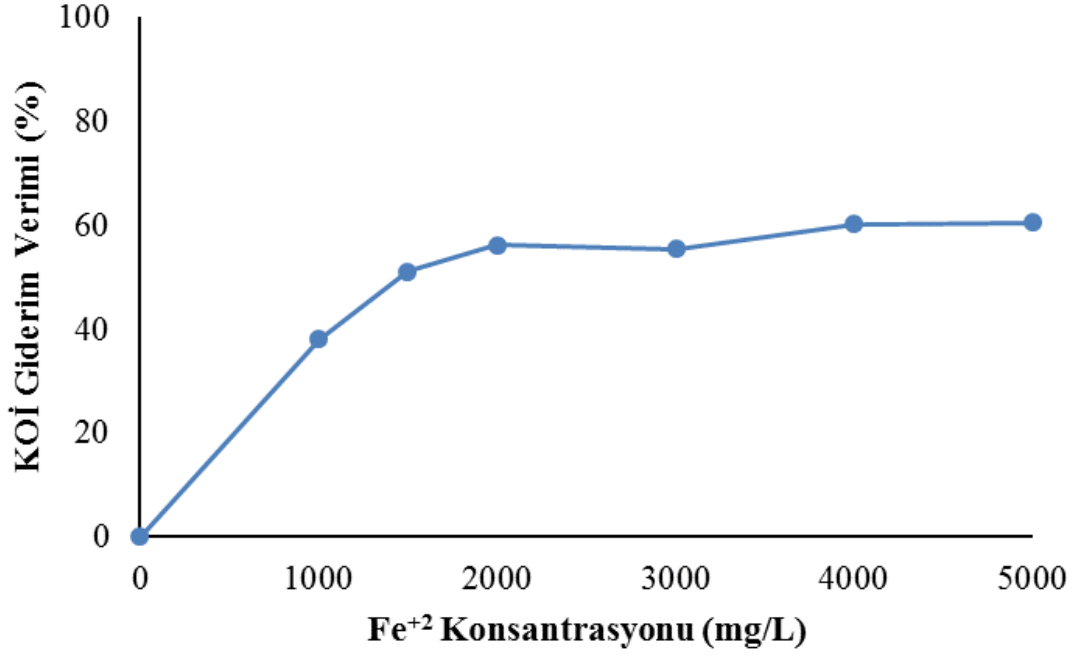
Çizelge 4.17’de yürütülüş verileri verilmiştir. Elde edilen KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da verilmiştir.

Çizelge 4.17. Yürütülüş verileri

H ₂ O ₂ miktarı ml	Demir (II) miktarı g/l	KOİ Konsantrasyonu mg O ₂ /l	KOİ Verim %
0	0	3009	0.00
5000	1000	1865	38.02
5000	1500	1470	51.15
5000	2000	1320	56.13
5000	3000	1340	55.47
5000	4000	1195	60.29
5000	5000	1185	60.62



Şekil 4.38. Yürütülüş sonrası KOİ konsantrasyonu (mg/l)

