

**GERİ DÖNÜŞÜM ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ
KARAKTERİZASYONU VE İLERİ
OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE
ARITIMI**

Emre DEMİR

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ
2015**

T.C.

**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GERİ DÖNÜŞÜM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
KARAKTERİZASYONU VE İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE
ARITIMI**

Emre DEMİR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. ELÇİN GÜNEŞ

TEKİRDAĞ-2015

Her hakkı saklıdır.

Bu tez NKÜBAP tarafından NKUBAP.00.17.YL.14.04 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ danışmanlığında Emre DEMİR tarafından hazırlanan “ Geri Dönüşüm Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu Ve İleri Oksidasyon Yöntemleri İle 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. Ali Rıza DİNÇER

İmza:

Üye: Doç. Dr. Abdurrahman AKYOL

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GERİ DÖNÜŞÜM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ KARAKTERİZASYONU VE İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI

Emre DEMİR

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ

Geri dönüşüm tesislerinde, çeşitli kullanımlar sonrası tehlikeli özelliği kazanmış veya tehlikesiz her türlü metal ve plastik atıklar (polietilen, polipropilen, PVC) gerekiyorsa yıkanmakta, kırılmakta ve sonrasında granül haline getirilmekte ve ara depolanması yapılmaktadır. Malzemelerin nitelik ve niceliklerine göre dışı ve içi su veya solventler kullanılarak yıkanır. Bu çalışmada, tehlikeli atık geri kazanım konularında faaliyet gösteren bir tesiste bidon, varil ve konteyner benzeri ambalajların yıkanması sonucu oluşan atıksuların çeşitli kimyasal yöntemlerle arıtılması amaçlanmıştır. Tesiste 150110 tehlikeli atık koduna sahip kontamine olmuş 1000 L'lik IBC konteyner ve plastik satışı, kontamine olmuş saç varillerin alımı, temizlenmesi ve satışı yapılmaktadır. Çalışmada, bu tesiste çeşitli yıkamalar sonrası çıkan ve dengeleme havuzunda toplanan atıksulardan numune alınarak karakterizasyon, Fenton benzeri, sülfat radikalleri ve foto oksidasyon prosesleri ile KOİ, TOK, TN ve çeşitli ağır metallerin giderim verimleri araştırılmıştır. Debisi 20 m³/gün olan tesisten farklı zamanlarda numuneler alınmıştır. Bu numunelerin KOİ değerleri 4500 mg/L -- 18500 mg/L' arasındadır. Atıksuların karakterizasyonu çalışmasında bu atıksuların çok karmaşık yapıda olduğu ve bu tip atıksuların özelliklerinin yıkanan konteyner veya bidonlar içerisinde taşınan maddelere ve yıkama sırasında kullanılan temizlik maddelerine

göre oldukça değişken olduğu görülmüştür. Atıksulardaki organik madde konsantrasyonları (KOİ, BOİ₅ ve TOK) oldukça yüksektir. BOİ₅/KOİ değerleri 0.18-0.42 arasında değişmektedir. Ağır metal konsantrasyonları da yıkanan bidonların içeriğine ve yıkama prosedürüne göre değişkindir. Karakterizasyon çalışması sonuçları literatürdeki değerlerle uyumludur. Projede bu atıksuların arıtılması için Fenton benzeri prosesi, koagülasyon sonrası, sülfat radikali ve koagülasyon sonrası foto oksidasyon prosesi olmak üzere üç farklı yöntem denenmiştir. Çalışma sonuçlarında organik madde giderimi için üç yöntemin de uygun olduğu ve % 68 –87 arasında KOİ giderimleri elde edildiği görülmüştür. Ayrıca üç yöntemde % 13 – 57 TN, % 32 – 74 TOK ve % 42 – 98 TP giderimi görülmüştür. Fakat bu alternatiflerin, yüksek çamur oluşumu ve yüksek maliyet gibi çeşitli dezavantajları olduğu da mutlaka dikkate alınmalıdır. Bu tesisin atıksu debisi düşük olduğundan maliyet karşılanabilir bir düzeyde ise bu arıtma alternatiflerinin uygulanabilirliği araştırılmalıdır.

Anahtar kelimeler: Geri dönüşüm endüstrisi, karakterizasyon, Fenton-benzeri proses, foto oksidasyon, sülfat radikali

ABSTRACT

MSc. Thesis

CHARACTERIZATION OF RECYCLING INDUSTRIAL WASTE WATER, AND TREATMENT WITH ADVANCE OXIDATION METHODS

Emre DEMİR

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Elçin GÜNEŞ

In recycling plants includes facilities that clean and recondition metal and plastic drums (polyethylene, polypropylene, PVC) for resale, reuse, or disposal. According to quality and quantity of materials exterior and interior of the drums washed using water or solvents. In this study, it is aimed to be treated of wastewater produced from recycling plants with a variety of chemical methods. In the facility sales of 1000 L IBC containers and plastic drums which has hazardous material code of 150110, buying, cleaning and sales of contaminated steel drums are done. In the facility the wastewater produced from washing of drums and containers are collected in a balancing tank. In this study, this wastewater was sampled and investigated removal rates of COD, TOC, TN, TP and various heavy metals with, Fenton like treatment, photo oxidation and sulphate radicals. In the study it was sampled different times from the facility which has a flow rate of 20 m³/day. These samples have COD values are between 4500 mg/L -- 18500 mg/L. According to characterization study it was found that these wastewaters had complex quality and the quality of the wastewater depends on the washed materials and/or cleaning solutions. Concentration of organic matter in the wastewater (COD, BOD₅ and TOC) was quite high. BOD₅ / COD values ranged from 0:18 to 0:42. Heavy metal concentrations were variable depending on the content of the washed drums/containers and washing procedures. The characterization results are consistent with the literature. Three different methods including the process of Fenton Like, photo oxidation and the sulfate radical were

tested in the project. The results of the three methods were also suitable for organic matter removal and removal rates were obtained 68% - 87% for COD removal. However, these alternatives should be considered as strong as several disadvantages, such as high sludge formation and high cost. Because this plant wastewater flow is low feasibility of these alternatives should be investigated. Additionally for the treatment of this wastewater, applicabilty of treatment alternatives with urban wastewater treatment plants or after pretreatment giving to urban wastewater treatment plants should be investigated and treatment system should be decided by cost analysis.

Keywords: Recycling industry, characterization, fenton like process, photo-oxidation, sulfate radical

2015, 79 pages

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Amaç.....	2
1.2. Hipotez	2
2.KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI	3
2.1. Geri Dönüşüm Endüstrisi Proses ve Kirlilik Profili	3
2.1.1. Plastik bidon/tank (IBC) temizleme	3
2.1.2. Sac varil yıkama ve geri dönüşümü.....	4
2.1.3. Plastik bidon/IBC tank yıkama ve geri dönüşümü	6
2.1.4. Su kullanımı ve atıksu oluşumu.....	7
2.1.5. Atıksu karakterizasyonu	9
2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri	13
2.2.1 Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon prosesleri.....	15
2.2.1.1 Fenton prosesleri	15
2.2.1.2 Fenton benzeri prosesleri.....	23
2.2.1.3 Sülfat Radikali prosesleri.....	24
2.2.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri	26
2.2.2.1. Foto-fenton benzeri prosesi	26
2.3 Koagülasyon ve Flokülasyon	27
2.3.1 Koagülant maddeler.....	29
2.3.2 Çökeltme.....	32
2.4. Kaynak Taraması.....	33
2.4.1 Koagülasyon flokülasyon prosesi.....	33
2.4.2 Fenton, Fenton benzeri prosesleri.....	34

2.4.3 Sülfat radikali bazlı İOP'ler.....	36
2.4.4 Foto oksidasyon bazlı İOP'ler	38
3. MATERYAL YÖNTEM.....	40
3.1 Endüstrinin Tanıtımı.....	41
3.2 Atıksu Karakterizasyonu	43
3.3. Fenton Benzeri Proses (Fenton Like) Deneyleri	44
3.4 Koagülasyon-Flokülasyon Deneyleri	45
3.5 Koagülasyon Sonrası Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon Deneyleri.....	47
3.6 Koagülasyon Sonrası Foto Oksidasyon Deneyleri	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	50
4.1. Geri Dönüşüm Sanayi Atıksuları Karakterizasyonu	50
4.2. Mevcut Arıtma Tesisinin İrdelenmesi	53
4.3. Uygulanan Arıtma Prosesleri	55
4.3.1. Fenton benzeri (Fenton Like) oksidasyon prosesi.....	56
4.3.1.1 Fenton benzeri oksidasyonda FeCl ₃ miktarının etkisi.....	57
4.3.1.2. Fenton benzeri oksidasyonda H ₂ O ₂ miktarının etkisi	58
4.3.2. Koagülasyon işlemi	59
4.3.3. Koagülasyon sonrası Foto-Oksidasyon prosesi.....	60
4.3.4. Koagülasyon sonrası Sülfat Radikali ile oksidasyon.....	62
4.4 Mevcut Arıtma Sistemi ve Kullanılan Arıtma Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	65
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	68
6.KAYNAKLAR.....	71
TEŞEKKÜR	78
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Kullanılan kimyasallara bağlı olarak geri dönüşüm endüstrisi atıksularında bulunması muhtemel kirleticiler	11
Çizelge 2.2 Proseslere bağlı atıksuda bulunması muhtemel kirletici parametreler	12
Çizelge 2.3. Suda bulunan bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri.....	13
Çizelge 2.4. İleri oksidasyon prosesleri.....	14
Çizelge 2.5. Suda bulunan partiküller ve kolloid maddelerin boyutları	28
Çizelge 2.6. Koagülant olarak kullanılan bazı kimyasallar ve özellikleri	29
Çizelge 2.7. Flokülant olarak kullanılan bazı polimerler	31
Çizelge 4.1. Atıksu karakterizasyonu	50
Çizelge 4.2. Atık alımı yapılan sektörler	51
Çizelge 4.3. Numune sonuçlarına ait istatistikler	51
Çizelge 4.4. SKKY Tablo 19 karışık endüstriyel atık suların alıcı ortama deşarj standartları küçük ve büyük organize sanayi bölgeleri ve sektör belirlemesi yapılamayan diğer sanayiler).....	54
Çizelge 4.5 Mevcut arıtma tesisi giriş çıkış sonuçları	55
Çizelge 4.6 Çalışılan suyun karakterizasyon	56
Çizelge 4.7. Fenton-benzeri oksidasyonda FeCl ₃ miktarının KOİ giderimine etkisi	57
Çizelge 4.8. Fenton-benzeri oksidasyonda H ₂ O ₂ miktarının KOİ giderimine etkisi	59
Çizelge 4.9 Koagülasyon işleminde FeCl ₃ miktarının KOİ giderimine etkisi.....	60
Çizelge 4.10. 5 g/L H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında zamanın KOİ giderimine etkisi	61
Çizelge 4.11 10 g/L H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında zamanın KOİ giderimine etkisi	61
Çizelge 4.12 15 g/L H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında zamanın KOİ giderimine.....	62
Çizelge 4.13. KOİ/ S ₂ O ₈ ²⁻ 1/1 oranında temas süresinin KOİ giderimine etkisi.....	63
Çizelge 4.14. KOİ/ S ₂ O ₈ ²⁻ 1/1.5 oranında temas süresinin KOİ giderimine etkisi.....	63
Çizelge 4.15. KOİ/ S ₂ O ₈ ²⁻ 1/2.5 oranında temas süresinin KOİ Giderimine Etkisi	64
Çizelge 4.16 Mevcut ve uygulanan arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması	66
Çizelge 4.17 Çalışılan numunede arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 IBC tank temizleme prosesi	7
Şekil 2.2 Tank ve bidon yıkama prosesleri su kullanımı ve atıksu oluşumu	8
Şekil 2.3. Fenton reaksiyonunun tipik pH profili	18
Şekil 2.4 Koagülasyon mekanizması - Kararlı kolloidler.....	32
Şekil 2.5 Kolloidlerin koagülant eklenmesi ile destabilizasyonu.....	32
Şekil 2.6 Polielektrolit ilavesi ile floklar arasında köprü oluşumu.....	32
Şekil 3.1 Deneysel metodoloji.....	40
Şekil 3.2 Konteyner ve varil yıkama sırasında kullanılan işlemler ve atıksu kaynakları	41
Şekil 3.3 Tehlikeli atık geri kazanım (çapak üretimi) faaliyeti akım şeması	42
Şekil 3.4 Atıksu Arıtma tesisi akım şeması.....	43
Şekil 3.5 Çalışılan endüstriden alınan atıksu numuneleri	44
Şekil 3.6. Fenton benzeri prosesi karışım anı.....	45
Şekil 3.7 Koagülasyon-flokülasyon prosesi çökeltim sonrası.....	47
Şekil 3.8 Sülfat radikali çalışması karıştırma anı	48
Şekil 3.9 Foto oksidasyon çalışması.....	49
Şekil 4.1 Atıksu arıtma tesisi akım şeması.....	53
Şekil 4.2. Fenton-benzeri oksidasyonda $FeCl_3$ miktarının $KOİ$ giderimine etkisi	58
Şekil 4.3. Fenton Benzeri Oksidasyonda H_2O_2 Miktarının $KOİ$ Giderimine Etkisi.....	59
Şekil 4.4. Koagülasyon İşleminde $FeCl_3$ Miktarının $KOİ$ Giderimine Etkisi	60
Şekil 4.5. Temas süresi ve dozaja bağlı giderim verimi değerleri.....	62
Şekil 4.6. Temas süresinin $KOİ$ giderimine etkisi.....	64

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
İOP	: İleri oksidasyon prosesleri
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
R•	: Organik radikaller
AKM	: Askıda katı madde
$[\text{Fe}^{+2}]^0 / [\text{H}_2\text{O}_2]^0$: Fenton reaktifinin başlangıç molar oranı
TOK	: Toplam Organik Karbon
TOC	: Toplam organik karbon
TN	: Toplam azot
UV	: Ultra Viyole
FeCl ₃	: Demir 3 klorür
IBC	: Intermediate Bulk Container (Tank)

1. GİRİŞ

Geri dönüşüm tesislerinde, çeşitli kullanımlar sonrası tehlikeli özelliği kazanmış veya tehlikesiz her türlü metal ve plastik atıklar (polietilen, polipropilen, PVC) gerekiyorsa yıkanmakta, kırılmakta ve sonrasında granül haline getirilmekte ve ara depolanması yapılmaktadır.

Malzemelerin nitelik ve niceliklerine göre dışı ve içi su veya solventler kullanılarak yıkanır. Yıkama işleminden sonra kısmen nitelikleri kaybolmuş malzemelerin bu nitelikleri tekrar geri kazandırılır. Bu tesislerde genel kullanım alanı olan, 30, 60, 150 L' lik endüstriyel polietilen bidonlar, metal ve saç variller, IBC (Intermediate Bulk Container) tanklarının geri dönüşümü yapılarak endüstriyel amaçlı ambalaj kullanan üretici firmaların tekrar kullanımına sunulmaktadır. Tekrar kullanım imkânı olmayan niteliğini kaybetmiş ambalaj malzemeleri ise kırılarak geri kazanım tesislerine hammadde girdisi sağlamaktadır. Genel proses genellikle aşağıda açıklanmaktadır:

- IBC 1000 L konteyner, tahta paletli veya metal paletli: Tesislere kabul edilen IBC tanklar kirliliği oluşturan malzemeye göre sınıflandırılarak depolanır ve ayrı temizleme reçeteleri uygulanır. IBC yıkama ünitesinde içleri ve dışları temizlenerek kurutulan IBC tanklar çoğunlukla yağ, kimya, petrokimya, inşaat sektörlerinin tekrar kullanımına sunulur. Kullanım sonucu hasar gören IBC tanklar tamir edilerek (kasa değişimi/tamiri, vana değişimi/tamiri vb.) tekrar kullanıma uygun hale getirilir.
- Saç varil, çemberli saç varil, tapalı saç varil: Saç variller kirliliği oluşturan malzemeye göre sınıflandırılarak depolanır ve ayrı temizleme reçeteleri uygulanır. Variller ilk olarak ön süzme ünitesinde tamamen süzülür. Viskozitesi yüksek malzeme içeren variller ön süzme ünitesinde ısıtılarak süzülür. Süzülen variller, yıkama ünitesinde yüksek derecede buhar ve varilin içerisindeki kirliliğe göre kullanılan organik temizleyicilerle temizlenir. Temizlenen variller etiketlerinden arındırılır, düzeltme ve sızıntı testlerinden sonra müşterilerimizin tercihlerine göre orijinal boyalı veya yeniden boyama ünitesinde boyandıktan sonra tekrar kullanıma hazır hale gelir.

Plastik varil çember kapaklı plastik varil, tapalı plastik varil: Plastik ambalajlar kirliliği oluşturan malzemeye göre ve boyutlarına göre sınıflandırılarak depolanır ve ayrı temizleme reçeteleri uygulanır.

1.1 Amaç

Bu çalışmada, tehlikeli atık geri kazanım konularında faaliyet gösteren bir tesiste bidon, varil ve konteyner benzeri ambalajların yıkanması sonucu oluşan atıksuların çeşitli kimyasal yöntemlerle arıtılması amaçlanmıştır. Tesiste 15 01 10 tehlikeli atık koduna sahip kontamine olmuş 1000 L'lik IBC konteyner ve plastik satışı, kontamine olmuş sac varillerin alımı temizlenmesi ve satışı yapılmaktadır. Çalışmada, bu tesiste çeşitli yıkamalar sonrası çıkan ve dengeleme havuzunda toplanan atıksulardan numune alınarak karakterizasyon çalışması, Fenton benzeri proses, koagülasyon sonrası sülfat radikalleri ve foto oksidasyon prosesleri uygulaması ile KOİ, TOK, TN ve çeşitli ağır metallerin giderim verimleri araştırılmıştır.

1.2. Hipotez

Tehlikeli atık geri kazanım konusunda faaliyet gösteren tesislerde atıksu arıtma tesisi verimliliği oldukça düşüktür. Verimliliğin düşük olmasının başlıca sebepleri oluşan atıksuların karakterizasyonunun belirsiz olması, atıksuların çok fazla zehirli maddeler içermesi ve biyolojik arıtmadaki bakteri popülasyonunun bu duruma bağlı olarak zehirlenmesidir.

Bu çalışma ile geri dönüşüm endüstrisi atıksularının karakterizasyonunun yapılması ve mevcut durumda kimyasal arıtma sırasında veya sonrasında çalışan tesis için alternatif arıtma yöntemleri uygulanarak verimliliğin artırılması amaçlanmıştır.

2.KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

2.1. Geri Dönüşüm Endüstrisi Proses ve Kirlilik Profili

Geri dönüşüm endüstrisi kapsam itibari ile oldukça geniştir. Fakat 3 ana başlık altında incelenebilir. Bunlar Tehlikeli, Tehlikesiz ve Ambalaj atığı geri dönüşümü olarak ayrılabilir. Bu çalışmada seçilen tesis tehlikeli atık geri dönüşümü kapsamında faaliyeti göstermektedir. Tesiste plastik bidon, IBC ve Saç varil temizliği ve çapak üretimi (geri dönüşüm) işlemleri yapılmaktadır. Bu tesislerde bidon/tankların temizlenmesi, çelik bidonların temizlenmesi ve geri dönüşümü ve plastik bidon/IBC tankların yıkanması ve geri dönüşümü olmak üzere üç farklı prosesten bahsedilebilmektedir (DEIP, 1996).

Çalışmada tehlikeli atık geri dönüşüm sanayi kaynaklı atıksu karakterizasyonu ve çalışmanın yapıldığı tesisin verimliliğin artırılması üzerine alternatif arıtma prosesleri çalışmaları yapılmıştır.

2.1.1. Plastik bidon/tank (IBC) temizleme

Bidon ve tanklar öncelikle görsel olarak incelenir ve herhangi bir toksik madde varlığının olup olmadığı not alınır. Yıkama prosedürü bidon veya tank içerisinde taşınan materyale ve şirkete göre oldukça değişkendir. Ayrıca temizleme prosedürü bidon veya tankı satın alan müşteriye göre de değişebilmektedir (DEIP, 1996).