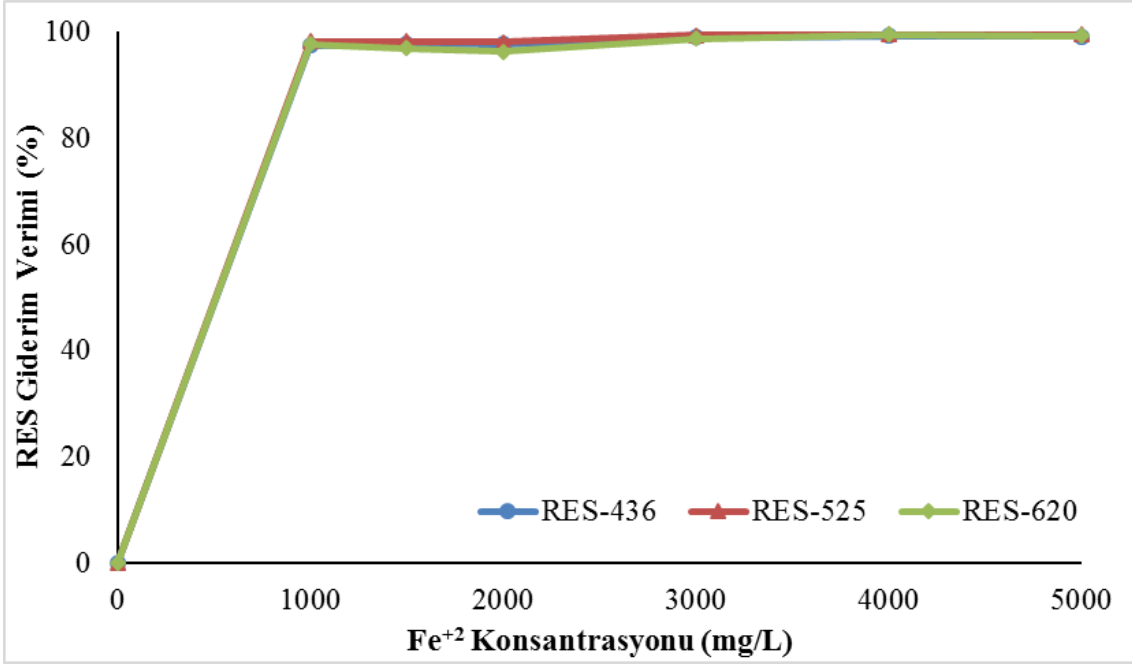


Şekil 4.39. Yürütülüş sonrası KOİ giderimi %

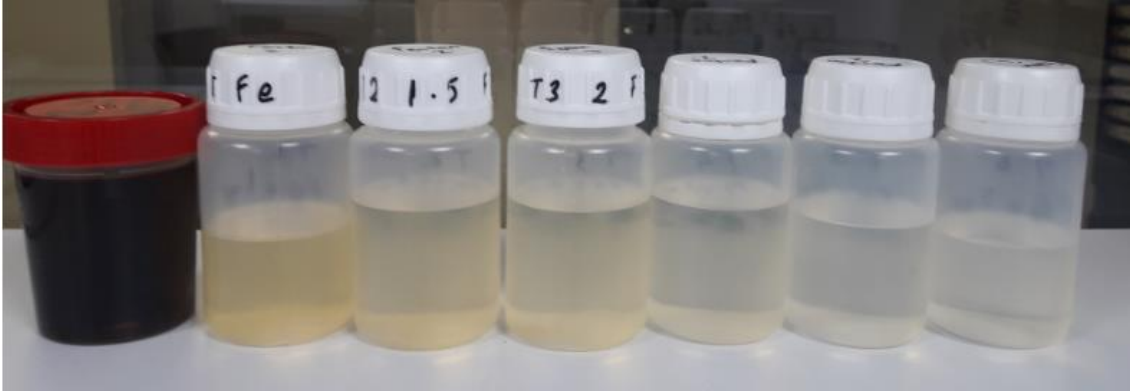
Çizelge 4.18 ve Şekil 4.40'da elde edilen renk giderim verimleri verilmiştir. Numunelerin resimleri Şekil 4.41'de görülmektedir.

Çizelge 4.18. Renk giderim verileri

H ₂ O ₂ miktarı mg/l	Demir (II) miktarı mg/l	Renk Giderim Verimi %		
		RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	0	0	0	0
5000	1000	97.42	98.14	97.61
5000	1500	97.81	98.20	96.91
5000	2000	97.72	98.11	96.29
5000	3000	98.95	99.30	98.76
5000	4000	99.22	99.58	99.47
5000	5000	99.07	99.49	99.20



Şekil 4.40. Renk giderimi %



Şekil 4.41. Yürütülüş sonrası renk giderimi

pH3' de sabit 3ml (5000 mg/l) hidrojen peroksit kullanımına karşılık miktarı artırılarak kullanılan Demir (II) sülfat konsantrasyonlarında, KOİ ve renk giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. 1500 mg/l Demir (II) sülfat kullanımında KOİ giderim verimi %50 üzerine çıkmış olup, Demir (II) sülfat miktarı artırılıp 4000-5000 mg/l konsantrasyonunda kullanıldığında KOİ veriminin %60' lara ulaştığı gözlenmiştir.

1000 g/l Demir (II) sülfat kullanımında Renk giderim verimi %95 üzerine çıkmış olup, Demir (II) sülfat miktarı artırılıp 3000-4000-5000 mg/l konsantrasyonunda kullanıldığında Renk giderim veriminin %99' lara yükseldiği gözlenmiştir.

4.4.3.Ozon Oksidasyonu Çalışmaları

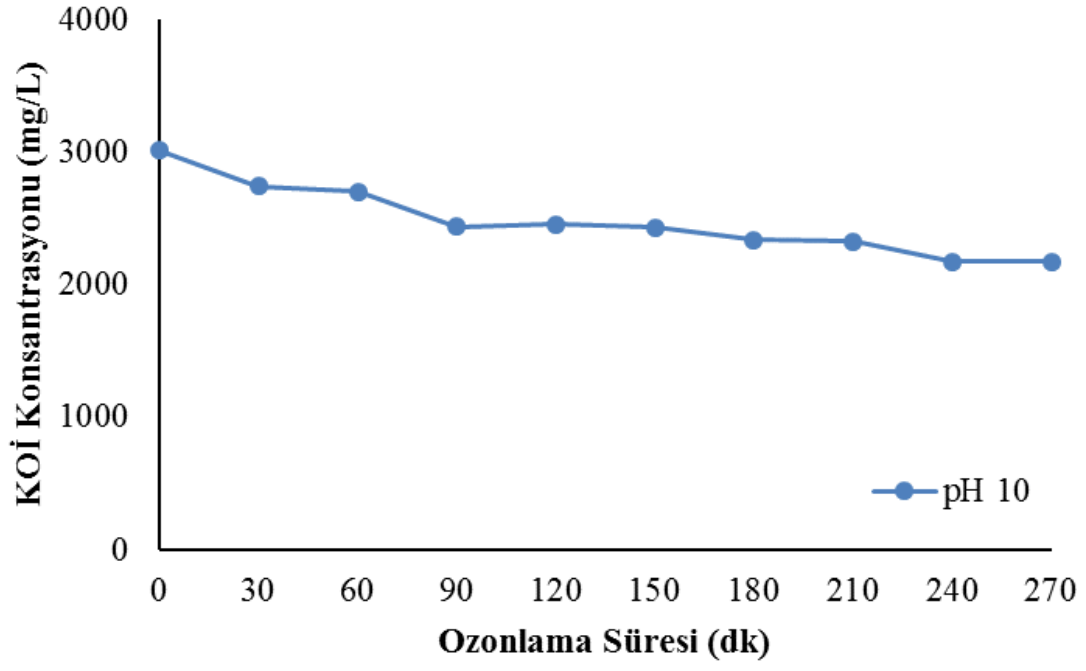
Ozonlama süresinin ozon oksidasyon prosesine etkisi:

pH 10'a ayarlanarak alkali koşullar sağlanmıştır. 2 litre atık suda deney yürütülmüştür. 3 adet gaz yıkama şişesi içerisine 20g/l potasyum iyodür eklenmiş ve üzerine 400 cc saf su ilave edilerek deney çözeltisi hazırlanmıştır. Deney süremiz 270 dk. yani 4,5 saat. Her yarım saatte bir numune alınmış ve alınan numunelerde; renk, pH ve KOİ analizleri yapılmıştır.

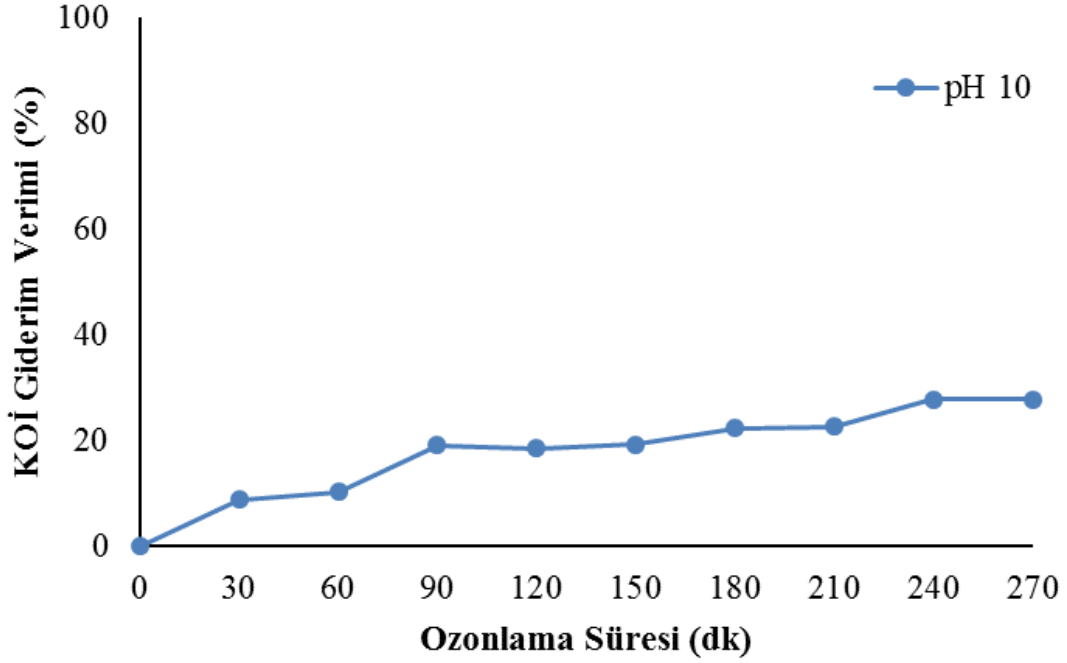
Çizelge 4.19'da KOİ verileri verilmiştir. Elde edilen KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. KOİ verileri

Ozonlama Süresi dk.	KOİ Konsantrasyonu mg O ₂ /l	KOİ Verim %
0	3009	0
30	2741	9
60	2698	10
90	2433	19
120	2452	19
150	2430	19
180	2337	22
210	2326	23
240	2173	28
270	2173	28



Şekil 4.42. KOİ konsantrasyonu (mg/l)