Yıkama prosedürü adımları özetle aşağıdaki gibidir (DEIP, 1996):

- Soğuk su ile yıkama
- Sıcak su ile yıkama
- Deterjan kullanımı
- Sodyum hidroksit solüsyonu ile muamele
- Parafin ön işlemi
- Sterilizasyon
- Reçine kalıntısının temizlenmesi

Yıkama sayısı ve prosedürü tank veya bidon içerisindeki maddeye bağlı olarak değişkendir. Sıcak suyla yıkama tipik olarak buhar veya yüksek basınçlı suyla yıkamayı içermektedir. Yüksek basınçla yıkama su kullanımını ve deterjan ve kostik kullanımını azaltan bir uygulamadır.

Deterjan kullanımı aşağıdaki durumlarda gereklidir (DEIP, 1996):

Sert yağlar: Hindistan cevizi yağı vb. yağlar tank içerisinde kalın ve sert bir tabaka bırakırlar. Tankın içindeki yağın temizlenmesi için öncelikle sıcak buhar kullanılarak yağların erimesi sağlanır. Daha sonra sıcak su ve deterjan ile yıkama sonrasında temizleme işlemi sonlandırılır.

Madeni yağ ürünleri: Bu maddeler öncelikle parafine (kerosen) maruz bırakılır. Tankın içerisine parafin koyulur, sıcak buhara maruz bırakılır ve daha sonra boşaltılır. Sıcak su ve deterjan ile yıkama sonrasında temizleme işlemi sonlandırılır.

Reçine ürünleri: Bu ürünler genellikle metil etil keton, ksilen veya aseton gibi spesifik solvent-bazlı ürünlerle ön temizleme işlemi yapılır. Reçine kalıntıları sıcak kostik çözeltilerle kaynatma ile giderilir. Tank içerisine kuru sodyum hidroksit eklenir ve buhar verilerek çözündürülür. Tankın temiz olup olmadığı, pH kontrolü ve yıkama suyunun rengi ve berraklığı ile ölçülür.

Gıda maddeleri içeren tankların temizliğinde tank sterilizasyonu için anti-bakteriyel maddeler kullanılabilir. Gıda maddeleri içeren tankların temizliği, diğer tankların temizlendiği aktivitelerden gelebilecek buharlardan etkilenmemesi için özel yerlerde yapılır. Bazı durumlarda tankların sıcak hava hattı ile temizlenme ihtiyacı da olabilmektedir. Bu özellikle gıda maddelerinin mikrobiyel bozunmasının, minimizasyonu ve PVC granülleri veya un gibi maddelerin taşındığı tanklar için önemlidir (DEIP, 1996).

Bu faaliyetler sonrası oluşan atıksuyun arıtma sistemleri yapılan faaliyetlere göre değişmekle birlikte genellikle şunları kapsamaktadır: Oluşan atıksu bir havuzda toplanır ve çökmeye bırakılır. Yağ yüzeyden sıyrılır ve başka bir tanka alınır. Kalıntı emülsiyon süzülür ve dengeleme havuzuna alınır. Dengeleme havuzunda bir miktar karışım sağlanır ve havalandırma yapılır. Arıtma prosesi sülfürik asit eklenerek emülsiyonun kraking işlemi ile devam eder. Daha sonra pH sodyum hidroksit ile ayarlanır ve $FeSO_4$ ve polimerlerle koagülasyon işlemi ve sonrasında flotasyon ve sıyırma işlemi yapılır. Daha sonra çamur ayrılarak özel depolama alanlarına verilir (DEIP, 1996).

2.1.2. Sac varil yıkama ve geri dönüşümü

Yıkanan veya geri dönüşümü sağlanan bidonlar boş olmalarına rağmen içerisinde mutlaka kalıntı mevcuttur. İki farklı işlem yapılır: çözünen maddelerle kirletilmiş bidonların suyla yıkanması veya katran, yapışkan ve ağır yağları içeren çelik bidonların fırınlanması (DEIP, 1996, USEPA, 2002).

Bidonların yıkanması

Bidonların üzerindeki tıplar çıkartılır, etiketlerine boya sökücü uygulanır ve bidonlar bir taşıyıcıya yüklenir. Yağ yıkama prosedürüne ihtiyaç duyan bidonlar bir kenara ayırılır (USEPA, 2002).

Bidonlar, içlerindeki kalıntıların bir çukura drenajı için alt üst pozisyonda dikine oturtulur. Drenaj sonrası bidonlar yatay pozisyonda dizilerek dış tarafları yıkanır (DEIP, 1996, USEPA, 2002).

Dış yıkama prosedürü sıcak sodyum hidroksit veya sodyum metasilikat çözeltileri ile yıkama sonrası sıcak su durulamasını kapsamaktadır.

İç yıkama ise şu işlemleri kapsamaktadır (USEPA, 2002):

Ön yıkama: 80-95°C sıcaklıkta su uygulaması ile yağların giderilmesidir.

Temel yıkama: 80-95°C sıcaklıkta sodyum hidroksit veya metasilikat çözeltilerinin uygulanmasıdır.

Son yıkama: Sıcak su ile durulama adımıdır.

Bidonlarda sızma testleri yapılır ve bidonlar brülörler kullanılarak kurutulur. Daha sonra görsel inceleme yapılarak yeniden kullanım, yenileme, tamir veya pas alma işlemleri için sınıflandırılır. Uygun bidonlar boyama kabinlerine gönderilir. Kullanılan boyalar özellikle yağ ve petrole dirençli organik solvent-bazlı ve hava kurutmalı boyalardır (USEPA, 2002).

Diğer prosesler yağ yıkama, asitle pas alma, yenileme ve tamir işlerini kapsar (USEPA, 2002):

İçteki yağların yıkanması, dış yıkama öncesi bazı bidonlara yapılan bir ön yıkama işlemidir. Bu proste önce mazotla yıkama işlemi yapılır ve daha sonra sıcak sodyum hidroksit ile iki yıkama yapılır.

Asitle pas alma işlemi hidroklorik asitle iki yıkama ve ardından soğuk su durulamayı kapsar. Kalıntı asit sodyum metasilikat ile nötralize edilir. Pas önleme amacıyla sodyum nitrit kullanılır.

Yenileme bidon kapağının büyük bir kapakla değiştirilmesini, gerekiyorsa kumlama ve yeni bir başlık uygulamasını kapsar.

Bidon tamiri hasarlı parçaların tamirini kapsar.

Yıkama prosesinden kaynaklanan sıvı atıklar ve bidonlarda kalan artıklar, emülsiyon kırma işlemi için konsantre sülfürik asit ile yıkanılır. Atıksu daha sonra yağ ayırma tankına alınır. Yağ alınır ve yağlı atık sodyum hidroksit ile nötralize edilir. Yağı alınmış atıksu kanalizasyon sistemine deşarj edilir (DEIP, 1996).

Fırınlama(yakma) prosesi

Bidonların kapakları açılır ve taşıyıcı bant üzerine ters şekilde dizilen bidonların üzerine dizilir. Bu bant bidonları 850 °C'de çalışan bir fırına taşır. Bu fırın içerisinde bidonlar 2 dakika kalırlar. Daha sonra bidonlar bir su perdesine alınırlar ve spreyleme ile söndürme işlemi yapılır. Bidonların içi ve dışı kumlanır, pas alma işlemi uygulanır, sızdırmazlık testi yapılır ve boyanır ((USEPA, 2002, DEIP, 1996).

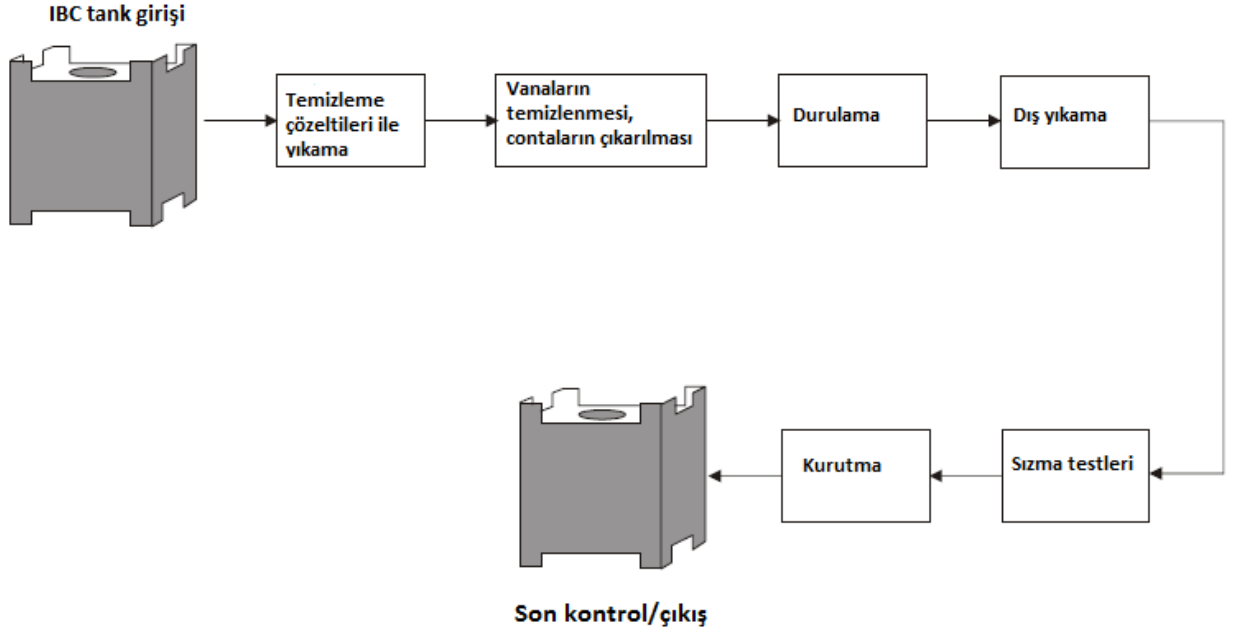
2.1.3. Plastik bidon/IBC tank yıkama ve geri dönüşümü

Bidonların kapakları çıkarılır, taşıyıcı üzerinde ters yüz edilerek dikine oturtulur ve içlerindeki maddelerin bir çukura drenajı sağlanır. Daha sonra yatay çevrilir ve aşağıdaki gibi yıkanır (USEPA, 2002).

Dış yıkama: Bidonlar sıcak sodyum hidroksit veya sodyum meta silikat çözeltileri ile yıkanır. Daha sonra sıcak su ile durulanır, kalan maddeler kazınarak temizlenir (USEPA, 2002).

İç yıkama: Bidonlar emülsiyon oluşturmadan yağların giderilmesi için 80 – 90°C sıcak suyla ön yıkamadan geçirilir. Asıl yıkama işleminde 80 – 95°C sıcak sodyum hidroksit veya sodyum metasilikat çözeltisi ile yıkama yapılır ve son işlemde sıcak suyla durulanır (USEPA, 2002).

Bidonlara daha sonra suyla sızıntı testi yapılır, kalan su boşaltılır ve sıcak hava ile kurutma işlemi yapılır (USEPA, 2002).



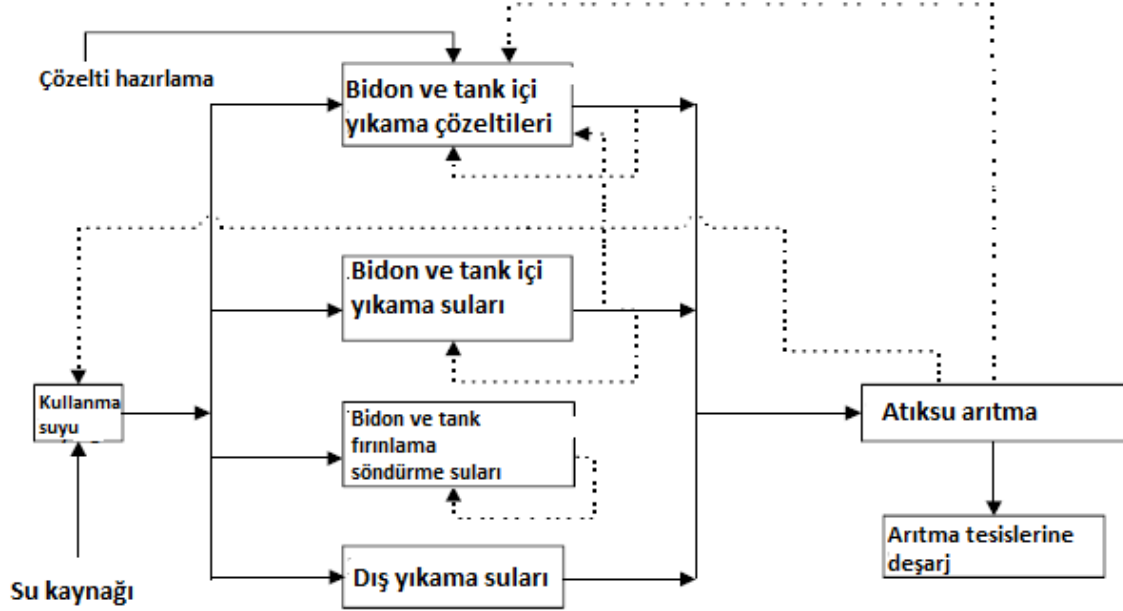
Şekil 2.1 IBC tank temizleme prosesi (USEPA, 2002)

2.1.4. Su kullanımı ve atıksu oluşumu

Bu sektörde kullanılan su miktarı, kullanılan temizleme prosedürüne ve bidon ve tankların içerisinde taşınan maddelere bağlı olarak oldukça değişkendir. Sektördeki su daha çok, bidon ve konteynerlerin iç ve dışlarının yıkanması, sıcak su ile yıkama ve durulama ile temizleme solüsyonlarının hazırlanması sırasında kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak oluşan atıksu miktarı da tank veya bidon büyüklüğü ve tipine, temizlenen maddeye, temizleme metoduna ve kristalize veya katı kalıntı madde miktarlarına bağlıdır ve oldukça değişkendir. Atıksu oluşumu en çok bidon ve varillerin yıkanması ve durulanması sırasında oluşmaktadır. Diğer önemli atıksu kaynakları ise sızdırmazlık testleri sırasında oluşan atıksular, boya kabini atıksuları ve yağmur sularıdır (USEPA, 2002).

Su kullanımı ve atıksu oluşumu miktarları bidon yıkama, fırınlama ve plastik bidon/IBC tank temizleme proseslerine bağlı olarak oldukça değişkendir. EPA'nın yaptığı çalışmalara göre bidon yıkama prosesinde ortalama su kullanımı ve atıksu oluşumu taşınan maddelere ve temizleme prosedürüne göre 10 – 20 L/bidon arasındadır. Bidon fırınlama prosesinde ise kullanılan su miktarı bidon aşına 40 L iken, atıksu oluşumu buharlaşma kayıplarından dolayı 10 L/bidon'a kadar düşmektedir. IBC tanklarının yıkanması prosesinde ise çok farklı su kullanımı ve atıksu oluşumu miktarlarına rastlanmıştır. Su

kullanımı ve atıksu oluşumu bidon başına 20 – 1200 L/bidon arasında oldukça değişkendir. Genel su kullanımı ve atıksu oluşumu kaynakları Şekil 2.2’de verilmektedir (USEPA, 2002).



Şekil 2.2 Tank ve bidon yıkama prosesleri su kullanımı ve atıksu oluşumu

Bidon yıkama, fırınlama ve IBC tankların temizlenmesi ve geri dönüşümü (tamiri/yenilenmesi) prosesleri sırasında su kullanımı ve atıksu oluşumu aşağıda açıklanmaktadır (USEPA, 2002):

Yıkama

Su bidonların yıkanması amacıyla kullanılmaktadır. En önemli su kullanımı aşağıdaki proseslerde gerçekleşmektedir (USEPA, 2002):

Bidonların ön yıkanması

- Bidonların içinin sıcak suyla yıkanması ve durulama
- Dış yıkama
- Temizleme çözeltilerinin hazırlanması

Bidon yıkama tesisleri genellikle bidonların içlerinin temizlenmesi için sıcak yıkama ve durulama işlemi uygularlar. Bidonların dışının yıkanması için de önemli miktarlarda su kullanılmaktadır. Temizleme çözeltileri genellikle konsantre şekilde alındığından bu çözeltilerin uygun miktarlarının hazırlanması için de su kullanılmaktadır (USEPA, 2002).

Atıksu, başlıca bidon yıkama ve durulama işlemleri sonrası oluşmaktadır. Kostik yıkama atıksuları ön yıkama ve kostik yıkama sırasında oluşmaktadır. Durulama suları ise ön yıkama ve durulama sırasında oluşmaktadır. Asit yıkama ve korozyon inhibitör atıksuları bazen durulama suları ile deşarj edilmektedir. Bidon dış yıkama su ile birlikte dış temizleme işlemleri sırasında kullanılan temizleme çözeltilerini içermektedir. Diğer atıksu kaynakları sızıntı testleri, sifon kurutma, hava kirliliği yıkayıcılarından gelen atıksular, boya kabini atıksuları, blöf suları, soğutma suları, evsel atıksular ve yağmur sularıdır (USEPA, 2002).

Yakma/Fırınlama

Yakma/fırınlama prosesinde başlıca su kullanımı söndürme işlemleri sırasında olmaktadır. Buna bağlı olarak başlıca atıksu kaynakları söndürme işlemleridir ve bu suyun bir kısmı buharlaşma ile kaybolmaktadır. Bazı bidon yakma tesisleri boyama öncesi bidonları durulamaktadırlar. Bu tesislerdeki başlıca su kullanımı ve atıksu oluşumu bu durulama sularından kaynaklanmaktadır. Diğer atıksu kaynakları hava kirliliği yıkayıcılarından gelen atıksular, boya kabini atıksuları, sızdırmazlık testleri, blöf suları, soğutma suları, evsel atıksular ve yağmur sularıdır (USEPA, 2002).

Plastik bidon/IBC temizleme ve geri dönüşümü

IBC temizleme prosesinde su temizleme, dış yıkama ve sızma testleri sırasında kullanılmaktadır. Atıksu IBC yıkama ve durulama işlemleri sırasında oluşmaktadır. Durulama atıksuları ön durulama ve son durulama işlemlerinden kaynaklanır. Diğer atıksu kaynakları IBC tanklarının dış yıkaması, blöf suları, IBC hidrotestleri ve güvenlik ekipmanlarının temizlenmesinden kaynaklanır (USEPA, 2002).

2.1.5. Atıksu karakterizasyonu

Geri dönüşüm endüstrisi atıksularındaki en önemli kirleticiler bidonların içindeki kalıntı maddelerden ve temizleyici kimyasallardan kaynaklanmaktadır. Bidon ve IBC tanklar, yağ, solvent, boya, reçine, çeşitli kimyasallar, vernik, yapıştırıcı ve yiyecekler gibi birçok maddenin taşınması için kullanılmaktadır. Bu faaliyetler sonucu ortaya çıkabilecek kirleticiler çok çeşitlidir. Prosesle ilgili potansiyel kirleticiler aşağıda verilmektedir. Prosesten gelen atıksu taşınan maddelere, kullanılan temizleme çözeltilerine ve dıştaki kirleticilere bağlı olarak çok çeşitli kirleticiler içerebilmektedir (USEPA, 2002).

Bu endüstride kullanılan temizleme çözeltileri genellikle kostik, asit ve deterjan çözeltilerini içermektedir. Kostik çözeltiler genellikle sodyum hidroksit ve su

içermektedir. Asit çözeltileri ise genellikle hidroklorik asit ve su içerir. Deterjan çözeltileri ise sodyum metasilikat ve fosfat-bazlı surfaktanları içermektedir. Bunların dışında ayrıca sodyum nitrit ve su içeren korozyon inhibitörleri de kullanılmaktadır. Proses atıksuyu bu etkenlere bağlı olarak yüksek oranda organik madde, yağ ve gres, askıda ve çözünmüş maddeler ve birçok metali içerebilmektedir (USEPA, 2002).

EPA tarafından yapılan bir çalışmaya göre bu endüstriden kaynaklanan atıksular uçucu ve yarı uçucu kimyasallar, organikler, dioksin ve furan, pestisit ve herbisitler, metaller ve konvansiyonel kirleticiler gibi 100'den fazla kirleticiyi içermektedir. Ham atıksudaki kirletici yükünün %80 - %99'u KOİ, BOİ, katılar, yağ ve gres gibi konvansiyonel kirleticilerden oluşmaktadır. Atıksu kirletici yükünün % 1 - % 20'si metalleri ve % 0.2 - % 3'ü uçucu ve yarı uçucu organikleri içermektedir (USEPA, 2002).