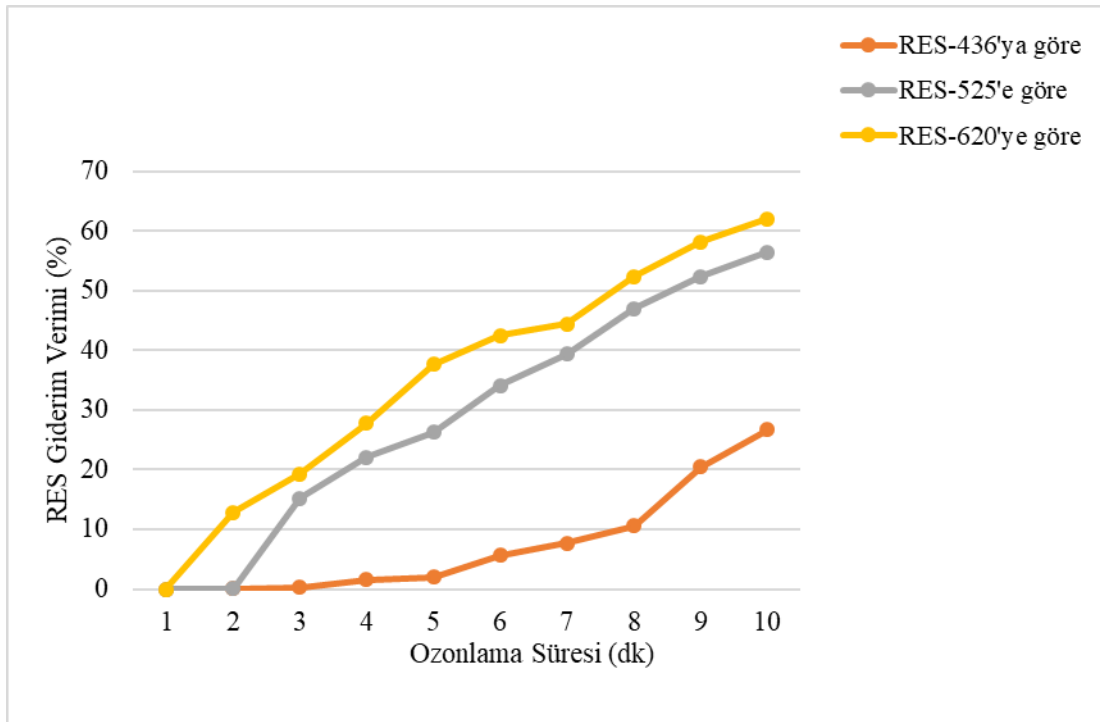


Şekil 4.43. KOİ giderim verimi %

Çizelge 4.20 ve Şekil 4.44’de elde edilen renk giderim verimleri verilmiştir. Numunelerin resimleri Şekil 4.45’de görülmektedir.

Çizelge 4.20. Renk verileri

Ozonlama Süresi (dk)	Renk Giderim Verimi, %		
	RES-436'ya göre	RES-525'e göre	RES-620'ye göre
0	0	0	0
30	0,08	0,04	12,85
60	0,24	15,25	19,33
90	1,60	22,06	27,74
120	1,94	26,34	37,65
150	5,65	34,17	42,54
180	7,66	39,41	44,48
210	10,54	47,06	52,41
240	20,52	52,39	58,17
270	26,68	56,48	62,12



Şekil 4.44. Renk giderimi %



Şekil 4.45. Yürütülüş sonrası renk giderimi

Alkali ortamda maksimum KOİ giderim verimi 240dk. ozonlama süresinde %28, renk giderim verimi aynı ozonlama sürelerinde maksimum %58-63 arasında gerçekleşmiştir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Tekstil boya ve kimyasal üretimi yapan bir tesisin kimyasal arıtma çıkışından alınan atık sularda uygulanan fiziksel ve ileri arıtma prosesleri sonrasında KOİ ve renk giderim verimleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda; toz aktif karbon adsorpsiyonu, fenton ve ozon oksidasyon işlemleri uygulanarak giderim verimi izlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki maddelerde özetlenmiştir.

Atık su numuneleri kimyasal arıtma çıkışından 24 saatlik kompozit olarak alınmış pH 2-3' e ayarlanmış ve 4 C⁰'de buzdolabında standart yöntemler ile korunarak saklanmış ve mümkün olan en kısa sürede analizler yapılmıştır.

Adsorpsiyon deneyi için öncelikli uygun pH ve optimum çalkalama süresi belirleme çalışması yapıldı.

Yapılan adsorpsiyon arıtma işlemlerinde ilk deneysel çalışmada 200 ml atık su numunemiz içerisine 1 gram toz aktif karbon ilave edilerek pH5, pH7, pH9, olarak üç ayrı numune hazırlanmış ve 150 rpm çalkalama hızında farklı çalkalama sürelerinde (30, 60, 90, 120, 150, 180 dk.) KOİ giderimi incelenmiştir.

Sabit aktif karbon kullanımına karşılık farklı pH ve farklı çalkalama sürelerinde yapılan deneyin Çizelge 4.2'de farklı zamanlarda alınan numunelerde elde edilen KOİ sonuçları ve KOİ giderim verimleri verilmiş olup, KOİ konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 4.2'de ve KOİ giderim veriminin zamana bağlı değişimi ise Şekil 4.3'de verilmiştir. Farklı pH değerlerinde yapılan çalışmalarda 30-60 dakika adsorpsiyon sonunda KOİ giderim verimi yaklaşık %49-50 olarak elde edilmiş olup, artan adsorpsiyon süresinde KOİ giderim veriminde bir artış gözlenmemiştir. Ayrıca farklı pH'ların KOİ giderim verimine bir etkisi olmamıştır.

İkinci deneysel çalışmada 200 ml atık su numunesi içerisine farklı miktarlarda toz aktif karbon ilave edilmiş pH5'e ayarlanarak deney yürütülmüş ve 150 rpm çalkalama hızında, 1,5 saat (90 dakika) çalkalama süresi temin edilmiştir. Aktif karbon miktarı arttıkça KOİ ve renk giderim veriminin arttığı görülmüştür. 9 g/l toz aktif karbon kullanımında pH5'de %44 KOİ giderim verimi sağlanırken, renk giderim verimi %99, 20 g/l toz aktif karbon kullanımında pH5'de %52 KOİ giderim verimi sağlanırken, renk giderim verimi %99,

30 g/l toz aktif karbon kullanımında pH5’de %55,2 KOİ giderim verimi sağlanırken, renk giderim veriminin %99 olduğu görülmüştür. Farklı toz aktif karbon miktarları ile pH5’de yapılan çalışmada 30 g/l toz aktif karbon kullanımı ile gerçekleştirilen deneyde maksimum KOİ giderim verimi %55 olarak elde edilmiş olup, artan toz aktif karbon miktarına bağlı olarak KOİ giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Renk giderim veriminin 8g/l toz aktif karbon kullanımı ile %99'lara ulaştığı ve bundan sonraki toz aktif karbon miktarındaki artışlara rağmen renk giderim veriminin %99'larda sabitlendiği gözlenmiştir.

1 gram toz aktif karbon kullanımı ve 180 dakika çalkalama süresi sonrasında Çizelge 4.11 ve Şekil 4.25 grafikte de görüldüğü üzere 30 dakika adsorpsiyon süresinde pH5, pH7 ve pH9 değerlerinde %50'nin üzerinde KOİ giderimi elde edilmiştir. 150 ve 180 dakika adsorpsiyon süresinde pH5, pH7 ve pH9 değerlerinde en iyi KOİ giderimi %57 ile %66 arasında elde edilmiştir. pH farklılığının KOİ giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı düşünülmektedir. Çizelge 4.12 ve Şekil 4.26, 4.27, 4.28 deki grafikler de görüldüğü üzere 30 dakika adsorpsiyon süresinde pH5, pH7 ve pH9 değerlerinde %95'in üzerinde renk giderimi elde edilmiştir. pH farklılığının renk giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı düşünülmektedir.

Farklı toz aktif karbon miktarları ile pH5’de, 90 dakika çalkalama süresinde yapılan çalışmada 8 g/l toz aktif karbon kullanımı ile gerçekleştirilen deneyde KOİ giderim verimi %50'nin üzerine gerçekleşmiş, 20 g/l toz aktif karbon kullanımı ile KOİ giderim verimi %60'ın üzerine çıkmıştır. Artan toz aktif karbon miktarına bağlı olarak KOİ giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Renk giderim veriminin 6g/l toz aktif karbon kullanımı ile %99'lara ulaştığı ve bundan sonraki toz aktif karbon miktarındaki artışlar ile renk giderim veriminin %100'e yaklaştığı gözlenmiştir.

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde aktif karbonun miktarı artması paralelinde prosesin veriminin de arttığı gözlenmektedir. Birinci ve ikinci Atık su numunelerinde yapılan toplam dört deneysel çalışma sonucunda toz aktif karbon miktarı arttıkça KOİ veriminin de arttığı gözlenmiştir. Maksimum KOİ giderim veriminin pH5’de, 20 g/l toz aktif karbon kullanımı ile 90 dakika çalkalama süresinde %64,2, 30 g/l toz aktif karbon kullanımı ile %66,3 olduğu görülmüştür. Renk giderim veriminin 6g/l toz aktif karbon kullanımı ile %99'lara ulaştığı ve bundan sonraki toz aktif karbon miktarındaki artışlar ile renk giderim veriminin %100'e yaklaştığı gözlenmiştir.

Fenton Oksidasyon reaksiyonları organik bileşikleri parçalama yeteneği yüksek olması sebebi ile bu çalışmada seçilen diğer arıtma prosesidir. Fenton oksidasyon deneylerinde Ortamda hidroksil radikalleri aracılığı ile önemli ölçüde giderimler sağlanmıştır. Fenton oksidasyon reaksiyonu, Fe^{+2} 'nin hidroksil radikali meydana getirmek üzere Hidrojen peroksit ile oksidasyonudur. Bu nedenle deneylerde sisteme Demir (II) sülfat ve Hidrojen peroksit beslemesi yapılmıştır.

Oda sıcaklığına getirilen atık su numunelerine önce sabit konsantrasyonlarda ve de pH3'de Demir (II) sülfat ve farklı konsantrasyonlarda Hidrojen peroksit eklenmiştir. Sonrasında Hidrojen peroksit konsantrasyonu sabit tutularak Demir (II) sülfat konsantrasyonu değiştirilmiştir.