Çizelge 2.1 Kullanılan kimyasallara bağlı olarak geri dönüşüm endüstrisi atıksularında bulunması muhtemel kirleticiler (DEIP, 1996)

Tank Temizleme	
Hidrokarbon yakıtlar ve yağlar	Mazot Parafin (kerosen) Karışık yağ önleme atıkları
Asitler	Sülfürik asit
Alkaliler	Sodyum hidroksit Sodyum metasilikat
Deterjanlar	Katyonik ve non-iyonik deterjanlar Sodyum hidroksit ve nitrilotriasetik asit
Organik solventler	Beyaz ispirto Metil etil keton Ksilen Aseton
Metal tuzları	Demir sülfat Alüminyum sülfat
Bidon yıkama ve geri dönüşümü	
Hidrokarbon yakıtlar ve yağlar	Mazot Karışık yağ önleme atıkları
Asitler	Hidroklorik asit Sülfürik asit
Alkaliler	Sodyum hidroksit Sodyum metasilikat
Solvent-bazlı reçineler ve vernikler	Ksilen Aromatik hidrokarbonlar Glikol eter türevleri
Metal tuzları	Demir sülfat Alüminyum sülfat Sodyum nitrit
Boyalar ve boya sökücüler	
Diğer Kirleticiler	
Asbest	
Poliklorlu bifeniller (PCBs)	

Bu endüstride oluşan atıksuların karakteri endüstride kullanılan yıkama prosedürüne, bidonlarda taşınan maddelere, kullanılan temizleme kimyasallarına bağlı olarak oldukça değişkendir. Çelik bidon yıkama, IBC tank yıkama ve bidon yakma proseslerine göre atıksuda bulunması muhtemel kirletici parametreler aşağıda verilmektedir (USEPA, 2002).

Çizelge 2.2 Proseslere bağlı atıksuda bulunması muhtemel kirletici parametreler

Çelik bidon/sac varil yıkama	
Uçucu organikler	Aseton, benzen, klorobenzen, kloroform, 1,2-dikloroetan, 1,1-dikloroetan, etilbenzen, izobütül alkol, ksilen, metilen klorür, metil etil keton, metil izobütül keton, tetrakloroetilen, toluen, 1,1,1-trikloroetan, trikloroetan
Yarı uçucu organikler	Asetofenon, alfaterpienon, benzoik asit, benzil alkol, bifeniller, bütül benzil ftalat, dinitrofenol, dinitrotoluen, difenil eter, floren, izopropen, 2-metil-4,6-dinitrofenol, naftalen, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, o-krezol, p-krezol, fenantren, fenol, stiren,
Dioksinler ve furanlar	1,2,3,4,6,8-heptaklorodibenzo-p-dioksin, 1,2,3,4,6,7,8-heptaklorodibenzofuran, oktaklorodibenzo-p-dioksin, oktaklorodibenzofuran
Pestisit ve herbisitler	Azinfosetil, azinfosmetil, diazinon, dimethoat, endosülfan I, endosülfan sülfat, etridazon, fensolfothion, heptaklor
Metaller	Alüminyum, antimon, arsenik, baryum, berilyum, bor, kadmiyum, kalsiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, magnezyum, mangan, civa, molibden, nikel, selenyum, gümüş, sodyum, talyum, kalay, titanyum, vanadyum, itriyum, çinko
Konvansiyonel parametreler	Amonyak, BOİ ₅ , klorür, KOİ, çözünmüş katılar, florür, nitrat, nitrit, yağ-gres, pH, askıda katılar, TKN, toplam siyanür, TOK, toplam fosfor, toplam uçucu katılar
Plastik bidon ve IBC tank yıkama	
Uçucu organikler	Aseton, bromodiklorometan, klorobenzen, kloroform, metil etil keton,
Yarı uçucu organikler	Asetofenon, benzoik asit, bis ftalat, hekzanoik asit, n-dekan, n-hekzadekan, n-oktadekan, fenol, piren, 2,4,6-triklorofenol
Dioksinler ve furanlar	Heptaklorodibenzo-p-dioksin, heptaklorodibenzofuran, heksaklorodibenzo-p-dioksin, heksaklorodibenzofuran, ortoklorodibenzo-p-dioksin, ortoklorodibenzofuran
Pestisitler ve herbisitler	Dalapon, MCPA
Metaller	Alüminyum, baryum, bor, kadmiyum, kalsiyum, kobalt, bakır, demir, magnezyum, civa, molibden, nikel, selenyum, sodyum, kalay, titanyum, vanadyum, çinko,
Konvansiyonel parametreler	Amonyak, BOİ ₅ , KOİ, klorür, nitrit, nitrat, yağ-gres, askıda katı maddeler, toplam siyanür, TOK, toplam fosfor
Çelik bidon yakma/fırınlama	
Uçucu organikler	Aseton, etilbenzen, metilen klorür, metil etil keton, metil izobütül keton, 1,1,1-trikloroetan, toluen
Yarı uçucu organikler	Benzil alkol, izophoron, naftalen, o-krezol, stiren
Dioksin ve furanlar	Heptaklorodibenzo-p-dioksin, heptaklorodibenzofuran, heksaklorodibenzo-p-dioksin, heksaklorodibenzofuran, ortoklorodibenzo-p-dioksin, ortoklorodibenzofuran
Metaller	Alüminyum, antimon, arsenik, baryum, berilyum, bor, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, magnezyum, mangan, civa, molibden, nikel, selenyum, gümüş, sodyum, talyum, kalay, titanyum, itriyum, çinko
Konvansiyonel parametreler	Amonyak, BOİ ₅ , KOİ, klorür, çözünmüş katılar, florür, pH, fenol, nitrit, nitrat, yağ-gres, askıda katı maddeler, toplam siyanür, TKN, TOK, toplam fosfor

2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP); nehir, deniz, göl, akarsu vb. sucul ortamlardaki ve hatta topraktaki mevcut kirleticileri gidermek amacıyla kullanılabilen çeşitli yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır (Kaplan 2007). İOP'nin ortak özelliği, ortamda OH• (hidroksil) radikallerinin reaktivitesini arttırarak kirleticilerin mineralizasyonunu sağlamak, kirletici maddeyi tamamen gidermek ve oksidasyon yan ürünlerini de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir forma dönüştürmektir. İleri oksidasyon proseslerinde farklı reaktif sistemler kullanılsa da tümünde amaç OH• radikallerinin üretimidir (Ekizoğlu 2008).

Hidroksil radikalleri, hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Çokay ve Şengül 2006). Çizelge 2.3'te suda bulunan oksidant ve bunların oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Anonim 1998).

Çizelge 2.3. Suda bulunan bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri (Anonim 1998)

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
(OH•)	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Perhidroksi radikali	1,70
Permanganat iyonu	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

İleri oksidasyon proseslerinin verimi; başlangıç oksidant konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örneğin ışınlama dozu) bağlıdır. Başlıca avantajları kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalitesindeki salınımlara karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H₂O₂, ozon) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi ve yüksek enerji ihtiyacıdır.

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında, hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit ve çinko oksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır. İspatlanmış ileri oksidasyon prosesleri Çizelge 2.4’de verilmektedir (Ekizoğlu 2008).

Çizelge 2.4. İleri oksidasyon prosesleri (Ekizoğlu 2008)

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
H_2O_2/Fe^{+2}	Fenton
H_2O_2/Fe^{+3}	Fenton-benzeri
$H_2O_2/Fe^{+2}(Fe^{+3})/UV$	Foto yardımcı Fenton
H_2O_2/Fe^{+3} - Oksalat	-
Mn+2/Oksalik asit/Ozon	-
$TiO_2/h\nu/O_2$	Fotokataliz
O_3/H_2O_2	-
O_3/UV	-
H_2O_2/UV	-

İleri oksidasyon prosesleri 2 gruba ayrılır (Yonar 2011):

1) Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon prosesleri

- Fenton-Fenton benzeri
- Yüksek pH’da ozonlama
- Ozon/ H_2O_2
- Islak hava oksidasyonu

2) Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

- Homojen proses
 - Vakum UV fotoliz
 - UV/ H_2O_2
 - UV/ O_3
 - UV/ O_3/H_2O_2
 - Foto-Fenton
 - Elektro Fenton
- Heterojen proses
 - TiO_2/UV

2.2.1 Fotokimyasal olmayan ileri oksidasyon prosesleri

2.2.1.1 Fenton prosesleri

Bu sistemin etkinliği ilk kez 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından gözlenmiştir. Ancak 1930'lu yıllara kadar sistemin mekanizması açığa çıkarılamamıştır. 1876 yılında Fenton maleik asidi H₂O₂ ve düşük derişimde Fe⁺² tuzunun karışımı ile muamele etmiş ve renkli bir ürün elde etmiştir. 1894 yılında yayınlanan makalede, maleik asidin H₂O₂ ile oksidasyonunun Fe⁺² iyonları tarafından katalizlendiği ve oluşan renkli ürünün dihidroksimaleik asit olduğu belirlenmiştir (Fenton 1894). Daha sonra H₂O₂/metal iyonu kombinasyonları birçok maddenin oksidantı olarak kullanılmış ve Fenton Reaktifi olarak adlandırılmıştır (Kaplan 2007). Fenton ayırıcının oksidasyon gücü, asit ortamda, hidrojen peroksidin demir katalizörü ile dekompozisyonu esnasında yüksek oksidasyon potansiyeline sahip (2,8 eV) OH• radikallerinin oluşumuna bağlıdır (Gökkuş ve Çiner 2010).

Bu prosesin aşamaları genelde şu şekilde ifade edilmektedir;

- a. Asit ilavesiyle pH değerini yaklaşık 3'e ayarlamak,
- b. Fe⁺² tuzu ilave etmek,
- c. H₂O₂ eklemek,
- d. Reaksiyona tabi tutmak ve katıları ayırdıktan sonra kireç sütü veya kostik soda ile nötralize etmek şeklindedir (Hanay ve Hasar 2007).

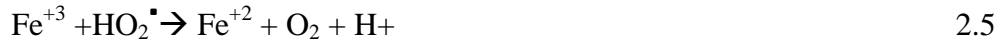
Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



Demir iyonu, H₂O₂'nin ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



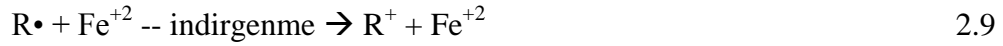
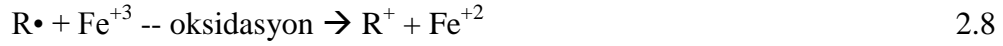
Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe⁺³ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



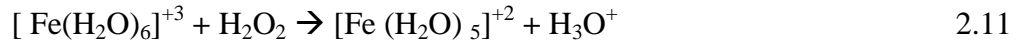
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organik maddeleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan R^\bullet (organik radikaller) üretilmektedir.



Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir.



Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).



Fenton Sisteminin Avantajları

Zararlı atıkların işleme tabi tutulmasında Fenton reaktiflerinin kullanımı önemli avantajlara sahiptir. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz:

- Demirin sadece katalitik miktarı kullanılır.
- Kullanılmayan Fe^{2+} çözeltiden kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Fe^{+2} tuzları ve H_2O_2 toksik maddeler değildirler.
- H_2O_2 yine kendisi gibi toksik olmayan H_2O ve O_2 gibi maddelere bozunur.
- Fenton reaksiyonu sonucu meydana gelen hidroksil radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etmedeki etkinliği çok yüksektir.
- H_2O_2 ve Fe^{+2} tuzlarının ucuz ve kolay bulunabilir olmasından dolayı sistem ekonomiktir.

- Klorlama ve ozonlama işlemlerindeki gibi oksidasyon prosesi sırasında klorlu organik bileşikler oluşmaz.

Bu kadar çok avantajının yanında, optimum koşullar (pH ve reaktif oranları gibi) sağlandığı takdirde hiçbir dezavantajının olmaması da Fenton reaksiyonu ile oksidasyonun tercihinde en büyük etkidir (Kaplan 2007).

Günümüzde Fenton reaktifi çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıksu uygulamaları ve kirlenmiş katı matrislerin iyileştirilmesi için uygulanır (örneğin katılar, çökeltiler veya çamurlar). Ayrıca Fenton oksidasyonu biyoremediasyon (biyoyileştirme) teknikleri ile kombine edilerek de kullanılan bir prosestir (ya daha fazla oksidasyon için ön uygulama olarak yada son uygulama olarak kullanılır) (Flotron ve ark. 2005).

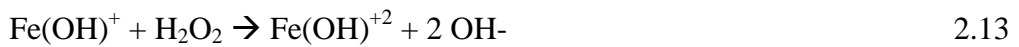
Fe^{+2}/H_2O_2 ve Fe^{+3}/H_2O_2 reaktantları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonunu sağlamaz. Kullanılan H_2O_2 miktarına göre %40-60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir. Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir (Arslan Alaton ve Gürses 2004).

Fenton prosesini etkileyen faktörler

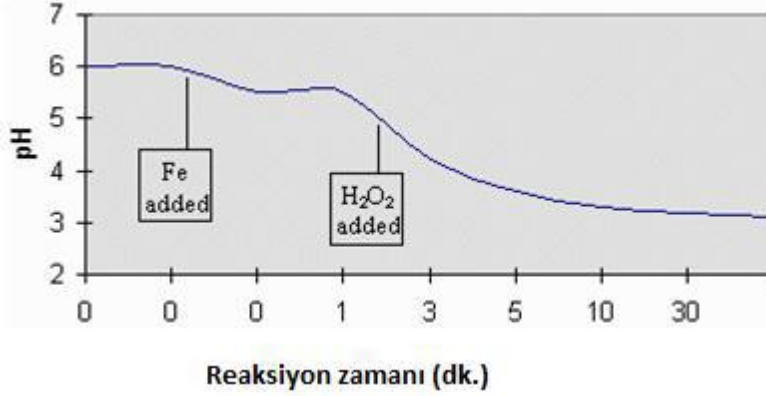
a) pH

pH değeri OH^\bullet radikallerinin oluşumuna ve bu da oksidasyon verimine etki etmektedir. H_2O_2 'in ayrışması için H^+ iyonları gerekir. Dolayısıyla, maksimum miktarda OH^\bullet radikali oluşumu ancak asidik bir ortamda gerçekleşir. pH değeri 1-2 iken oluşan OH^\bullet radikalleri, H^+ iyonları tarafından kullanılmakta, pH değeri arttıkça da OH^\bullet radikallerinin oksidasyon potansiyeli azalmaktadır (Solmaz ve ark. 2010).

Nötral pH'larda demir iyonları daha çok hidroksil kompleksleri ($Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)^+$) şeklinde bulunur. Fe^{+2} oksidasyonunun ortam pH'sına bağlı olması sadece Fe^{+2} 'nin değil $Fe(OH)^+$ 'in de oksidasyonunu sağlar.



Daha yüksek pH'larda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeceğinden H_2O_2 'in H_2O ve O_2 'e bozunmasına sebep olur. Fenton reaksiyonunun tipik pH profili Şekil 2.3'de gösterilmektedir (Kaplan 2007).



Şekil 2.3. Fenton reaksiyonunun tipik pH profili (Kaplan 2007)

Bu durum, UV ışınının ortamdaki iletimini engellemesi ve pestisit degradasyonunun azalmasına neden olması nedeni ile foto-Fenton prosesleri açısından daha önemlidir. Fenton reaksiyonlarında maksimum degradasyon verimi için belirlenen optimum pH değeri 2-4 aralığında olup, çoğunlukla pH 3 civarındadır (Solmaz ve ark. 2010).

b) Demir İyonu ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$) Etkisi

Demir iyonları, H_2O_2 üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahiptir. Fenton reaksiyonunda katalisit olarak kullanılan demir iyonunun ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$) değeri ve başlangıçtaki miktarı, H_2O_2 ile reaksiyonu neticesinde oluşan OH^\bullet radikalleri miktarına ve dolayısıyla organik madde degradasyonuna etki etmesi nedeni ile önemlidir (Solmaz ve ark. 2010).

Fe^{+2} iyonu kullanılarak gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda, Fe^{+3} iyonu kullanılarak gerçekleştirilen Fenton-benzeri reaksiyonuna nazaran, OH^\bullet radikallerinin oluşumu daha hızlı, miktarı daha fazla ve dolayısıyla pestisit degradasyon verimi daha yüksek ve reaksiyon süresi daha kısadır (Pignatello 1992). Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu doğrudan H_2O_2 ile reaksiyona girerek OH^\bullet radikallerini oluşturur. Fenton-benzeri reaksiyonunda ise Fe^{+3} iyonu önce Fe^{+2} iyonuna indirgenir, bu nedenle OH^\bullet radikallerinin oluşumu daha yavaştır (Zapata ve ark. 2009).

Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu hızlıca Fe^{+3} iyonuna dönüşür. Bu reaksiyon hızlı ve en fazla organik madde degradasyonunun gerçekleştiği aşamadır. Bu aşamada H_2O_2 hızlıca tüketilir ve daha sonraki reaksiyon kademesinde Fe^{+3} iyonları ile H_2O_2 'nin ayrışması yavaşlar. Fe^{+3} iyonunun azalımı, Fe^{+2} iyonunun azalımından daha düşüktür ve bu degradasyon hızını belirleyen adımdır. Fenton reaksiyonu (Fe^{+2}/H_2O_2) çok kısa süre içerisinde Fenton-benzeri (Fe^{+3}/H_2O_2) reaksiyonuna dönüşür.

Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan başlangıçtaki demir iyonu miktarı arttıkça, ilave üretilen $OH\cdot$ radikalleri nedeni ile organik madde degradasyon verimi de artmaktadır. Ancak ortamda optimum miktardan daha fazla demir iyonu (Fe^{+2} veya Fe^{+3}) olması durumunda, Fenton veya Fenton-benzeri reaksiyonlarından gelen çok fazla miktardaki Fe^{+3} iyonu, asidik ortamda kolaylıkla $Fe(OH)^{+2}$ formuna geçerek demirhidroksil çamuru oluşumuna neden olur. Bu durumda özellikle de foto-Fenton prosesinde organik madde degradasyon verimi azalır. Ortamda optimum miktardan daha az demir iyonu olması durumunda ise demir iyonunun hızlıca tüketilmesi nedeniyle H_2O_2 'in ayrışması durur ve degradasyon verimi azalır (Solmaz ve ark. 2010).

c) Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu

Başlangıçtaki H_2O_2 miktarı $OH\cdot$ radikallerinin oluşumuna ve özellikle de organik madde degradasyonu sonucu oluşan yan ürünlerin mineralizasyonuna etki etmektedir. Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan başlangıçtaki H_2O_2 miktarı arttıkça, ilave üretilen $OH\cdot$ radikalleri nedeni ile organik madde degradasyon verimi de artmaktadır. Ancak optimum miktardan daha fazla ortamda bulunan H_2O_2 , $OH\cdot$ radikalleri ile reaksiyona girerek çok daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan $HO_2\cdot$ radikallerinin oluşmasına neden olur (reaksiyon 2.10). $OH\cdot$ radikallerinin, H_2O_2 tarafından tüketildiği bu durumda oksidasyon potansiyeli dolayısıyla organik madde degradasyon verimi azalır. Ortamda optimum miktardan daha az H_2O_2 olması durumunda ise daha az miktarda $OH\cdot$ radikali oluşmasından dolayı oksidasyon verimi ve mineralizasyon derecesi düşük olur (Solmaz ve ark. 2010).

Kakarla ve ark.(2002) stabilize ve seyreltik H_2O_2 (%5-20)'nin egzotermik Fenton uygulamaları boyunca güvenli bir çalışma ortamı geliştirmedeğini bildirmişlerdir. Ama aynı zamanda konsantre H_2O_2 (%30-35 ticari kalite)'ye kıyasla iyileştirme uygulamaları sırasında daha iyi verimle sonuçlanır.

d) Fe/H₂O₂ Oranının Etkisi

Fenton reaksiyonunun sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi için optimum koşullar sağlanmak zorundadır. pH'ın önemi yanında Fe⁺² ve H₂O₂ oranları da oldukça önemlidir. Aksi halde organik maddelerin parçalanmasında önemli rol oynayan OH• radikallerinin inhibisyonu ve reaksiyona girme eğilimlerinde azalma söz konusu olabilmektedir (Kaplan 2007).

Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran H₂O₂ miktarı az ise reaksiyon hızlıdır, reaksiyon süresi kısadır ve degradasyon oranı fazladır. Çünkü; oluşan OH• radikalleri, reaksiyon hızının daha fazla olması nedeniyle öncelikle Fe⁺² iyonu ile reaksiyona girer, H₂O₂ ile girmez. Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran H₂O₂ miktarı fazla ise reaksiyon yavaştır, reaksiyon süresi uzar ve degradasyon oranı azalır. Çünkü; Fe⁺² iyonu hızlıca Fe⁺³ iyonuna yükseltgenir ve bundan sonraki Fe⁺³ iyonunun zincir reaksiyonları ile H₂O₂'nin ayrışması yavaşlar (Solmaz ve ark. 2010).

Neyens ve Baeyens (2003b)'ye göre yüksek [Fe⁺²] / [H₂O₂]₀ (≥ 2) oranında reaksiyon 2.5'in sonucu olarak üretilen OH•, Fe⁺² iyonları ile reaksiyona girer ve hidrojen peroksitle girmez. Bu açıklamadan şu sonuç çıkarılabilir: OH• ve Fe⁺² iyonları arasında reaksiyon, OH• ve hidrojen peroksit arasında olan reaksiyondan 10 kat daha hızlıdır. [Fe⁺²] / [H₂O₂]₀ (=1) oranında, hidrojen peroksit hızlıca tüm Fe⁺² iyonlarını Fe⁺³ iyonlarına dönüştürür. Sonra hidrojen peroksit Fe⁺³ iyonlarının yer aldığı radikal zincir reaksiyonları ile yavaş yavaş ayrışır Fe⁺³ iyonlarının azalması önemli miktarda daha düşüktür ve hız belirleyici basamaktır. Düşük [Fe⁺²]₀ / [H₂O₂]₀ (<<1) oranında hidrojen peroksitin başlangıçta hızlı tükenmesinin ardından yavaş yavaş ayrışması Fe⁺³ iyonları sebebiyle oluşur (radikal zincir reaksiyonlarına sebep olan Fe⁺³ sistem). Fe⁺³ iyonları ile hidrojen peroksitin ayrışması hemen hemen durur. OH•, H₂O₂ ile reaksiyona girer. Bu yüzden ilave üretilen HO₂•, Fe⁺² iyonları ve Fe⁺³ iyonlarının azalması ile radikal zincir reaksiyonlarına katılır ve hidrojen peroksitin daha fazla tüketiminin oluşmasını sonuçlandırır.

e) Sıcaklığın Etkisi

Fenton reaktiflerinin bulunduğu ortamda sıcaklığın artmasıyla reaksiyonun da arttığı 20 °C'den düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Fakat sıcaklık 40-50 °C'nin üzerine çıktığında H₂O₂'ten randımanlı bir şekilde yararlanma oranı azalmaktadır. Bu durum pratik uygulamada sorun yaratır. Bu sorun H₂O₂'in H₂O ve O₂'e ayrışmasının hızlanmasından

kaynaklanmaktadır. Bu yüzden birçok ticari uygulamada Fenton reaksiyonları 20-40 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir.

Fenton reaksiyonu uygulamalarında, yüksek dayanıklılığa sahip atıkların kullanıma uygun hale getirilebilmesi için reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklığa hızla değil daha ılımlı ve hafifletilmiş bir artışla ulaşmak daha yararlı olacaktır. Bu da H₂O₂'in ortama kontrollü eklenmesiyle mümkün olabilmektedir. Sıcaklıktaki bu ılımlı artış sadece ekonomik yönden değil aynı zamanda güvenlik nedeniyle de istenmektedir (Kaplan 2007).

f) Reaksiyon Süresinin Etkisi

Tam bir Fenton reaksiyonu için zaman, bir çok değişkenden önce özellikle katalizör dozuna ve atık sudaki organiklerin dayanıklılığına bağlıdır. Örneğin, katalizörün 250 mg/L den az olduğu durumda, basit bir fenol oksidasyonunda gözlenen tipik reaksiyon zamanı 30-60 dakika aralığındadır. Fakat daha kompleks veya daha konsantre kirlilikler için aynı miktarda katalizörle reaksiyon birkaç saat, hatta daha fazla sürebilir. H₂O₂'in fazlası bir çok atık suyun analizinde girişim yapar ve reaksiyon süresi uzar; bu da istenmeyen bir durumdur. Ortamdaki fazla H₂O₂ pH 7-10 aralığına yükseltilecek veya bisülfid çözeltileri ile nötralleştirilerek uzaklaştırılabilir (Kaplan 2007).

g) Kirletici Konsantrasyonu

Genellikle, daha düşük kirletici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atıksular için çoğu zaman Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Fenton prosesle p-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı çalışmada, p-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde Fenton prosesle p-klorofenolün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

Optimum miktarları belirlenen sabit bir Fe/H₂O₂ oranı için oluşan OH[•] radikali miktarı da sabittir. Bu nedenle, aynı optimum şartlarda artan organik madde konsantrasyonuna karşı organik madde degradasyon hızı azalma gösterir (Solmaz ve ark. 2010).

h) Tamponlayıcı Tipi

pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile edilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

i) UV Radyasyonunun Etkisi

UV radyasyonu kullanılması ile oluşan Foto-Fenton prosesinin organik madde degradasyon verimi Fenton proseslerine nazaran daha fazladır. Çünkü, UV ışını hem Fenton reaksiyonunda ilave OH• radikallerinin oluşumuna, hem de Fe⁺³ iyonunun indirgenmesi ile Fe⁺² katalistinin tekrar oluşumuna öncülük eder (Solmaz ve ark. 2010).

j) Sıvı /katı (L/S) oranının etkisi

Genellikle kirlenmiş toprak ve atıksu uygulamaları için Fenton prosesinde, L/S oranı 5:1 olan veya daha yüksek L/S oranına sahip çamur sistemleri kullanılır (Northup ve Cassidy 2008). Ancak yüksek L/S (sulu çamurlar)'de uygulanan Fenton prosesi tehikeli katı atıklarda kirleticilerin uzaklaştırılmasında optimum değildir. Sebebi, kirleticilerin uzaklaştırılması için gerekli uzun zamandan dolayıdır. İlâveten yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip çamurlar ve yüksek hacimlerde atıksular üretilir. Üstelik çamurlar hala tehlikeli atık olabilir ve daha fazla uygulama gerekebilir. Bu yüzden L/S oranı çok önemlidir. L/S, optimum Fenton dozlarında artışın oransız olmasına sebep olur. Geleneksel Fenton prosesi ile kıyaslandığında, SSFP(Yarı katı Fenton prosesi) kontrollü prosestir(L/S kontrol edilebilir faktördür).

Fe⁺² ve H₂O₂ arasında oluşan reaksiyon ve etkileşimden OH• üretilir. Fe⁺² ve H₂O₂'nin reaksiyonu ve olası etkileşimleri, yüksek L/S'de artar (Fe⁺² ve H₂O₂ seyreltik olduğunda). Ancak düşük L/S, tamamen düşük değer değildir. Fakat Fenton reaksiyonunu sağlamak için bir eşik değeri olabilir. Böylece, OH•'nin konsantrasyonu, yüksek L/S'ye kıyasla (örneğin geleneksel sulu çamur sistemleri L/S ≥5:1) düşük L/S'de artmıştır. Bundan dolayı hedef organik kirleticilerin oksidasyonu için daha fazla OH• radikalleri elde edilir. Ayrıca OH•'nin artan miktarları Fe⁺² ile rekabete neden olur. Diğer taraftan, Fe⁺² ve H₂O₂'nin konsantrasyonları, yüksek L/S'de düşer. Bu durumda OH• radikallerinin üretimi düşer, hedef organik kirleticilerin oksidasyon oranı azalır ve ayrışan H₂O₂'nin miktarı artar. Sonuç olarak, OH•'nin üretim ve tüketiminin dengesine dayalı, max miktarda OH•'nin üretilmesini sağlamak için, kesin L/S değeri vardır. Dönüşüm sürecinde dikkat

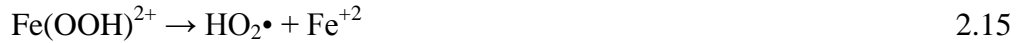
edilen, SSFP(yarı-katı Fenton prosesi)'de ısı ve kütle dönüşümü olabilir. Fenton prosesinin zincir reaksiyonları, ortamda yeterli OH[•] olduğunda aktive edilebilir. Genellikle ekzotermik reaksiyonlar ile kuvvetli oksidasyon Fenton prosesinde oluşur. Yüksek L/S içeren ortamlarda yüksek kütle dönüşümü ve daha sonra düşük L/S meydana gelir. Hu ve diğ. (2009) yaptığı önceki çalışmada, Fenton reaktiflerinin (Fe⁺² ve H₂O₂) optimum konsantrasyonlarında L/S arttığında kinetik hız azalır. SSFP'de ısı dönüşümünün etkisi kütle dönüşümünde daha büyüktür. Fakat yüksek L/S, ısı dönüşümünü artırır. Fakat bu optimum seçenek değildir. Böylece optimum L/S elde edilmesinde, dönüşüm ve OH[•]'nin durumunun entegre edilmesi gereklidir (Hu ve diğ., 2011).

2.2.1.2 Fenton benzeri prosesleri

H₂O₂ bozunması dışarıdan Fe³⁺ gibi bir geçiş metali iyonu oluşturacak kaynak eklendiğinde hız kazanır ve bu durumda oluşan reaksiyon Fenton-benzeri reaksiyon olarak bilinir;



Bu reaksiyon sırasında Fe²⁺ oluşur ve katalitik reaksiyon mekanizması ortamdaki yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikali konsantrasyonu artırır (Nunez et al., 2007; Emilio et al., 2002; Safarzadeh-Amiri et al., 1997);

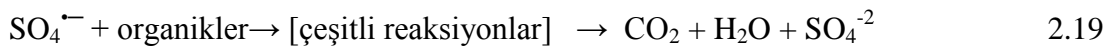


H₂O₂'nin başlangıç bozunma hızı ve organik kirleticinin oksitlenme hızı Fe³⁺/ H₂O₂ kullanıldığında Fe²⁺/ H₂O₂ kullanıldığında ilk hızlara göre daha yavaştır. Çünkü hidrojen peroksit kiyasla ferik iyonun reaktivitesi daha düşüktür. Fenton-benzeri reaksiyonun ilk aşamasında oluşan hidroperoksil radikali (HO₂[•]) organik maddenin oksitlenmesi açısından daha yavaş ve seçicidir. Fakat reaksiyonun sonunda elde edilen oksitleme hızı ve verimi her ikisi için de aynıdır (Perez ve diğ., 2002; safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997; Pignatello, 1992). Demir bazlı ileri oksidasyon proseslerinde ferik iyonu ile hidrojen peroksit arasındaki görece yavaş katalitik reaksiyonların hız sınırlayıcı basamak olduğu görülmektedir. Fenton reaksiyonu ile pek çok kirleticinin oksidasyonu aynı zamanda

Fenton-benzeri prosesi olarak görülmektedir. Başka bir ifadeyle Fenton prosesinde aşırı H_2O_2 kullanıldığında Fenton-benzeri prosesidir. Benzer şekilde Fenton-benzeri prosesi optimum pH değeri 2.8-3 olmak üzere asidik koşullarda etkilidir (Pignatello, 1992). Prosesin en belirgin dezavantajı Fenton prosesi ile aynıdır: pH aralığı sınırlayıcı faktörü ve reaksiyon sonunda aşırı çamur oluşumu. Fenton benzeri proseste %40-60 civarında mineralizasyonun mümkün olduğu rapor edilmiştir. Bu durum Fenton-benzeri proseste kullanılan demir, H_2O_2 miktarı ve çözelti sıcaklığına da bağlı olmak üzere aynıdır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997). Hidroksil radikali oluşturmanın etkin bir yolu olmasına rağmen Fenton-benzeri proses ile boya oksidasyonunu konu alan birkaç çalışma rapor edilmiştir.

2.2.1.3 Sülfat Radikali prosesleri

Fenton reaktifi-bazlı İOP'lerin kısıtlarının üstesinden gelebilmek için birçok yeni metod geliştirilmektedir. İOP'lerin bir diğer tipi olan sülfat radikali-bazlı proseslerine son yıllarda ilgi gittikçe artmıştır. Bu tip proseslerle birçok organik bileşiğin oksidasyonunu yapabilmektedirler. Bu proseslerde en yaygın kullanılan oksidantlar persülfatlar ($PS, S_2O_8^{2-}$) ve peroksimonosülfatlardır (PMS, HSO_5^-). Bu maddeler genellikle stabildir, fakat UV, sıcaklık artışı, geçiş metalleri ile birleşme durumunda sülfat ve hidroksil radikali oluştururlar (He ve diğ., 2013). Sülfat radikalleri ($SO_4^{\cdot-}$), OH^{\cdot} radikalleri gibi redoks potansiyelleri 2.5-3.1 V olan çok güçlü oksidanlardır. Bu radikaller pH: 1 – 11 arasında, geniş bir aralıkta birçok organik maddenin oksitlenmesi için kullanılabilir. Sülfat radikallerinin organik maddelerle reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Yuru, 2012).



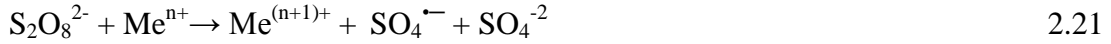
Sülfat radikalleri, nötral pH'te hidroksil radikallerinden daha yüksek redoks potansiyeline (2.5 – 3.1 V) sahiptirler ve asidik pH'ta oksidasyon için hidroksil radikallerinden daha seçicidirler.

OH^{\cdot} gibi $SO_4^{\cdot-}$ radikalleri de organik maddelerle elektron transferi, hidrojen alma veya hidrojen verme gibi reaksiyonlara girerler. Bununla beraber, sülfat radikallerinin yarı ömrü hidroksil radikallerinden daha uzundur ve bundan dolayı $SO_4^{\cdot-}$ elektron transferi reaksiyonlarında daha seçicidir ve daha verimli oksidant olarak kabul edilebilmektedirler (Yuru, 2012).

$\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin üretimi için, persülfat veya peroksimonosülfatlar geçiş metalleri ile termal prosesler ile veya fotokatalitik etkilerle aktive edilmektedir. Geçiş metalleri olarak genellikle Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} , V^+ kullanılmaktadır. Termal veya fotokatalitik etkilerle aktivasyon sırasında kullanılan oksidana bağlı olarak sülfat radikalleri veya sülfat ve hidroksil radikalleri birlikte oluşabilmektedir (Yuru, 2012). Persülfat iyonları ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) reaksiyonlarda iki elektron alıcı ve termodinamik olarak güçlü oksidanlardır. Persülfatın indirgenmesi aşağıda görülen reaksiyonda olduğu gibi iki sülfat iyonunun oluşmasına neden olur (Yuru, 2012).



Atıksulardaki toksik maddelerin arıtımı ve kirlenmiş toprakların arıtımı için $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 'in kullanımı bir alternatif proses olarak görülmektedir. Bu oksidanın kullanımı çok önemli avantajlara sahiptir: suda çözünürlüğü yüksektir, maliyeti düşüktür, kolaylıkla sağlanabilmektedir, oda sıcaklığında stabildir ve son ürün olarak tehlikesiz SO_4^{2-} anyonu oluşmaktadır. Ayrıca herhangi bir aktivasyon kullanılsa dahi oda sıcaklığında $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ birçok organik madde ile yavaş da olsa reaksiyona girer. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 'in termal, fotokatalitik ve geçiş elementleri ile aktivasyonu ile $\text{SO}_4^{\bullet-}$ oluşumu yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Persülfatın geçiş metalleri varlığında (Ag^+ , Fe^{2+} vb.) sülfat radikali oluşumu aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir (Yuru, 2012).



En çok kullanılan aktivasyon metodu geçiş metalleri ile sülfat radikali oluşumudur. Bu metallere Ag^+ ve Fe^{2+} metallerinin kullanımı yaygındır. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Yuru, 2012):



Fenton prosesine benzer şekilde ortamda fazla kataliz olması durumunda proses verimi düşmektedir (Yuru, 2012).



Sülfat radikallerinin UV ile üretimi reaksiyonları aşağıdaki şekildedir (Guan ve diğ., 2013):



Aktivasyon metotları arasında termal aktivasyon daha hızlı ve daha az kimyasala ihtiyaç duyduğundan tercih edilebilmektedir (Tan ve diğ., 2013). Termal persülfat oksidasyonu aşağıdaki şekildedir (Deng ve Ezyske, 2011):



Persülfatların termal aktivasyonu sonrasında üretilen sülfat radikalleri toprak ve sudaki birçok organik maddenin bozunmasında kullanılabilir (Tan ve diğ., 2013).

İleri oksidasyon proseslerinin verimi; başlangıç oksidant konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Başlıca avantajları kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalitesindeki salınımlara karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi ve yüksek enerji ihtiyacıdır (Yuru, 2012).

2.2.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Fotokimyasal İOP'de, UV türü ışık kullanılmaktadır. UV ve yakın UV, görünür dalga boyundan düşük olup $\lambda=100-390$ nm dalga boyu aralığındadır (EPA, 1998). Güneş radyasyonu ile gerçekleştirilen fotokimyasal proseslerin çoğunda UV veya UV'ye yakın güneş ışığı kullanılmaktadır. Fakat bazı fotokimyasal proseslerde 500 nm'ye kadar olan ışık absorbe edilebilmektedir. Foto-Fenton heterojen foto katalitik proseslerinde ise 580 nm'ye kadar ışığı kullanılabilir (Baycan ve Akten, 2007).

2.2.2.1. Foto-fenton benzeri prosesi

Katalizör olarak Fe^{3+} iyonlarının kullanıldığı Foto-Fenton prosesi, Foto-Fenton benzeri proses olarak da bilinmektedir. Prosesin genel reaksiyon denklemleri su şekilde özetlenebilir (Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997; Emilio ve diğ., 2002; Huang ve diğ., 2007; Nunez ve diğ., 2007):

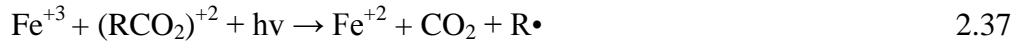
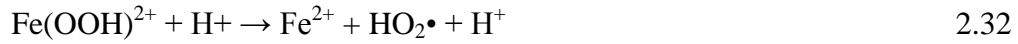


Foto-Fenton proseslerinin en önemli avantajları olarak, sistemin işletiminin kolay olması, işletme giderlerini azaltacak güneş ışığının kullanımına imkân vermesi gösterilebilir. Yapılan araştırmalar; UV, yakın UV (UV-A) ya da görünür ışığın (Vis), organik bileşiklerin Fe^{3+} ile foto-oksidasyonunu hızlandırdığını kanıtlamıştır. UV ile bileşiklerin direk fotolizi mümkündür. Bu özellikle $\cdot\text{OH}$ radikali ile yavaş reaksiyona giren bileşikler Foto-Fenton prosesinde, ışığın büyük kısmı H_2O_2 tarafından absorblandığı sürece, $\cdot\text{OH}$ radikalının üretilmesi için güç tüketimi düşük olduğundan işletme masrafları düşük olacaktır (Bolton ve Cater, 1997). UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir. Bunun en önemli sebepleri UV ışığının etkisiyle daha fazla $\text{OH}\cdot$ radikallerinin oluşması ve fotokimyasal olarak Fe^{2+} 'ya indirgenen ve Fenton reaksiyonlarıyla tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ iyonlarına ihtiyaç duyulmasıdır. (De Laat ve diğ.,1999).

2.3 Koagülasyon ve Flokülasyon

Çeşitli organik ve/veya inorganik kimyasallar ekleyerek (koagülant) kolloid parçacıkların durağan hallerinin bozulması ve sonuçta tek başına çökmeyen bu parçacıkların bir araya gelerek kolayca çökebilen kümeler haline dönüşmesi işleminin bütünü koagülasyon ve flokülasyon olarak tanımlanır. Suda bulunan partiküller ve kolloidal maddelerin boyutları ve herhangi bir kimyasal eklemesi olmadan çökme süreleri Çizelge 2.5.'de gösterilmiştir (Faust ve Aly, 1983).