Birinci atık su numunesinde, pH 3'de sabit 0,5 gram (500 mg/l) demir (II) sülfat kullanımının da hidrojen peroksit miktarı arttıkça KOİ ve renk giderimin arttığı çizelge 4.5, şekil 4.12 ve 4.13'de görüldüğü gibidir. Hidrojen peroksit konsantrasyonu 5000-6000 mg/l olduğunda maksimum KOİ giderim veriminin %50, maksimum renk giderim veriminin %99 olduğu görülmektedir.

Sabit Hidrojen Peroksit kullanımına karşılık farklı kullanılan farklı Demir (II) sülfat konsantrasyonlarında, demir (II) sülfat miktarı arttıkça KOİ ve renk giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. Maksimum verim 5000 mg/l demir (II) sülfat konsantrasyonu ve 5000 mg/l hidrojen peroksit kullanımı ile KOİ giderim veriminin %58, Renk giderim veriminin %98 olarak elde edilmiştir.

İkinci atık su numunesinde; Sabit demir (II) sülfat kullanımına karşılık pH3' de farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında, en iyi giderim 5000-6000 mg/l hidrojen peroksit ile olmuştur. KOİ giderimi %32, renk giderimi %98 olmuştur.

Sabit 3ml (5000 mg/l) hidrojen peroksit kullanımına karşılık, miktarı arttırılarak kullanılan farklı Demir (II) sülfat konsantrasyonlarında, pH3' de KOİ ve renk giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. 4000-5000 mg/l Demir (II) sülfat kullanımında KOİ giderim verimi %60, renk giderimi %99 olarak gözlenmiştir.

Bu çalışmadaki fenton oksidasyon deneylerinde en iyi verimin 2. Atık su numunede %60 KOİ, %99 renk giderim verimi ile sabit 5000 mg/l hidrojen peroksit kullanımına karşılık

4000-5000 mg/l Demir (II) sülfat konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Fakat yüksek KOİ gideri mine karşılık yüksek kimyasal kullanımı ve maliyet göz önünde bulundurulmalıdır.

Ozon oksidasyonu için kurulan laboratuvar deney düzeneğinde alkali ortamda giderim verimi incelenmiştir. Belirli sürelerde numuneler alınmış ve KOİ, renk giderimi analiz edilmiştir. Alkali ortamda maksimum KOİ giderim verimi 240dk ve 270dk ozonlama süresinde %19-28, renk giderim verimi aynı ozonlama sürelerinde maksimum %55-62 arasında gerçekleşmiştir.

Literatür çalışmalarında belirtildiği gibi ozonun atık su içindeki kirlenici maddeler ile reaksiyonu atık suyun asidik ve bazik olma durumuna göre değişkenlik göstermekte bu çalışmada alkali ortamda KOİ ve renk giderimi incelenmiştir. pH7 ve üzerinde tutularak ozonun parçalanması ile oluşan hidroksil radikalleri hızlı ve seçici olmadan organik kirleniciler ile reaksiyona girmesi bu çalışmada kullanılan atık suların yüksek pH ($\text{pH} > 8$) da olması serbest radikal oluşumu ve önemli ölçüde renk giderimi için avantaj sağladığı düşünülebilir.

Ozon oksidasyonu ile renk büyük oranda giderilirken KOİ gideriminin düşük kalabildiği literatür çalışmalarında da belirtilmiştir. Bu çalışmada yapılan ozon oksidasyon deneylerinde görüldüğü gibi renk giderimi alkali ortamda %55-62 olarak elde edilmiştir. Bunun sebebinin de atık suyun içerisindeki boyar maddelerin çözünürlüğünün ozon prosesini etkilemesi olabilir bu durum literatür çalışmalarında da belirtilmektedir. Özellikle dispers boyarmaddelerle yapılan çalışmalarda bu üretim proseslerinde yardımcı kimyasal olarak kullanılan dispergatorün renk giderim ve KOİ giderim verimini önemli ölçüde düşürdüğü göz önüne alınacak olur ise KOİ giderim veriminin %19-28 yani düşük olmasının nedeni olarak açıklanabilir.

Ozon oksidasyon deney sonuçlarına baktığımızda tek başına ozon oksidasyon deneylerinden beklenen %20 civarındaki KOİ giderim veriminin bu tez çalışmasında maksimum %28 olarak gerçekleştiği görülmektedir.

Ozon oksidasyon prosesi literatür değerlendirildiğinde ozon ile oksidasyonun tekstil atık sularının arıtımında ara veya son arıtma olarak renk giderimi için kullanılabilceği söylenebilir (Marcucci ve ark. 2002).

Ayrıca ozon oksidasyon prosesinin atık sulardaki BOİ değerini arttırması biyolojik arıtıla bilirligi de arttırdığı literatür çalışmalarında görölmektedir (Ulucan-Altuntas ve Ilhan 2018).

Bu tez çalışmasında tüm deneyleri değerlendirecek olur isek, boya üretim sanayine ait iki ayrı atık su numunesinde yapılan adsorpsiyon ve fenton-ozon oksidasyon deneyleri sonucunda, adsorpsiyon deneylerinde toz aktif karbon miktarı arttıkça optimum pH5'de Maksimum KOİ giderim veriminin pH5'de, 20 g/l toz aktif karbon kullanımı ile 90 dakika çalkalama süresinde %64,2, 30 g/l toz aktif karbon kullanımı ile %66,3 olduğu görölmüştür. Renk giderim veriminin 6g/l toz aktif karbon kullanımı ile %99'lara ulaştığı ve bundan sonraki toz aktif karbon miktarındaki artışlar ile renk giderim veriminin %100'e yaklaştığı gözlenmiştir.

Fenton oksidasyon deneylerinde de maksimum verimin %60 KOİ, %99 renk giderim verimi ile sabit 5000 mg/l hidrojen peroksit kullanımına karşılık 4000-5000 mg/l Demir (II) sülfat konsantrasyonunda gerçekleştiği görölmüştür.

Ozon oksidasyon deney sonuçlarına bakıldığında tekstil atık sularında yapılan literatür çalışmaları paralelinde maksimum KOİ giderim veriminin 240dk ozonlama süresinde %28, renk giderim veriminin aynı ozonlama sürelerinde maksimum %58-63 arasında gerçekleştiği görölmüştür.

6.KAYNAKLAR

- Akbal F, Balkaya N (2002). Toksik Organik Kirleticilerin Giderimin de İleri Oksidasyon Teknolojileri. Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun.
- Anjaneyulu Y, Hima Bindu U (2001). Application of Mixed Adsorbant (Coconut Shell Activated Carbon, OCSAC-Flyashchina Clay) for Removal of Basic Dyes from Industrial Effluents Environmental. Pollution, 8(1): 117–121.
- Apha, Awwa and Wef (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th Edition, Washington Dc, USA.
- Aydın ve Sarıkaya (2002). Biyolojik Prosesler ile Arıtılmış Afyon Alkaloidleri Endüstrisi Atık Sularının Fenton Oksidasyonu ile İleri Arıtımı, İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi, Cilt 1, Sayı 1, Türkiye.
- Bahadır E B (2012). Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atık Sularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Batıbay A (2008). Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Ozonlama ile KOİ ve Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi-Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Baig S, Liechti P.A (2001). Ozone Treatment for Biorefractory COD Removal. Water Science. Technology,43 (2).
- Beltran Fj (2004). Ozone Reaction Kinetics For Water And Wastewater Systems. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 384 pages.
- Camcıoğlu Ş (2010). Su Bazlı Boya Üretim Tesislerinin Atık sularının Arıtılmasında geliştirilmiş minimum değişmeli (GMV) Algoritma ile pH kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Cırık K, Yiğit N Ö, Gören S (2013). Boyar Madde İçeren Atık Su Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı. 109G083 nolu Tübitak Kamag Projesi.
- Derbalah A S, Nakatani N, Sakugawa H (2004). Photocatalytic Removal Of Fenitrothion in Pure and Natural Waters by Photo-Fenton Reaction, Chemosphere, 37 (13), 2563-2572.
- Diñç H (2011). Boya Atık Suyunun Kimyasal ve İleri Arıtma Yöntemleri ile Arıtılması Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

- Dokuzoğlu Z, Alkan U, Yentürk A (2008). Reaktif Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının İleri Oksidasyonu, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakóltesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, Türkiye.
- Duman E (2006). İlaç Endüstrisi Atık sularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Hacettepe Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Ersoy D, Sanver S (1994). Ozon Tabakasının Yırıtılması ve Dünya için Önemi. Çevre Dergisi, Sayı 10, 4-9.
- Epa (1999). Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection. United States Environmental Protection Agency, Epa 832-F-99-063, Office Of Water Washington, D.C.
- Forgacs E, Cserhati T, Oros G (2004). Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review, Environment International, 30, 953-971.
- Gahr F, Hermanutz F, Opperman W (1994). Ozonation-an Important Technique to Comply with New German Laws for Textile Wastewater Treatment. Water Science. Technology, 30 (3), 255-263.
- Ge J, Qu J (2004). Ultrasonic Irradiation Enhanced Degradation of Azo Dye on MnO₂. Applied Catalysis B: Environmental, 47, 133-140.
- Gogol M, Przyjazny A, Boczkaj G (2018). Wastewater Treatment by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Cavitation – A Review. Chemical Engineering Journal, Volume 338, 599-627.
- Gökkuş Ö, Çiner F (2010). Dispers Sarı 119 ve Dispers Kırmızı 167 İçeren Atık Suların Fenton Oksidasyon Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimlerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakóltesi Dergisi, Cilt 25, Sayı 1, 49-55.
- Güneş Y (2006). Pestisit Endüstrisi Zararlı Atıklarının Arıtılmasında İnhibisyon. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürtekin E, Şekerdağ N (2008). Fenton Prosesi ile Tekstil Atık sularından Renk Giderimi. Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 26 (3), 216-226.
- Hancock F (1999). Catalytic Strategies For Industrial Water Reuse. Catalysis Today, 33, 3-9.
- Hegazi A H (2013). Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Agricultural and Industrial Wastes as Adsorbents. Housing and Building National Research Center, 9, 276–282.
- Ince N H, Tezcanlı G (2001). Reactive Dyestuff Degradation by Combined Sonolysis and Ozonation. Dyes and Pigments, 49, 145-153.