Çizelge 2.5. Suda bulunan partiküller ve kolloid maddelerin boyutları

Partikül	Çap (mm)	Toplam Yüzey Alanı (m ²)	Çökme Süresi (saat)
Çakıllı kum	10	$3,14 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-5}$
Kaba kum	1	$3,14 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-4}$
İnce kum	0,1	$3,14 \times 10^{-2}$	$8,3 \times 10^{-3}$
Silt	0,01	0,314	0,55
Bakteri	0,001	3,14	55
Kolloidler	0,0001	3,17	5520
Kolloidler	0,00001	2835	55188
Kolloidler	0,000001	28350	551880

Kolloidler, tanecik yapıyı oluşturan moleküllerin uç kısmında bulunan reaktif grupların ayrışması veya su ortamında bulunan iyonların tanecik yüzeyinde adsorplanması ile meydana gelen ve birincil yük olarak adlandırılan bir elektriksel yüke sahiptir. Atıksu arıtımında karşılaşılan kolloidlerin çoğunun birincil yükü negatiftir. İçinde kolloid parçacıkların bulunduğu bir su kütlelerinin net bir elektrik yükü yoktur. Bu nedenle (-) yüklü kolloid parçacıklar su kütlesi içerisindeki (+) yüklerle dengelenmektedir. Bu denge nedeniyle, kolloidler birbirlerine yaklaşamaz ve durağan halde kalırlar. Koagülasyon işlemi, parçacıkların birbirlerinden uzak durmasını sağlayan bu kuvvetlerin nötralize edilmesiyle kolloid stabilizasyonunun bozulmasıdır. Katyonik koagülantlar atıksu ortamında pozitif elektrik yükü sağlayarak kolloidler üzerindeki negatif yükü (zeta potansiyeli) azaltırlar. Sonuçta, kolloid parçacıklar flok olarak adlandırılan daha büyük parçacıklar oluşturmak üzere çarpışırlar. Koagülasyon işleminin kontrolünde en önemli parametreler pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve temas süresidir. Negatif kolloidleri gidermede optimum pH aralığı suyun yapısına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Koagülasyon işlemi, atıksu arıtma tesislerinin en önemli aşamasıdır ve sadece kolloidlerin destabilizasyonunu değil, aynı zamanda bazı ağır metallerin ve florürün uzaklaştırılmasını da sağlar (Ali ve Jain, 2005).

2.3.1 Koagülant maddeler

Koagülasyon işlemlerinde koagülant olarak genellikle metal tuzları kullanılır. Atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan koagülantlar Çizelge 2.6.'de verilmiştir (Göknil ve ark., 1984).

Çizelge 2.6. Koagülant olarak kullanılan bazı kimyasallar ve özellikleri

Bileşik adı	Formülü	Molekül Ağırlığı	Özelliği
Alüminyum sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666	Asidik
Demir-3-klorür	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270	Asidik
Ferrik sülfat	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	562	Asidik
Ferro sülfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278	Asidik
Sodyum alüminat	$NaAlO_2$	82	Alkali

Atıksu arıtma işlemlerinde en yaygın kullanılan koagülant alüminyum sülfat dodekahidrat [alüm, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]’tır. Alümün suda hidrolizi sonucu oluşan alüminyum hidroksit genellikle $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ kimyasal formundadır ve amfoterdir. Hem baz hem de asit gibi davranır. Alüm flokları yaklaşık olarak pH 7’de en az çözünür. pH 7,6’nın altında flok yükü pozitif, pH 8,2’nin üstünde negatiftir (Eckenfelder, 1989).

Demir tuzları da yaygın bir şekilde koagülant olarak kullanılmaktadır ancak alüme göre daha pahalı olduklarından ekonomik olmaması nedeniyle daha az tercih edilir. $FeCl_3$ etkili bir koagülant olmasının yanı sıra, suda hidrolizi sonucu oldukça aktif ve geniş bir yüzey alanına sahip $Fe(OH)_3$ flokları da oluşturur. Böylece suda bulunan metaller ve bazı kirleticiler bu floklara adsorpsiyon yoluyla sistemden uzaklaşırlar.

Alüminyum tuzları ile optimum koagülasyon pH 5-7, demir tuzları ile optimum koagülasyon pH 4-10 arasında gerçekleşir. Bu tür koagülasyon işlemlerinde kolloidler hidrate polimerik yapı içerisinde tutulur.

Alüminyum ve demirin hidroliz reaksiyonları aşağıdaki gibidir. (Kalat, 2002)





Koagülasyon sonucu destabilize olmuş taneciklerin birbirlerine bağlanarak daha büyük ve çökebilir floklar haline gelmesi işlemi flokülasyon olarak tanımlanmaktadır. Flokülasyon işleminin kısa sürede tamamlanması için atıksuya flokülant ilave edilir. Flokülant olarak genellikle uzun zincirli ve moleküler ağırlıkları 10 milyon kg/kmol'den fazla olan organik veya sentetik makro moleküller (polimerler) kullanılır.

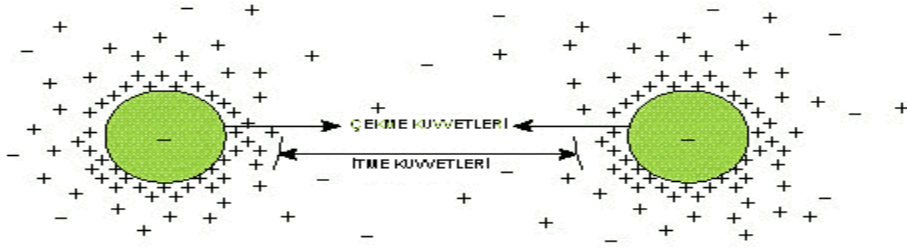
Sentetik polimerler iyonize olabilenler ve iyonize olamayanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yapısında iyonize olabilen grup taşıyan polimerler polielektrolit olarak adlandırılır. Polielektrolitler iyonlaşabilen gruplarına bağlı olarak anyonik ve katyonik olarak iki gruba ayrılır. Yapısında iyonize olabilen grup içermeyen polimerler noniyonik olarak sınıflandırılır. Çizelge 2.7.'da flokülant olarak kullanılan bazı polimerler ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.7. Flokülant olarak kullanılan bazı polimerler

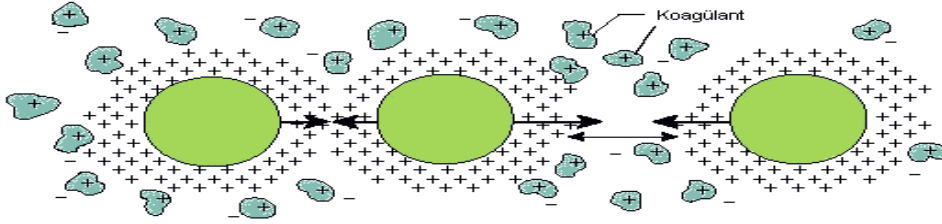
Polimer Adı	Özelliği
Polietilen oksit	Noniyonik
Poliakrilamid (PAM)	Noniyonik
Poliakrilik asit (PAA)	Anyonik
Hidrolize poliakrilamid (HPAM)	Anyonik
Polietilenimin	Katyonik

Polielektrolit ilavesiyle flokülasyon işleminde kullanılan polimerler, floklar arasında köprü görevi görür ve partikülleri birbirlerine bağlayarak topaklanma ve yığın oluşumunu meydana getirir. Polimer molekülünde bulunan uyumlu uçlar süspans tanecikle temas ettiğinde tanecik yüzeyine adsorblanır.

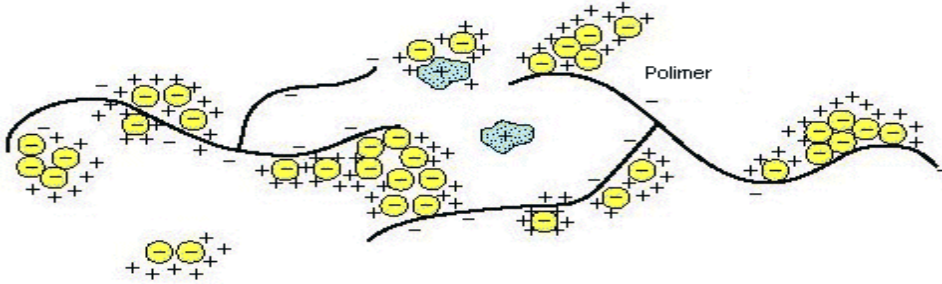
Polimerin bir başka serbest ucu diğer bir uyumlu tanecik ile temas ederse bu uç da yüzeyde tutulur ve köprü oluşur. Anyonik bir polielektrolit pozitif yüklü süspans maddelerle reaksiyona girerek adsorbe olur ve köprü oluşumu veya yük nötrallenmesi vasıtasıyla partikülün destabilizasyonu sağlanır. Süspans taneciklerin birbirlerine bağlanmasıyla oluşan flokların yoğunluğu ile suyun yoğunluğu arasındaki fark yüksek olduğu için, floklar kolaylıkla sedimentasyon yoluyla sudan uzaklaşırlar. Flokülasyon için polielektrolit kullanımı, taneciklerin boyutunun büyümesiyle daha hızlı çökmesini sağlamakla beraber, flokların fiziksel yapısını değiştirerek jelatinimsi olmasını ve su molekülleriyle etkileşimlerini azaltarak sudan daha kolay ayrılmasını da sağlar. Şekil 2.4’da koagülasyon ve flokülasyon mekanizmaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Koagülasyon mekanizması - Kararlı kolloidler



Şekil 2.5 Kolloidlerin koagülant eklenmesi ile destabilizasyonu



Şekil 2.6 Polielektrolit ilavesi ile floklar arasında köprü oluşumu

2.3.2 Çökeltme

Sudan daha fazla yoğunluğa sahip askıda katı madde içeren atıksu, durağan koşullara sahip olduğu zaman bünyesindeki tanecikler yerçekimi etkisi ile çökerir. Askıda katı maddelerin atıksudan uzaklaştırılmasında kullanılan en yaygın işlem yerçekimi ile çökeltmedir.

Koagülant ve flokülant ilavesi yapılmış olan atıksu, oluşan flokların çökerek sudan uzaklaşabilmeleri için çökeltme tanklarına gönderilirler. Bu tanklarda, floklar kütleler halinde çöklerler. Çökeltme gerçekleştikçe kütlelerin üzerinde nispeten temizlenmiş bir sıvı hacmi meydana gelir ve sıvı-katı ara yüzeyi belirgin şekilde ortaya çıkar. Üstte kalan berrak su deşarj edilerek ortamdan uzaklaştırılır. Dibe çöken çamur belirli aralıklarda sistemden çekilerek tankta bulunan çamur seviyesinin yükselmesi engellenir.

Atıksu arıtma tesisi sonrasında atıksudan çöktürülerek giderilen maddeler koagülasyon çamuru olarak adlandırılır. Arıtma ünitesinden çıkan çamurlar çok miktarda su içermektedir ve atık depo alanında depolanabilmesi için öncelikle susuzlaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla arıtma çamurları, filtre kumaşları arasında preslenerek filtrasyon işlemine tabi tutulur. Filtrasyon sonrası yaklaşık %40 oranında su içeren katı çamur elde edilirken, filtrelenen su tekrar atıksu arıtma tesisi girişine gönderilir.

2.4. Kaynak Taraması

2.4.1 Koagülasyon flokülasyon prosesi

Rabosky ve ark. (1974) yaptığı bir araştırmada, başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 100 mg/L olan bir suda, kireç ile çöktürme işleminden sonra florür iyonu konsantrasyonu pH 12,9'da 5 - 5,2 mg/L seviyesine düşmüştür. Ortama alüminyum sülfat ve polielektrolit eklenmesi ile yapılan koagülasyon neticesinde ise pH 6-7 arasına gelmiş, florür iyonu konsantrasyonu 1,7 mg/L'ye düşmüştür. Ancak metodun en önemli dezavantajının fazla miktarda çamur oluşumu ve bunun bertarafı sorunu olduğunu belirtmişlerdir.

McDonough ve O'Shaughnessy (1984) atıksudan sertlik giderimi sonucu elde edilen çamurun yarıiletken üretim tesisi atıksularında florür uzaklaştırılması amacıyla kullanımını incelemişlerdir. Sertlik giderimi tesisi çamurları CaCO_3 içermektedir ve yaptıkları çalışmada bu çamuru kullanarak atıksudan florürün CaF_2 şeklinde çöktürerek uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Florür konsantrasyonu 340 mg/L olan atıksudan, pH 5 – pH 8 arasında %97 oranında florür iyonunu uzaklaştırmayı başarmışlardır. Aynı çalışmada denedikleri Ca(OH)_2 ile çöktürmede ise etkin bir deflorizasyon için ortam pH'nın 9,5'in üzerinde olması gerektiğini belirtmişlerdir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi, McDonough ve O'Shaughnessy'in çalışmasında da deflorizasyon sonucu elde edilen çamurun karakterizasyonu konusunda bilgi verilmemiştir.

Sujana ve ark. (1998) sulu ortamdan alüm çamuruna adsorpsiyon ile florür uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında etkileşim süresinin, adsorban miktarı ve başlangıç florür konsantrasyonunun, sıcaklığın, pH'nın ve ortamdaki diğer anyonların varlığının florür giderimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Alüm çamuru ile adsorpsiyon için optimum pH'nın 6 olduğunu belirtmiş, pH 6'dan sonra adsorpsiyonda şiddetli bir düşüş gözlemlemişlerdir. Bunun nedenini ortamdaki hidroksil (OH^-) iyonları ile

florür iyonları arasındaki rekabet olarak açıklamışlardır. Çalışmada ayrıca ortamda bulunan farklı anyonların florür adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediği tespit etmişlerdir. Bu çalışmaya göre florür adsorpsiyonunu en fazla etkileyen anyon fosfat olarak bulunmuş, onu takip eden anyonlar ise silikat > sülfat > nitrat olarak sıralanmıştır. Bununla beraber, ortamdaki anyon konsantrasyonu arttıkça florür adsorpsiyonu da azalmıştır. Sujana ve ark. adsorpsiyon sonrası çamurun desorpsiyonunu da incelemişler ve pH 8'den itibaren, adsorbe olan florürün tekrar su ortamına geçtiğini belirtmişlerdir.

Mahramanlıoğlu ve ark. (2002), asit ile muamele edilmiş sıvıyağ ağartma toprağı ile florür iyonu giderilmesi hakkında yaptıkları çalışmada; giderme veriminin, temas zamanı, pH, ve adsorbent dozuna bağlı olduğunu göstermişlerdir. Sıvıyağ üretim prosesi sonucu elde edilen bu toprak filtre presle uzaklaştırılamayan kalıntı yağı ve montmorillonit ($Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$, bir tür kil minerali) içermektedir. Çalışmada florür iyonu tutulma mekanizmasını materyal yüzeyine adsorpsiyon ve partiküller arası difüzyonla açıklamışlardır. Ortamda bulunan anyonlardan florür iyonu giderimi üzerinde ters etki gösteren iyonlar sırasıyla fosfat > sülfat > nitrat olarak tespit edilmiştir. Maksimum florür iyonu giderme verimi de pH 3,5'te elde edilmiştir. Yapılan çalışmada, arıtma sonrası materyalin desorpsiyonu ile ilgili bilgi verilmemiştir.

2.4.2 Fenton, Fenton benzeri prosesleri

Gürtekin ve Şekerdağ (2008)' in yapmış olduğu çalışmada, atıksularda toksik ve kalıcı organiklerin bulunması durumunda biyolojik arıtıma ile yeterli verim elde edilememektedir. Bu tip atıksulardan toksisite ve organik yük giderimi için biyolojik arıtım öncesi ileri oksidasyon proseslerine dayanan kimyasal prosesler kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton proses, diğer ileri oksidasyon prosesleriyle karşılaştırıldığında basit ve ekonomik oluşu, kısa reaksiyon zamanı gerektirmesi gibi birçok avantaja sahiptir. Fenton proses, birçok farklı alanda uygulanmaktadır.

Türel (2008) nin yapmış olduğu araştırmada; çalışmanın ilk bölümünde azo boyar madde Asit Kırmızı 183 çözeltisinden Fenton benzeri, foto-Fenton-benzeri ve demiroksalat-foto-Fenton-benzeri prosesleri ile renk ve toplam organik karbon (TOK) giderimleri incelenmiştir. Fe^{+3} konsantrasyonunun ve başlangıç pH'sının Fenton-benzeri oksidasyon verimi üzerindeki etkisi de değerlendirilmiştir. Fenton-benzeri reaktan ile optimum koşullarda 40 dakika sonunda %98 renk ve %56 TOK giderimi sağlanırken, foto-

Fenton-benzeri proses ile giderim verimi ve hızı artmıştır. Demiroksalat-foto-Fenton-benzeri prosesin arıtma verimi ise Fenton-benzeri ve foto-Fenton-benzeri proseslere göre daha düşük kalmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde sentetik Asit Mavi 193 ve Reaktif Siyah 39 üretimi atıksuları ile gerçek Reaktif Siyah 39 üretimi atıksuyunun foto-Fenton-benzeri proses ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Kritik proses parametrelerinin (başlangıç Fe^{+3} , H_2O_2 ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonları ile reaksiyon süresi) arıtma performansı üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla Cevap Yüzey Metodu'ndan faydalanılmıştır. KOİ değeri <200mg/L olan sentetik Asit Mavi 193 üretimi atıksuyu için optimum reaksiyon koşulları $Fe^{+3}=1.5mM$, $H_2O_2=35mM$ ve reaksiyon süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında yürütülen deney sonucunda elde edilen giderimler %98 renk, %78 KOİ ve %59 TOK olup bu sonuçların model tahminleri ile uyumu yüksektir. Model, sentetik Reaktif Siyah 39 üretimi atıksuyunun arıtımına da başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Gerçek atıksuyla yürütülen deney sonucunda elde edilen giderimler ise atıksuyun yüksek klorür içeriği sebebiyle model tahminlerinden oldukça düşük kalmıştır.

Antibiyotik formülasyon atıksuları içerdikleri refrakter ve/veya toksik yapılı kimyasallar nedeniyle biyolojik arıtma sistemlerinde inhibisyona neden olduklarından, atıksu arıtma sistemlerine verilmeden önce bir ön kimyasal arıtma işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Kimyasal oksidasyon yöntemleri (ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri), biyolojik olarak ayrışamayan toksik ve refrakter yapılı organik madde içeren endüstriyel atıksuların ön arıtımı için önemli arıtma alternatifleri olup bazı durumlarda tek arıtma seçeneğini oluşturabilirler. Bu çalışmada refrakter ve toksik yapısı, ayrıca yaygın kullanımı nedeniyle seçilen Penisilin Prokain G (PPG) içeren sentetik antibiyotik formülasyon atıksuyunun ($KOİ_0 = 600 \text{ mg/L}$; $TOK_0 = 450 \text{ mg/L}$, $BOİ_5 = 53 \text{ mg/L}$) $pH = 3$ 'te Foto-Fenton- benzeri ($Fe \text{ } VH_2O_2/UV-A$) ve Fenton-benzeri ($Fe \text{ } +/H_2O_2$) ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde Foto-Fenton-benzeri prosesi için optimum Fe^+ ve H_2O_2 konsantrasyonları belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en iyi KOİ giderimini sağlayan Fe^+ ve H_2O_2 konsantrasyonları sırası ile 1.5 mM ve 25 mM olarak saptanmış ve optimum $Fe^+ : H_2O_2$ molar oranı 1:17 olarak hesaplanmıştır. Söz konusu reaksiyon koşullarında en iyi KOİ giderim verimi Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 56 olarak elde edilirken Fenton-benzeri prosesinde % 44 olarak bulunmuştur. Sentetik Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyuna hidroksil radikal tutucu olarak 152 - 1214 mg/L konsantrasyon aralığında ilave edilen Cl^- iyonları,

her iki proste de »OH radikallerinin ana oksidant olduklarının bir kanıtı olarak Foto-Fenton-benzeri prosesinde KOİ giderim veriminin % 56'dan % 17'ye, Fenton-benzeri prosesinde % 44'den % 14'e düşmesine yol açmıştır. Optimum reaksiyon koşullarında demir kaynağı olarak Fe^{2+} ve Fe^{+} ün kullanıldığı Fenton deneylerinde, Foto-Fenton prosesinde KOİ gideriminin daha hızlı giderim verimi elde edilmiştir. Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 42 TOK giderimi sağlanırken, Fenton-benzeri prosesinde bu değer % 35 olarak elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliği ve toksisitesinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Foto-Fenton- benzeri prosesi ile ön arıtma sonucunda ham atıksuyun BOİ₅/KOİ oranı 0.1 05 den 0.45'e yükselirken, bu oran Fenton-benzeri prosesi uygulandıktan sonra 0.24 değerine ulaşmıştır. Daphnia magna su pireleri ile yapılan akut toksisite deneylerinin sonuçlarına göre hem Foto-Fenton-benzeri hem de Fenton-benzeri ön arıtma proseslerinin Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun tam olarak detoksifikasyonunun sağlanmasında uygun oksidasyon yöntemleri olduğu sonucuna varılmıştır. Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış numuneler üzerinde yürütülmüş olan aktif çamur inhibisyon deneylerine göre her iki ön arıtma prosesi sonucunda oluşan ileri oksidasyon ara ürünlerinde herhangi bir inhibisyon etkisine rastlanılmamıştır. Alaton ve Gürses (2004)

2.4.3 Sülfat radikali bazlı İOP'ler

He diğ. (2013) siyano bakterilerden kaynaklanan bir toksin olan cylindrospermopsinin (CYN) hidroksil ve sülfat radikalleri ile giderimi üzerinde çalışmışlardır. Sülfat ve hidroksil radikallerinin üretilmesi için hidrojen peroksit, persülfat ve peroksimonosülfat UV-254 nm ile aktive edilmişlerdir. Çalışmada CYN'nin giriş konsantrasyonu 1µM olarak alınmıştır. Oksidant dozu giriş konsantrasyonu 1mM olarak alınmış ve sırasıyla UV/H₂O₂ ile UV akısı 80 mJ cm⁻²'de %75, UV/S₂O₈²⁻ ile UV akısı 20 mJ cm⁻²'de %100 ve UV/HSO₅⁻ ile UV akısı 40 mJ cm⁻²'de %100 giderim sağlanmıştır. Her iki radikal kullanıldığında da doğal organik maddeler ve alkalinitenin radikalleri süpürücü etkisi görülmüştür (He ve diğ., 2013).