- Keriş Ü (2008). Yüksek KOİ İçeriğine Sahip İlaç Sanayi Atık sularının Arıtılabilirlik Çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Kocaer F O, Alkan U (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1.
- Kang S F, Chang H M (1997). Coagulation Of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, Water Science and Technology, 36 (12), 215-222.
- Kocaer F O, Alkan U (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atık sularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 47-55.
- Kuo W G (1992). Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent. Water Research, 26, 881-886.
- Kumar M N V R, Sridhar T R, Bhavani K D, Dutta P K (1998). Trends in Colour Removal in Textile mill effluents. Colourage, 40, 25-34.
- Lin S H, Chen M L (1997). Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for reuse. Water Research, 31, 868-876.
- Marcucci M, Ciardelli G, Matteucci A, Ranieri L, Russo M (2002). Experimental Campaigns on Textile Wastewater for Reuse by Means of Different Membrane Processes. Desalination, Volume 149, Issue 1-3, 137-143.
- Neyens E, Baeyens J (2003). A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. Journal of Hazardous Materials, Volume 98, Issues (1-3), 33-50.
- Özdemir C, Şahinkaya S, Onüçyıldız M (2008). Treatment of Pesticide Wastewater by Pyhsicochemical and Fenton Processes, Asian Journal of Chemistry, Sayı 5, 3795-3804,
- Pignatello J.J (1992). Dark And Photoassisted Fe⁺³-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. Environmental Science and Technology Dergisi, 26 (5), 944-951.
- Raghavacharya C (1997). Colour Removal From Industrial Effluents. Chemical Engineering World 32 (7): 53-54.
- Refie A, Freeman H (1996). Synthetic Dyes Based on Environmental Considerations: 2. Iron Complexes Formazan Dyes. Dyes and Pigments, 30, 1-20.
- Rice Rg (1999). Evolution Of Ozone For Water Treatment. Proc. International Ozone-Symposium, 200th Anniversary Of Christian Friedrich Schönbein. International Ozone Association, Ea3g: Stamford, Ct.

- Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology* 77, 247-255.
- Sayal V (1997). Book Of Papers, AATCC International Conference and Exhibition Atlanta, Georgia, 71, USA.
- Slokar Y M, Marackeal A M L (1998). Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. Dyes and Pigments, Volume 37, Issue 4, 335–356.
- Şahinci E (2014). Tekirdağ İli Düzenli Depolama Sahası Sızıntı Sularının Arıtım Metotlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Tekirdağ.
- Oğuz E, Keskinler B, Çelik Z (2005). Ozonation of Aqueous Bomaplex Red Cr-L Dye in a Semi-Batch Reactor. *Dyes and Pigment*, Volume 64, Sayı 2, 101-108.
- T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Kimya Sektörü Raporu 2016.
- Tünay O (1996). Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler. İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, Sayı:1582, İstanbul.
- Ulucan-Altuntas K, İlhan F (2018). Enhancing Biodegradability of Textile Wastewater by Ozonation Processes: Optimization with response surface methodology. *The Journal of the International Ozone Association*, Volume 40, Issue 6, 465-472.
- Qiu H, LV L, Pan B, Zhang Q J, Zhang W, Zhang Q X (2009). Critical Review in Adsorption Kinetic Models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10 (5), 716-724.

EKLER



Şekil Ek 1. Deney 5'in 1. Atık suda, ozon oksidasyonu süresince renk giderimi (30-60-90dk. sonrası renk giderimi, 120-150-180 dk. ozonlama sonrası renk giderimi, 210-240-270 dk. ozonlama sonrası renk giderimi)

ÖZGEÇMİŞ

Yasemin KAYHAN 1975 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimlerini İstanbul'un Merter ilçesinde tamamladı. 1992 yılında Şehremini Lisesi Fen Bölümünden mezun oldu. 1997 yılında Trakya Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. 1998 Yılında Özel bir şirkette satın alma uzman yardımcısı olarak İstanbul'da yaklaşık 1 yıl gibi süre görev aldı. Bir sene sonra 1999 yılında Çerkezköy'de Setaş Kimya San. A.Ş.'de Çevre Mühendisi olarak işe başladı. Firmada devam eden çalışma sürecinde öncelikli olarak Kalite sonrasında Çevre, İş Sağlığı ve İş Güvenliği Yönetim Sistemlerinde görev alarak, 2013 yılında da Kalite, Çevre, İSG Müdürü olarak Setaş Kimya San A.Ş deki çalışmalarına devam etti. 2014 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Çalışma hayatı halen Setaş Kimya'da devam etmekte ve Kalite, Çevre İSG Departmanında Müdür olarak görev almaktadır.