Atrazinin giderilmesi ile ilgili bir çalışmada ise manyetik bakır ferrit (CuFe₂O₄) kullanımı ile peroksimonosülfat aktivasyonunun oldukça iyi olduğu görülmüştür. Çalışmada 1mM PMS ve 0.1 g/L CuFe₂O₄ kullanılarak atrazinin %98'inin ilk 15 dakikada

bozunduğu görülmüştür. CuFe_2O_4 hidrojen peroksit ve peroksidisülfat aktivasyonu için kullanıldığında ise herhangi bir kataliz etkisi olmamıştır. Çalışma sonuçlarına göre atrazinin katalitik bozunması PMS ve CuFe_2O_4 miktarlarıyla artmış fakat suda bulunan doğal organik madde konsantrasyonlarıyla azalmıştır (Guan ve diğ., 2013). Deneyler erlenlerde yapılmış ve 150 rpm'de karıştırılmıştır. Numuneler hazırlanırken gerekli miktarlarda peroksimonosülfat ve atrazin stok çözeltisi karıştırılmıştır. Çözeltilerin pH'ı perklorik asit veya sodyum hidroksit ile ayarlanmıştır. Reaksiyon başladıktan sonra kataliz eklenmiştir. Numuneler Whatman GF/F cam elyafı filtrelerle süzölmüş ve analiz edilmeden önce sodyum nitrit veya askorbik asit ile reaksiyon sonlandırılmıştır (Guan ve diğ., 2013).

Deng ve Ezyske (2011) sülfat bazlı ileri oksidasyon prosesi ile sızıntı sularındaki bozunamayan organik maddeler ve amonyak giderimi üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada tüm denemeler sıcaklık kontrollü yapılmış ve persülfat aktivasyonu sıcaklık ile gerçekleştirilerek sülfat radikalleri üretilmiştir. KOİ ve amonyak azotu giderimini etkileyen üç faktör olan pH (3 – 8,3), sıcaklık (27 – 50 °C) ve KOİ'ye bağlı $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ kimyasal dozları ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}:\text{12KOİ}_0 = 0.25 - 2.0$) incelenmiştir. Çalışma sonuçlarında asidik pH'ta, yüksek sıcaklıkta ve yüksek kimyasal dozlarda KOİ ve amonyak giderim verimleri yüksek bulunmuştur. Ayrıca çalışmada hidroksil radikallerinin amonyak oksidasyonunu tam olarak gerçekleştiremediği ve amonyak gideriminde sülfat radikallerinin hidroksil radikallerine göre daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca termal sülfat radikali üretimi ile fenton prosesi karşılaştırıldığında aynı dozlarda sülfat radikalleri ile KOİ giderimi %91 iken, fenton ile giderim %40 olarak bulunmuştur. Termal persülfat aktivasyonunda 27, 40 ve 50°C'de çalışılmıştır. Persülfat kaynağı olarak sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) kullanılmıştır. Oksidasyon gerekli miktarda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eklenerek başlatılmış ve numuneler 150 rpm'de karıştırılmıştır. Persülfat ölçümü için 0,5 mL numune alınarak 20 mL NaI ve niaşasta indikatörü ile karıştırılmıştır. Eğer numune mavi ise numunede hala persülfat mevcut olduğu aksi taktirde persülfatın bozunduğu anlaşılmıştır. Persülfat tamamen tükendikten sonra KOİ ve amonyak analizleri yapılmıştır (Deng ve Ezyske, 2011).

Asetik asidin sülfat radikalleri ile bozunması ile ilgili yapılan bir çalışmada da $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 'nin fotolizi ile $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sistemi karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikalleri ile yapılan oksidasyonun OH^{\cdot} radikalinden daha verimli olduğu görülmüştür (Criquet ve Leitner, 2009)

Sülfat ve hidroksil radikalinin fenol oksidasyonunda kullanımı ve karşılaştırılması ile ilgili yapılan bir çalışmada ise UV bazlı aktivasyon ile PS, PMS ve H₂O₂ kullanılmıştır. Çalışmada giriş oksidan konsantrasyonlarının fenol ve TOK giderim verimlerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarında tüm çalışılan reaksiyon şartlarında fenolün reaksiyon sabiti $0.069 \pm 0,0002 - 0.382 \pm 0.003 \text{ dk}^{-1}$ arasında olmak üzere tam bozunduğu ve PS (20mM), H₂O₂ (30mM) ve PMS (20mM) şartlarında TOK gideriminin de %97'nin üzerinde gerçekleştiği belirlenmiştir (Ölmez-Hancı ve Arslan-Alaton, 2013).

2.4.4 Foto oksidasyon bazlı İOP'ler

Arslan-Alaton ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada H₂O₂/UV-C prosesi ile dört ticari NS (H-asit, K-asit, J-asit, Parabaz) sulu çözeltilisinin arıtımını incelemişlerdir. Fotoayrışabilirlik kinetiği yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC) ile yapılan ölçümlerle gözlenen ana madde konsantrasyonundaki değişim ve kollektif çevresel parametreler olan KOİ ve TOK değişimleri incelenerek takip edilmiştir. H₂O₂/UV-C arıtım verimi kütleli spektrometriyle tayin edilen ara ürünlerin oluşumu H₂O₂ tüketim hızına bağlı olarak da değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda özellikle K-asitin fotokimyasal ayrışmaya eğilim gösterdiği anlaşılmaktadır. En yüksek arıtma verimleri ve reaksiyon kinetikleri Parabaz maddesinde gözlenmiştir.

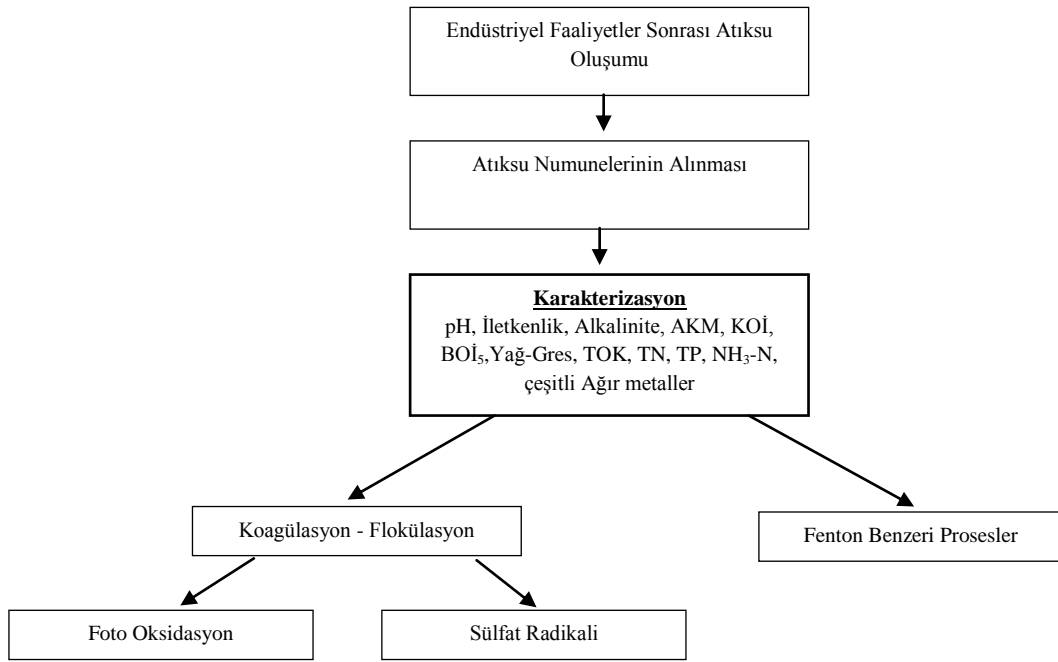
Türel, Arslan-Alaton ve diğ. (2009) tarafından H-asit'in (1-amino-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit) sulu çözeltilisinin foto-Fenton benzeri İOP ile arıtılabilirliği yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılarak optimize edilmiş, proses bağımsız değişkenleri olan başlangıç KOİ ve H₂O₂ konsantrasyonunun H-asitin oksidasyonunda ve mineralizasyonunda önemli bir rol oynadığı, Fe³⁺ konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin ise prosesi daha az etkilediği görülmüştür. Çalışma sonunda, H-asit tamamen giderilirken (5-6 dk.), % 78 KOİ (20 dk.) ve % 65 TOK (30 dk.) giderimi sağlanmış, uygulanan fotokatalitik oksidasyon sistemi ile refrakter endüstriyel organik kirleticilerin yüksek verimde arıtılabildiği sonucuna varılmıştır. Heterotrof biyokütle ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri ile, optimum reaksiyon koşullarında foto-Fenton arıtımının zehirli oksidasyon ürünleri oluşturmadığı görülmüştür.

Ayten ve diğ. (2009) H-asitin foto-Fenton benzeri (Fe³⁺/H₂O₂/UV-A) İOP ile arıtılabilirliğini incelemiş, Başlangıç KOİ konsantrasyonu 450 mg/L olan sentetik H-asit çözeltilisinde % 82 KOİ, % 51 TOK giderimi sağlanmıştır (pH = 5; Fe³⁺ = 1.5 mM; H₂O₂ = 35 mM; reaksiyon süresi = 24 dk). Kısmi oksidasyonun hedeflenmesi durumunda (pH =

5.0; $\text{Fe}^{3+} = 1.0 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 40 \text{ mM}$; reaksiyon süresi = 12 dk), aynı başlangıç KOİ konsantrasyonunda KOİ ve TOK parametrelerinde sırasıyla % 67 ve % 44 giderme verimi sağlanmıştır. Aktif çamur inhibisyon deneyleri ile, foto-Fenton oksidasyonu süresince toksik ileri oksidasyon ürünleri oluşmadığı kanıtlanmıştır.

3. MATERYAL YÖNTEM

Yapılan çalışmada tehlikeli atık geri kazanımı, IBC konteyner, plastik bidon ve varil yıkama konularında faaliyet gösteren bir tehlikeli atık geri dönüşüm endüstrisinden oluşan atıksuların karakterizasyonunun belirlenmesi ve çeşitli yöntemlerle arıtılması üzerine çalışılmıştır. Uygulanan arıtma yöntemleri tespit edilirken çalışılan tesisin mevcut arıtma tesisi revize imkânları düşünülerek alternatifler denenmiştir. Uygulanan deneysel metodoloji Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Deneysel metodoloji

Şekil 3.1 de bu çalışmada izlenen yol ve uygulanan deneyler yer almaktadır. Bu kapsamda eş zamanlı olarak atıksu oluşumlarının kayıtları tutularak karakterizasyon için numune alımları yapılmıştır. Alınan numunelerin analizler Yeşil Beyaz Kalite Ve Çevre Analiz Laboratuvarı San. Ve Tic. Ltd. Şti. laboratuvarında, NKÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında ve Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır.

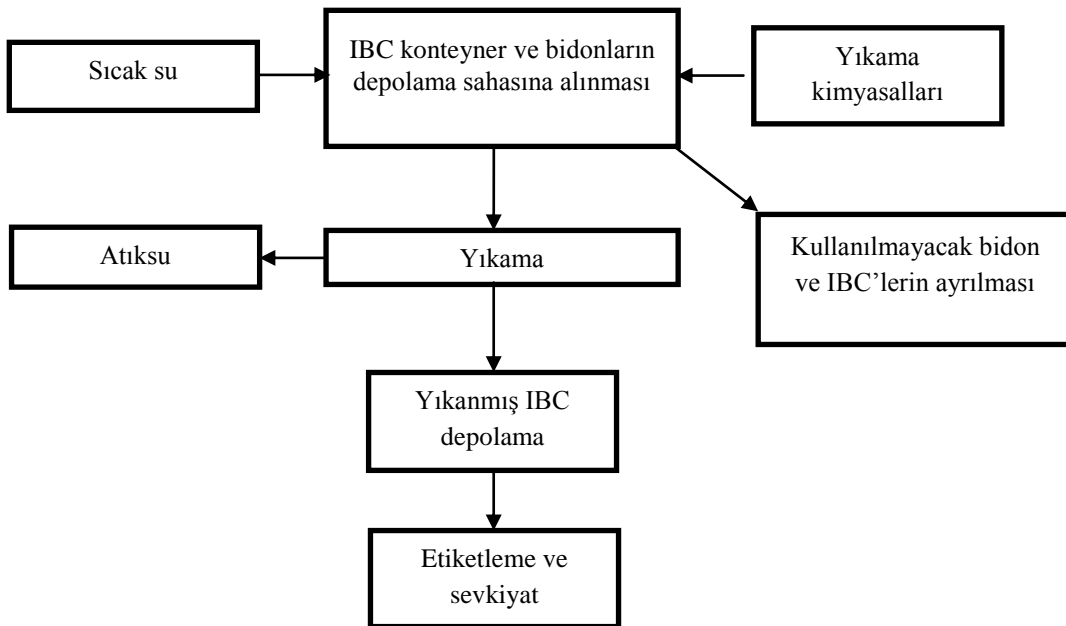
Karakterizasyon için kullanılan numunelere Fenton-benzeri prosesler, koagülasyon, koagülasyon sonrası sülfat radikali ve koagülasyon sonrası foto oksidasyon prosesleri uygulanmıştır.

3.1 Endüstrinin Tanıtımı

Çalışmada yer alan tesis Vakıflar Mevkii Ergene 2 OSB Ergene/TEKİRDAĞ adresinde bulunmaktadır. İşletme 4057 m² açık alan, 2000 m² kapalı alan üzerine kurulmuştur. Tesis tehlikeli atık geri kazanımı, IBC konteyner, plastik bidon ve sac varil yıkama konularında faaliyet göstermektedir. Tesiste 15 01 10 tehlikeli atık koduna sahip kontamine olmuş 1000 L'lik IBC konteyner ve 200/150/120/80/60 L plastik bidon alımı, temizlenmesi ve satışı ile sac varillerin alımı, temizlenmesi ve satışı yapılmaktadır. Ayrıca tesiste plastik geri dönüşümü ile çapak üretimi de yapılmaktadır. Tesisin faaliyeti,

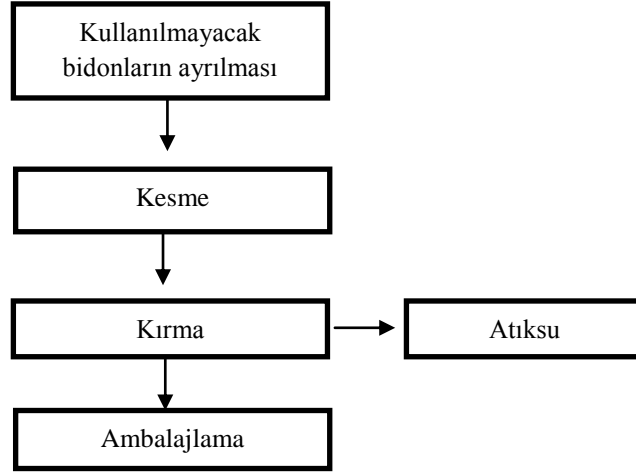
- IBC, plastik bidon ve sac varil temizleme faaliyeti
- Tehlikeli atık geri kazanım faaliyeti (Çapak üretim faaliyeti)

olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. IBC ve plastik bidon yıkama sırasında kullanılan işlemler ve atıksu kaynakları Şekil 3.2'de verilmektedir.



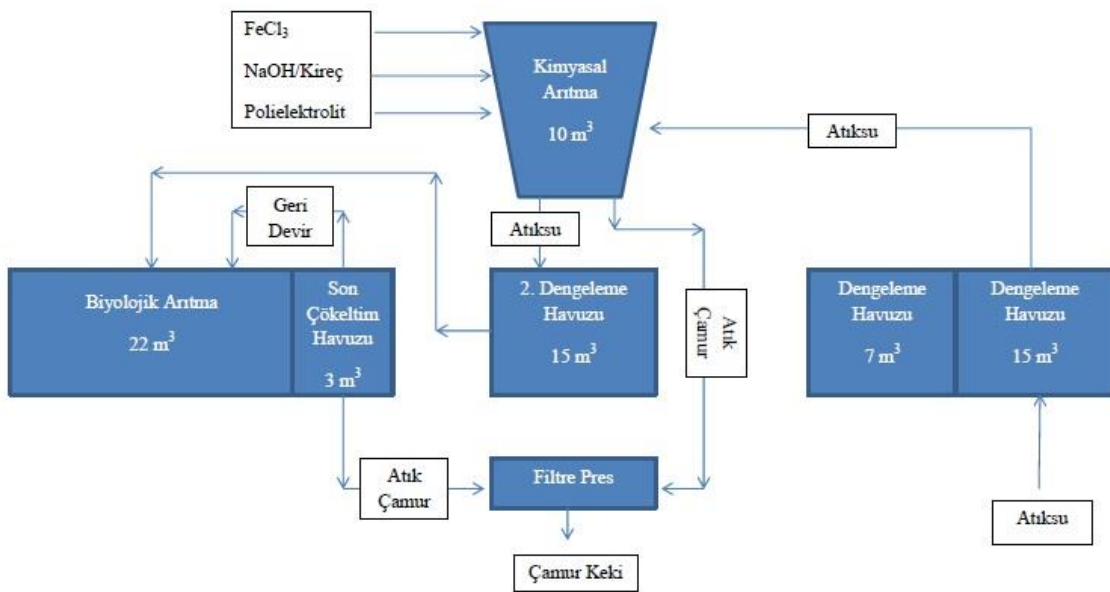
Şekil 3.2 Konteyner ve varil yıkama sırasında kullanılan işlemler ve atıksu kaynakları

Tehlikeli atık geri kazanım faaliyeti akım şeması ise Şekil 3.3’de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi bu faaliyet sırasında kırma işleminden atıksu oluşmaktadır.



Şekil 3.3 Tehlikeli atık geri kazanım (çapak üretimi) faaliyeti akım şeması

Tesiste oluşan evsel atıksu miktarı $2 \text{ m}^3/\text{gün}$ ve endüstriyel atıksu miktarı $20 \text{ m}^3/\text{gün}$ 'dür. Bu atıksular dengeleme havuzuna alınıp, kimyasal arıtmada FeCl_3 kullanılarak koagülasyon-flokülasyona tabi tutulduktan sonra ikincil dengeleme havuzuna aktarılmakta ve son olarak aktif çamur sistemi ile arıtılmaktadır. Atıksu arıtma tesisi akım şeması Şekil 3.4 de yer almaktadır. Tesisten çıkan atıksular SKKY, Tablo 19 Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları'na tabiidir.



Şekil 3.4 Atıksu Arıtma tesisi akım şeması

Mevcut atıksu arıtma tesisinde 2 adet dengeleme havuzu bulunduğu Şekil 3.4 te görülmektedir. Bu dengeleme havuzlarından 7 m³ boyutunda olan tesiste yapılan çalışmalar kapsamında geri kazanım prosesi sonucu oluşan atıksular için ayrılmıştır. Bunun başlıca sebebi konsantre kirlilik kaynağını ayırarak kirlilik yükünü azaltmaktır.

3.2 Atıksu Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan numuneler, tehlikeli atık geri kazanımı, IBC konteyner, plastik bidon ve saç varil yıkama konularında hizmet veren bir geri dönüşüm endüstrisi dengeleme havuzundan alınmıştır. Analizlerde kullanılacak numuneler 5 L'lik asitle yıkanmış polietilen şişelerde ve yağ-gres analizi için cam şişelerde alınmıştır. Dengeleme havuzu bekleme süresi bir gündür. Karakterizasyon çalışması için toplam 10 adet numune alınmıştır. Numune alımları gerçekleştirildikten sonra bir kısmı akredite bir laboratuvara teslim edilmiş bir kısmı 4°C'de buzdolabında standart yöntemlere göre korunarak saklanmış ve mümkün olan en kısa sürede NKÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında analizleri yapılmıştır (APHA, 2005). Numunelerdeki pH ve iletkenlik gibi parametrelerin ölçümleri numune alımı sırasında yapılmıştır. Karakterizasyon için alınan atıksu numuneleri Şekil 3.5'te görülmektedir.

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅), askıda katı maddeler (AKM), yağ-gres parametreleri akredite bir laboratuvarda, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), amonyum azotu (NH₃-N), iletkenlik, TÇM, alkalinite gibi parametreler NKÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında standart metotlara göre analiz edilmişlerdir (APHA, 2005). Toplam azot (TN), toplam organik karbon (TOK), toplam fosfor (TP) ve çeşitli ağır metallerin (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Hg) analizleri Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır. TOK ve TN analizleri TOC-L CPH/CPN marka, SSM 5000 A model TOC cihazı ile yapılmıştır. T-P ve çeşitli ağır metallerin ölçümü Spectro ICP-MS marka, Spectro MS model ICP-MS cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.5 Çalışılan endüstriden alınan atıksu numuneleri

3.3. Fenton Benzeri Proses (Fenton Like) Deneyleri

Fenton benzeri oksidasyon deneylerinde öncelikle optimum şartların sağlandığı dozlar belirlenmeye çalışılmıştır. Optimum dozların belirlenebilmesi için KOİ giderim verimleri ölçülmüştür. Yapılan Fenton benzeri oksidasyon deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler hidrojen peroksit (%35 w/w, Merck), $FeCl_3$ (Merck), kireç $Ca(OH)_2$, H_2SO_4 (Merck) olup, tüm deneyler NKÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında sabit oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Fenton benzeri deneyinde optimizasyon çalışmalarında ilk olarak hidrojen peroksit dozajı 40 g/L (ön çalışmalarla belirlenen doz) olacak şekilde sabit tutulmuştur. Numuneler 600 mL beherlere 200 mL hacimlerde 6 adet doldurularak 0,4 g/L, 0,8 g/L, 1,2 g/L, 1,6 g/L, 2 g/L, 2,4 g/L dozajlarında $FeCl_3$ eklemesi yapılmıştır. Tüm numuneler Jar-test düzeneğinde 10 dakika 120 rpm’de hızlı, 90 dakika 60 rpm’de yavaş karıştırma yapılmıştır. Daha sonra 60 dakika reaksiyonunun tamamlanması için beklenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra $Ca(OH)_2$ eklemesi ile pH 7,5/8 olacak şekilde ayarlanmış ve numuneler 1 saat çökmeye bırakılmıştır. Çökme işlemi tamamlandığında üst fazda KOİ

ölçümleri yapılarak maksimum giderim veriminin olduğu numune tespit edilmiştir. Maksimum giderim veriminin elde edildiği FeCl_3 dozajının tespitinden sonra aynı işlem optimum hidrojen peroksit miktarının belirlenmesi için uygulanmıştır. İlk olarak 6 adet numuneye optimum FeCl_3 dozlarında 20 g/L, 25 g/L, 35 g/L, 40 g/L, 45 g/L ve 50 g/L H_2O_2 eklemesi yapılmıştır. Daha sonra tüm numuneler Jar-test düzeneğinde 10 dakika 120 rpm'de hızlı, 90 dakika 60 rpm'de yavaş karıştırma ve son olarak 60 dakika çökmeye bırakılarak reaksiyonunun tamamlanması için beklenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklemesi ile pH 7,5 -- 8 olarak ayarlanmış ve numuneler 1 saat çökmeye bırakılmıştır. Çökme işlemi tamamlandığında üst fazda KOİ ölçümleri yapılarak maksimum giderim veriminin olduğu numune tespit edilmiştir.



Şekil 3.6. Fenton benzeri prosesi karışım anı

3.4 Koagülasyon-Flokülasyon Deneyleri

Yapılan çalışmada alınan atıksu numunelerine koagülasyon-flokülasyon işlemi uygulanmıştır. Bilindiği üzere, koagülasyon-flokülasyon işleminde kullanılan kimyasalın optimum şartları belirlenir ve bu optimum şartlarda (optimum pH ve optimum dozaj) çalışma sürdürülür. Fakat bu çalışmada pH ayarlamaları koagülasyon sonrası kullanılacak

prosesler olan sülfat radikali bazlı oksidasyon ve foto oksidasyon proseslerinin optimum şartlarına göre yapılmış ve koagülasyon sonrası pH'lar 3'e ayarlanmıştır. Bunun başlıca nedeni, numune alınan arıtma tesisine ait kimyasal arıtmanın veriminin kontrol edilmesi ve kimyasal arıtmadan sonra alternatif arıtma yöntemleri için numune hazırlanmasıdır.

Uygulanan deneylerde KOİ giderim verimi üzerinden sadece optimum doz hesabı yapılmaya çalışılmıştır. Optimum şartların sağlandığı numunelerde sadece KOİ giderim verimi ölçülmüş ve en yüksek verimin alındığı optimum doz belirlendikten sonra alternatif deneyler için numune hazırlanarak uygun koşullar altında korunmuştur.

Koagülasyon deneylerinde kimyasal olarak FeCl₃ (Merck), kireç Ca(OH)₂ (Merck) ve anyonik polielektrolit kullanılmıştır. Kimyasal seçiminde numune alımı yapılan tesiste kullanılan kimyasallar seçilmiştir. Deneyler NKÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında sabit oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, sıcaklık etkisi ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Tek değişken FeCl₃ miktarıdır ve buna bağlı KOİ giderim verimi takibi yapılmıştır. Koagülasyon deneyleri için atıksu arıtma tesisi ve literatürdeki çalışma sonuçları dikkate alınarak optimum FeCl₃ dozaj miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan jar test deneyinde elde edilecek maksimum verime göre diğer deneyler için numune üretileceğinden son pH değeri 3 olacak şekilde ayarlanmıştır. 500 mL beherlere 400 mL lik hacimlerde 6 adet doldurulan atıksu numunelerine 0,48 g/L, 0,56 g/L, 0,6 g/L, 0,64 g/L, 0,72 g/L, 0,8 g/L miktarlarında FeCl₃ eklenmiştir. Daha sonra tüm numuneler Jar-test düzeneğinde 10 dakika 120 rpm'de hızlı, 30 dakika 60 rpm'de yavaş karıştırma ve son olarak 30 dakika çökmeye bırakılarak reaksiyonunun tamamlanması beklenmiştir. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra üst fazda KOİ ölçümleri yapılarak maksimum giderim veriminin olduğu numune tespit edilmiştir. Maksimum giderim veriminin olduğu numune dikkate alınarak diğer deneylerde kullanılmak üzere numune üretilmiştir.



Şekil 3.7 Koagülasyon-flokülasyon prosesi çökeltim sonrası

3.5 Koagülasyon Sonrası Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon Deneyleri

Çalışmalarda, sülfat radikalinin üretilmesi için termal aktivasyon metodu ve kimyasal olarak potasyumpersülfat ($K_2S_2O_8$) kullanılmıştır. Çalışma sıcaklıklarının ayarlanması için kontakt termometreli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır (İKA-C MAGHS7-480 marka). Çalışmada, 3 farklı miktarda persülfat dozunda çalışılmıştır. Persülfat dozları ayarlanırken literatürdeki dozlar dikkate alınarak $KOİ(g)/S_2O_8^{2-}(g)$ oranı 1/1, 1/1.5, 1/2.5 olacak şekilde persülfat eklenmiştir (Amr ve diğ., 2013) pH değişiminin etkisi ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Sadece reaksiyon bittiğinde çok düşük olan pH NaOH ile nötr civarına getirilmiştir.

Yapılan çalışmada koagülasyon deneylerinden elde edilen numuneler kullanılmıştır. Temas süresinin etkisinin belirlenmesi için 200 mL numune beher içinde kontakt termometreli manyetik karıştırıcıda sıcaklığı $70^{\circ}C$ 'ye getirildikten sonra 3 set olarak çalışılmıştır. Setlerde sırasıyla numunelere, $KOİ/ S_2O_8^{2-}$ oranı sırasıyla 1, 0.66 ve 0.4 (sırasıyla 1/1, 1/1.5, 1/2.5) olacak şekilde $K_2S_2O_8^{2-}$ eklenmiştir. Her set için temas süreleri toplamda 5 saat olarak alınmıştır. Çalışmada 1, 2, 3, 4 ve 5 sa sonrasında gereken miktarlarda numune alınarak hemen buzlu su içerisine konularak reaksiyonun durması

sağlanmıştır. Numuneler alınırken beher üzerinde su seviyesi ölçülerek buharlaşma kaybı saf su ilavesi ile engellenmiştir.

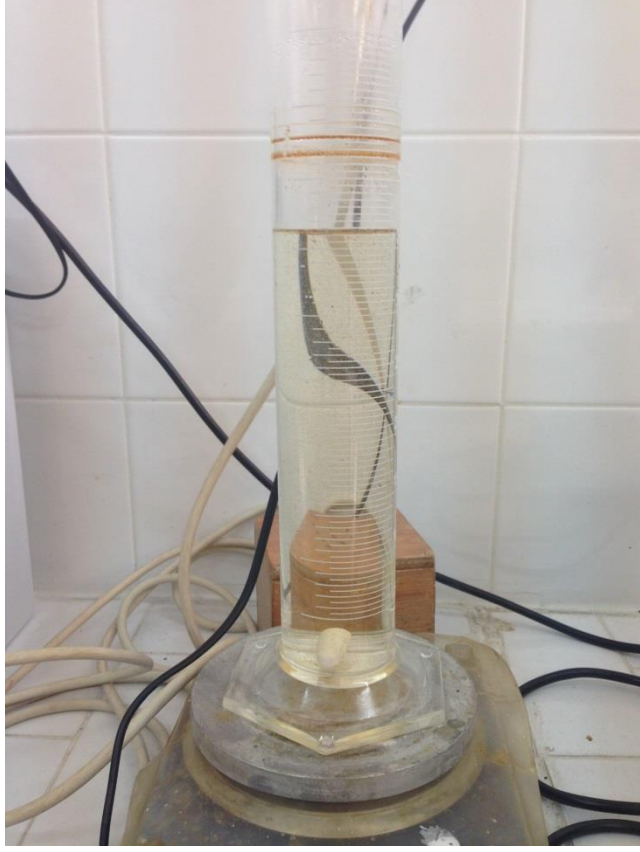


Şekil 3.8 Sülfat radikali çalışması karıştırma anı

3.6 Koagülasyon Sonrası Foto Oksidasyon DeneYleri

Çalışmalarda, OH radikalinin üretilmesi için UV/H₂O₂ metodu kullanılmıştır. Çalışmada foto oksidasyonun sağlanması için UV lambası ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çalışmada, 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L miktarlarında hidrojen peroksit eklenmiş pH değişiminin etkisi ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Reaksiyon bittiğinde düşük olan pH NaOH ile nötr civarına getirilmiştir.

Yapılan çalışmada koagülasyon deneylerinden elde edilen numuneler kullanılmıştır. Temas süresinin ve hidrojen peroksit dozajının etkisinin belirlenmesi için 400 mL lik numune büret içinde manyetik karıştırıcıda 3 set olarak çalışılmıştır. Setlerde sırasıyla numunelere, 5 g/L, 10 g/L ve 15 g/L olacak şekilde H₂O₂ eklenmiştir. Her set için temas süreleri toplamda 5 saat olarak alınmıştır. Çalışmada 1, 2, 3, 4 ve 5 sonrasında gereken miktarlarda numune alınarak KOİ üzerinden giderim verimleri ölçülmüştür.



Şekil 3.9 Foto oksidasyon çalışması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Geri Dönüşüm Sanayi Atıksuları Karakterizasyonu

Atıksu arıtma tesisine gelen atıksular, alınan atıklara ve atıkların alındığı tesislere göre değişiklik göstermektedir. Yapılan bu çalışmada atıksu karakterizasyonunun belirlenmesi için farklı zamanlarda dengeleme havuzundan 10 adet atıksu giriş numunesi alınmıştır. Tesislerden alınan numunelerde pH, KOİ, BOİ, AKM, Yağ-Gres, İletkenlik, NH₄ - N, TOK, TN, TP ve çeşitli ağır metaller ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.1 de verilmiştir. Numune alımlarına eş zamanlı olarak tesisin atık alımı yaptığı sektörler kayıt altına alınmıştır. Böylece sektörlerle bağlı kirletici değişiminin saptanması planlanmıştır. Atık alınan sektörler Çizelge 4.2 Sektörel Bazlı Atık Alımı tablosunda yer almaktadır. Çizelge oluşturulurken sektörel bazda günlük atık alım kayıtları dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.1. Atıksu karakterizasyonu

Parametre	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune	6. Numune	7. Numune	8. Numune	9. Numune	10. Numune
pH	6,8	5,7	4,5	6,9	4,16	6,63	2,5	9,3	6,2	5,2
KOİ (mg/L)	15470	4584,3	24192	5326,7	4976,6	7601	10272	10708,6	13350,2	18125,4
BOİ (mg/L)	5381,6	1833,6	9538,5	2207,7	927,5	2541,1	3281,8	4128,6	5324,8	6957,8
BOİ5/KOİ	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3
AKM (mg/L)	552	1480	1540	1530	550	212	690	370	326	428
Yağ-Gres (mg/L)	147	130	129	500	110	33	498	189	207	380
İletkenlik (µS/cm)	808	1200	1402	1054	959	1367	1345	1687	3050	792
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	383	260	Yok	310	Yok	164	Yok	660	268	180
NH ₄ -N (mg/L)	92,5	7,1	3,1	3,5	9,3	20,6	15,2	100,5	10,45	11,7
TOK (mg/L)	5002	4100,2	3895,1	3658,4	4097,2	2568	3548,1	3347	4078	5438
TN(mg/L)	234,6	150,5	165,1	152,7	162,1	31,57	125,6	173,7	123,2	197,1
Cr (µg/L)	48,72	42,56	56,32	98,56	42,69	55,67	52,36	84,50	48,84	59,03
Cu(µg/L)	149,90	138,5	140,69	145,23	139,14	13,67	25,68	58,39	52,62	468,98
Fe(mg/L)	3,15	5,12	4,25	3,98	2,89	1,53	5,47	3,61	8,42	5,24
T-P(mg/L)	21,79	52,14	25,65	32,14	60,21	0,94	2,36	120,47	48,02	63,70
Ni(µg/L)	11,82	10,23	9,85	8,62	4,1	0,01	3,25	2,56	18,11	15,66
Pb(µg/L)	24,202	20,36	3,58	21,91	15,45	2,226	15,6	11,26	24,414	37,892
Zn(mg/L)	1,55	5,21	3,14	1,4	2,68	1,40	3,85	3,25	1,97	16,73
Hg(µg/L)	180,87	132,12	150,23	185,41	126,47	225,19	95,12	0,00	173,61	214,81

Çizelge 4.2. Atık alımı yapılan sektörler

Numune	Sektörler									
	Tekstil	Tekstil	Temizlik Kim.	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil
1	Tekstil	Tekstil	Temizlik Kim.	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil
2	Tekstil	Kimya	Kimya	Tekstil	Tekstil					
3	Tekstil	Makine	Tekstil	Tekstil	Tekstil					
4	Tekstil Kim.	Kimya	Kozmetik	Matbaa	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Deri	
5	Deri	Tekstil Kim.	İlaç	Kimya						
6	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Gıda	İlaç	Tekstil				
7	Tekstil	Tekstil	Deri	İlaç	Tekstil	Tekstil Kim.	Alüminyum	Tekstil	Tekstil	Tekstil
8	Kozmetik	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil Kim.				
9	Tekstil	Tekstil	Deri	Tekstil	Deri	Deri	Tekstil	Kimya		
10	Tekstil	Tekstil	Tekstil	Tekstil Kim.	Tekstil					

Çizelge 4.3. Numune sonuçlarına ait istatistikler

Parametre	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
pH	2,5	9,3	5,8	1,8
KOİ mg/L	4584,3	24192	11460,7	6082,6
BOİ mg/L	927,5	9538,5	4212,3	2502,9
BOİ/KOİ	0,2	0,4	0,4	0,1
AKM mg/L	212,0	1540,0	767,8	506,2
Yağ-Gres mg/L	33,0	500,0	232,3	158,0
İletkenlik (µS/cm)	792,0	3050,0	1366,4	622,3
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	164,0	660,0	317,9	155,8
NH ₄ -N mg/L	3,1	100,5	27,4	34,9
TOK (mg/L)	2568,0	5438,0	3973,2	809,6
TN(mg/L)	31,6	234,6	151,6	53,4
Cr (µg/L)	42,6	98,6	58,9	18,3
Cu(µg/L)	13,7	469,0	133,3	129,6
Fe(mg/L)	1,5	8,4	4,4	1,9
P(mg/L)	0,9	120,5	42,7	35,2
Ni(µg/L)	0,0	18,1	8,4	5,9
Pb(µg/L)	2,2	37,9	17,7	10,6
Zn(mg/L)	1,4	16,7	4,1	4,6
Hg(µg/L)	0,0	225,2	148,4	65,8

Yapılan analizler incelendiğinde bu sektörde oluşan atıksularda kirletici konsantrasyonlarının oldukça yüksek ve çok değişken yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Bunun başlıca nedeninin yıkanan IBC, varil ve plastik bidonlar içerisinde taşınan kalıntı maddelerden ve yıkama sırasında kullanılan temizlik maddelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü tesiste herhangi bir sıyırma işlemi uygulanarak ön temizleme işlemi yapılmamaktadır.

Çalışmadaki analizlere ait; ortalamaları, standart sapmaları, minimum ve maksimum değerleri Çizelge 4.3' te yer almaktadır. Buna göre tesise ait minimum giriş KOİ değerinin 4584 mg/L maksimum KOİ değerinin 24192 mg/L olduğu, minimum giriş BOİ₅ değeri nin 927 mg/L maksimum BOİ₅ değerinin 9538 mg/L olduğu, ortalama KOİ değerinin 11460 mg/L, ortalama BOİ₅ değerinin 4212 mg/L olduğu görülmektedir. Çalışılan endüstri hakkında literatür incelendiğinde bu tip endüstrilerden oluşan atıksuların KOİ değerlerinin 1300-100000 mg/L arasında değiştiği, BOİ₅ değerlerinin 420 – 17000 mg/L arasında değiştiği rapor edilmiştir (Güneş 2015). Bu çalışmada bulunan değerlerin literatürde verilen değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Ortalama BOİ₅/KOİ oranı 0,4 olduğu yapılan tüm analizlerde de bu oranın fazla değişkenlik göstermediği anlaşılmaktadır. Bunun nedeni olarak Çizelge 4.3 incelendiğinde atık alımı yapılan firmaların belirli bir düzene sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Numunelerde iletkenlik ortalama değeri Çizelge 4.3 e göre 1366,4 (µS/cm) dir. En yüksek iletkenlik değerinin olduğu numune Çizelge 4.1 e göre 3050 (µS/cm) ile 9 numaralı numunedir. Bu numune için Çizelge 4.2 incelendiğinde konsantrasyon yüksekliğinin atık alımının tuz kullanımının fazla olduğu deri endüstrisi ağırlıklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.3'e göre ortalama NH₄-N değerinin 27,4 mg/L olduğu görülmektedir. En yüksek NH₄-N değerleri ise Çizelge 4.1'e göre sırasıyla 92,5 mg/L ve 100,5 mg/L ise 1 ve 8 numaraları numunelere aittir. Çizelge 4.2 incelendiğinde 1 ve 8 için atık alımlarının tekstil sektörü ağırlıklı olduğu anlaşılmaktadır. Bunun tekstil sektöründen gelen atık plastik bidonlarının üre bazlı boya bileşeni olan PAT'ın hazırlanmasından kaynaklı atıklar olduğu düşünülmektedir. PAT tekstil sektöründe boyaların hazırlanmasında kullanılan temel bir bileşendir.

Çizelge 4.4. SKKY Tablo 19 karışık endüstriyel atık suların alıcı ortama deşarj standartları küçük ve büyük organize sanayi bölgeleri ve sektör belirlemesi yapılamayan diğer sanayiler)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (Koi)	(mg/L)	400	300
Askıda Katı Madde (Akm)	(mg/L)	200	100
Yağ Ve Gres	(mg/L)	20	10
Toplam Fosfor	(mg/L)	2	1
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Krom (Cr ⁶⁺)	(mg/L)	0.5	0.5
Kurşun (Pb)	(mg/L)	2	1
Toplam Siyanür (Cn ⁻)	(mg/L)	1	0.5
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	0.1	-
Demir (Fe)	(mg/L)	10	-
Florür (F ⁻)	(mg/L)	15	-
Bakır (Cu)	(mg/L)	3	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	5	-
Civa (Hg)	(mg/L)	-	0.05
Sülfat (So ₄)	(mg/L)	1500	1500
Toplam Kjeldahl-Azotu	(mg/L)	20	15
Balık Biyodenyeyi (Zsf)	-	10	10
pH	-	6-9	6-9

Mevcut arıtma tesisinin verimliliğinin ve deşarj standartlarının sağlanıp sağlanmadığının kontrol edilebilmesi için giriş atıksuyundan, kimyasal çıkışı ve biyolojik arıtma tesisi çıkışından 4 adet numune alınmıştır. Alınan numunelere ait veriler Çizelge 4.5' te yer almaktadır. Çizelge 4.5 incelendiğinde en düşük giriş KOİ değerinin 5326 mg/L olduğu, görülmektedir. Kimyasal arıtmanın % 24 verimle çalıştığı biyolojik arıtmanın ise % 67 ile çalıştığı görülmektedir. Diğer bir taraftan BOİ, AKM ve yağ-gres incelendiğinde de 200 mg/L sınır değeri olan ve 20 mg/L sınır değeri olan sırasıyla AKM ve yağ-gres deşarj standartlarının da sağlanamadığı görülmektedir. AKM gideriminde elde edilmiş olan en yüksek verim % 70 ile ikinci numunede gözlemlenmiştir. Yağ-gres gideriminde tesis sadece 3. numunede çıkış standartlarını sağlayabilmiştir. Bu sonuçlara göre bu giriş atıksularının arıtımı sonrasında tesise ait sektör tablosu olan SKKY Tablo 19 deşarj standartlarını sağlamağı görülmektedir.

Çizelge 4.5 Mevcut arıtma tesisi giriş çıkış sonuçları

		1	2	3	4
GİRİŞ	KOİ (mg/L)	15470.0	5326.7	10272.0	18125.4
	BOİ (mg/L)	5381.6	2207.7	3281.8	6957.8
	AKM (mg/L)	552	1530	690	428
	Yağ-Gres (mg/L)	147	500	498	380
KİMYASAL SONRASI	KOİ (mg/L)	10829	4048.3	8217.6	11419
	BOİ (mg/L)	-----	-----	-----	-----
	AKM (mg/L)	-----	-----	-----	-----
	Yağ-Gres (mg/L)	-----	-----	-----	-----
ÇIKIŞ	KOİ (mg/L)	6930.6	1316.7	4684.0	6394.6
	BOİ (mg/L)	2147	487.5	1117.2	2147.3
	AKM (mg/L)	473	470.3	634.8	116.5
	Yağ-Gres (mg/L)	22	28	14	32

Çizelge 4.5’ te yer alan sonuçlara göre maksimum kimyasal arıtma giderim veriminin % 37 olduğu biyolojik arıtım gideriminin % 43 olduğu görülmektedir. Bu verimler dikkate alınarak çizelge incelendiğinde KOİ, BOİ, yağ-gres ve AKM çıkış standartlarının sağlanmadığı görülmektedir.

Deşarj standartlarının sağlanamamasının nedeni olarak gelen atıksu karakterinin oldukça değişken olması ve arıtmanın verimli bir şekilde işletilememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan gözlemlerde arıtmanın verimli işletilememesinin nedeninin tesiste kimyasal dozaj hesabı için jar test yapılmaması düzenli olarak sabit kimyasal dozajı yapılması, geri dönüşüm ve yıkama sularının birbirinden ayrılmadan arıtmaya çalışılması, kullanılan aktif çamur prosesindeki mikroorganizmaların çok karmaşık ve toksik özellikteki atıksulardan zehirlendiğinden (inhibisyon etkisi) kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle yapılan bu çalışmada mevcut arıtma tesisi için alternatif proseslerin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

4.3. Uygulanan Arıtma Prosesleri

Yapılan çalışmada mevcut atıksu arıtma tesisinin verimliliğinin artırılması amaçlanmış mevcut arıtmadaki uygulama koşulları düşünülerek planlanmış ve alternatif metotlar uygulanmıştır. Bu çalışmada uygulanan arıtma prosesleri, Fenton-benzeri oksidasyon prosesi, koagülasyon, koagülasyon sonrası foto oksidasyon ve koagülasyon

sonrası sülfat radikalleri ile oksidasyondur. Arıtma denemelerinde kullanılan atıksuyun karakterizasyonu Çizelge 4.6’da verilmiştir. Arıtma denemelerine ait bulgular aşağıdaki bölümlerde yer almaktadır.

Çizelge 4.6 Çalışılan suyun karakterizasyon

Parametre	Numune
pH	7.5
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	680
Alkalinite ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	189
KOİ (mg/L)	11853
Çözünmüş KOİ (mg/L)	7450
BOİ ₅ (mg/L)	4978
BOİ ₅ /KOİ	0.42
NH ₃ -N (mg/L)	20
AKM	910
TN (mg/L)	48.4
TOK (mg/L)	2489
TP (mg/L)	22.8
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	43.2
Cu ($\mu\text{g}/\text{L}$)	120
Fe ($\mu\text{g}/\text{L}$)	5680
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	41.9
Pb($\mu\text{g}/\text{L}$)	14.1
Zn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	3210
Hg ($\mu\text{g}/\text{L}$)	188.1

4.3.1. Fenton benzeri (Fenton Like) oksidasyon prosesi

İncelenen sanayi tesisine ait atıksu arıtma tesisinde bulunan arıtma sistemine alternatif olarak fenton benzeri oksidasyon prosesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu prosesin seçim nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Fenton prosesinin mevcut arıtma tesisine entegre edilebilmesi
- Tesiste kimyasal arıtma aşamasında kullanılan kimyasalların kullanılabilmesi
- Mevcut kimyasal arıtmaya göre giderim veriminin daha fazla olmasıdır.

Fenton-benzeri oksidasyon prosesi denenirken, mevcut arıtma tesisine kolay entegre edilebilmesi amacıyla pH etkisi araştırılmamıştır. Çalışmada H₂O₂ ile FeCl₃’ün optimum dozları belirlenmeye çalışılmış, giderim veriminin dengeye ulaştığı veya en yüksek olduğu noktadaki dozlar optimum dozlar olarak seçilmiştir. H₂O₂’nin etkisini belirlemek için yapılan deneme sonuçları Çizelge 4.7’de ve Şekil 4.2’de, FeCl₃’ün etkisi Çizelge 4.8’de ve Şekil 4.3’de verilmiştir.

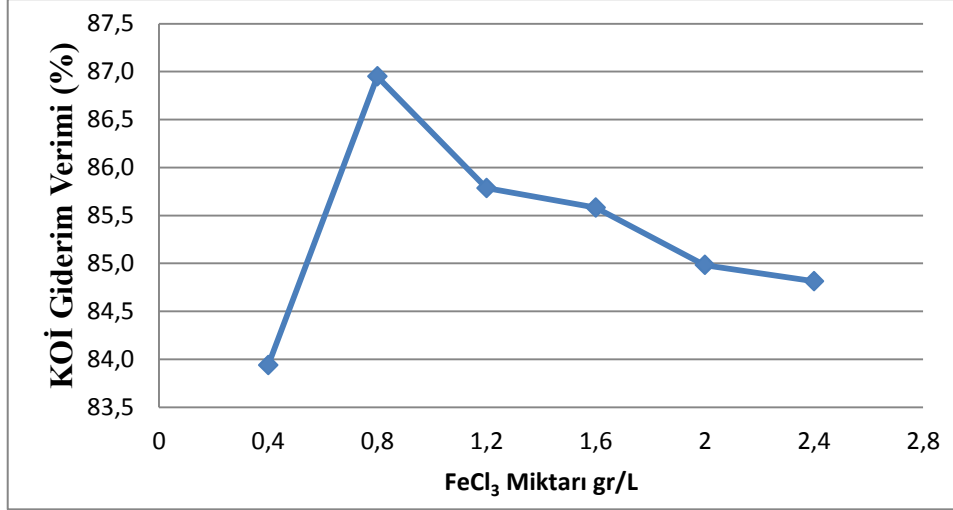
İlk olarak H₂O₂ optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve optimum doz olarak 40 gr/L H₂O₂ belirlenmiştir. Optimum H₂O₂ dozajından sonra FeCl₃ optimizasyonu yapılarak 0,8 g/L olarak belirlenmiştir.

4.3.1.1 Fenton benzeri oksidasyonda FeCl₃ miktarının etkisi

Yapılan çalışmada FeCl₃ iyonlarının KOİ giderim verimine etkisi Çizelge 4.7 ve Şekil 4.2'de görülmektedir. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi FeCl₃ konsantrasyonunun 0.8 g/L değerinde maksimum KOİ giderim verimine % 86.9 ile ulaştığı ve sonrasında yüksek değerlerdeki dozajın KOİ giderim verimlerinde önemli bir artış sağlamadığı hatta verimde azalma tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak Fe⁺³ iyonlarının, H₂O₂ üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahip olduğu ve Fe⁺³ iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızının artacağı ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızının oldukça az olduğu düşünülmektedir (Güneş 2015). Fe⁺³ iyonlarının yüksek miktarlarda kullanımı OH• radikallerinin süpürülmesine neden olmakta ve bu durum da giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır (Tekin ve diğ., 2006). Ayrıca, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarının artacağı da belirtilmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008). Demirin fazla miktarda ilavesi durumlarında çamur renginde kırmızılık oluşturmuş ve çamur hacminin arttığı yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.7. Fenton-benzeri oksidasyonda FeCl₃ miktarının KOİ giderimine etkisi

FeCl ₃ Değişimi g/L	KOİ (mg/l)	Giderim Verimi
0	11853	0
0.4	1904	83.9
0.8	1547	86.9
1.2	1685	85.7
1.6	1709	85.5
2	1780	84.9
2.4	1800	84.8



Şekil 4.2. Fenton-benzeri oksidasyonda FeCl₃ miktarının KOİ giderimine etkisi

Gerçekleştirilen Fenton-benzeri oksidasyon çalışmasında KOİ giderim verimlerinin en yüksek olduğu FeCl₃ miktarı 0,8 g/L, optimum H₂O₂ değeri olarak da 40 g/L tespit edilmiş ve % 86,9 verim elde edilmiştir.

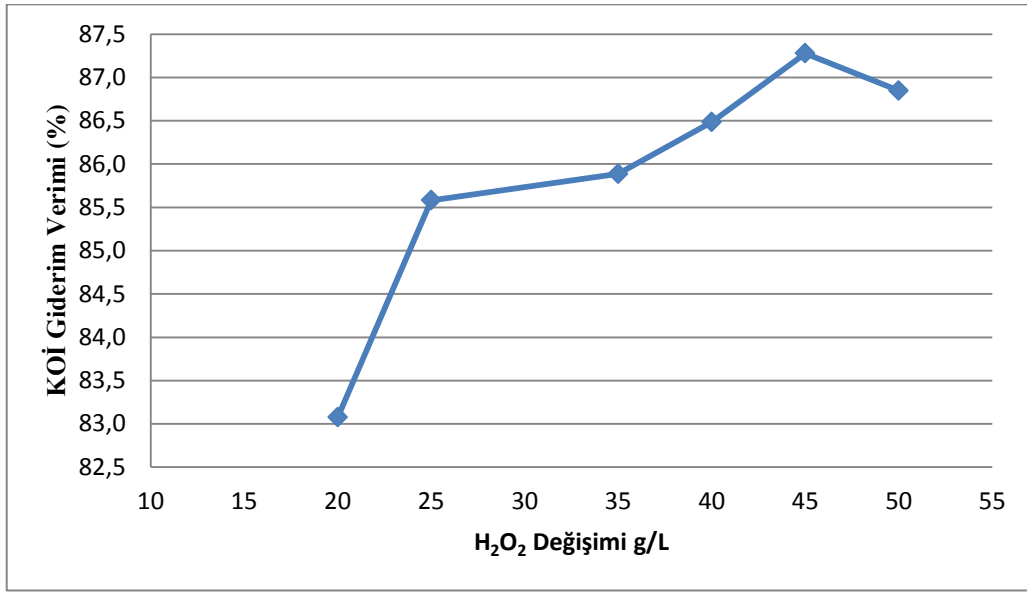
4.3.1.2. Fenton benzeri oksidasyonda H₂O₂ miktarının etkisi

H₂O₂ miktarının etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada Çizelge 4.8 ve Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi eklenen H₂O₂ artışı ile KOİ giderim verimleri artmakta, fakat belli bir değerden sonra azalmaktadır. Fenton benzeri prosesi sırasında oksidant miktarını belirleyen en önemli faktörlerden biri eklenen H₂O₂ konsantrasyonudur. H₂O₂ artışına bağlı olarak OH[•] radikali oluşumu ve buna bağlı olarak KOİ giderim verimi artmaktadır. Fakat Şekil 4.3 de de görüldüğü gibi H₂O₂'nin belli bir değer üzerinde olduğu durumlarda ise giderim verimleri azalmaktadır.

Çizelge 4.8 incelendiğinde H₂O₂ dozajına bağlı olarak giderim verimi 45 g/L'ye kadar artmakta ve üzerinde olduğu durumda KOİ giderim verimi azalmaya başlamaktadır. Fenton oksidasyonunda H₂O₂ miktarının artması ile genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır. Belli bir miktardan sonra H₂O₂ hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Fazla H₂O₂ konsantrasyonu KOİ'nin artmasına da neden olacağı literatürde de belirtilmektedir (Nurten Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

Çizelge 4.8. Fenton-benzeri oksidasyonda H₂O₂ miktarının KOİ giderimine etkisi

H ₂ O ₂ g/L	KOİ (mg/l)	Giderim Verimi
0	11853	0
20	2006	83,1
25	1709	85,6
35	1673	85,9
40	1602	86,5
45	1508	87,3
50	1559	86,8



Şekil 4.3. Fenton Benzeri Oksidasyonda H₂O₂ Miktarının KOİ Giderimine Etkisi

4.3.2. Koagülasyon işlemi

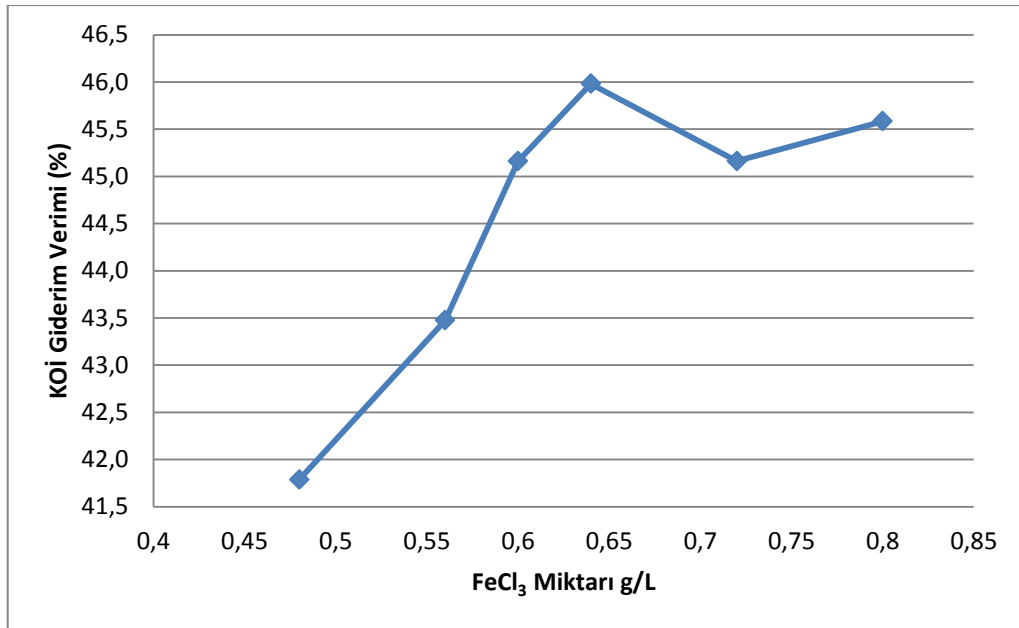
Çalışılan tesise ait atıksu arıtma tesisinde bulunan kimyasal arıtma sonrası alternatif arıtma seçeneklerinin araştırılması için kimyasal arıtma prosesi optimizasyonu yapılmaya çalışılmıştır. Çalışmada optimum FeCl₃ dozajının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Alınan ham atıksu numunelerine değişik miktarlarda FeCl₃ ilave edilerek KOİ giderim verimleri araştırılmıştır. Giderim verimleri Çizelge 4.9 ve Şekil 4.4 de gösterilmiştir. Optimum koagülant dozunu belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda maksimum organik madde giderimini sağlayan FeCl₃ dozunun 0,64 g/L olduğu görülmektedir (Çizelge 4.9). Bu dozajda KOİ giderim verimi % 45,9 olarak tespit edilmiştir.

$FeCl_3$ miktarının artması ile genellikle kirleticilerin koagülasyon hızı artmaktadır. Fakat oluşan çamur miktarında artış gözlemlenmektedir(Alkan ve arkadaşları 2006). Bundan dolayı, koagülasyon çalışmalarında optimum şartlar belirlenirken çamur oluşumu da mutlaka dikkate alınmalıdır.

Çizelge 4.9 Koagülasyon işleminde $FeCl_3$ miktarının KOİ giderimine etkisi

$FeCl_3$ Değişimi (g/L)	KOİ (mg/l)	Giderim Verimi
0	11853	0
0.48	6900	41.7
0.56	6700	43.4
0.6	6500	45.1
0.64	6403	45.9
0.72	6500	45.1
0.8	6450	45.5



Şekil 4.4. Koagülasyon İşleminde $FeCl_3$ Miktarının KOİ Giderimine Etkisi

4.3.3. Koagülasyon sonrası Foto-Oksidasyon prosesi

Sanayi tesisine ait atıksu arıtma tesisinde bulunan kimyasal arıtma sonrası alternatif arıtma seçeneklerinin araştırılması için kimyasal arıtma prosesi optimizasyonu yapılmış ve yapılan çalışmada $FeCl_3$ dozajı belirlenerek koagülasyon prosesi tamamlanmıştır.

Koagülasyon çalışmasından elde edilen numunelere farklı dozlarda H₂O₂ ilave edilmiş ve UV ye maruz bırakılarak temas süresi ve H₂O₂ dozunun etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Maksimum giderim verimini belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular Çizelge 4.10, 4.11., 4.12. ve Şekil 4.5 de yer almaktadır. Söz konusu şekiller ve çizelgelerden de görüldüğü gibi çalışma sırasıyla 5 g/L, 10 g/L ve 15 g/L H₂O₂ dozajları için 5 saatlik temas süresinde gerçekleştirilmiş ve süreye bağlı giderimlerin hesaplanabilmesi için 1 saatlik zaman aralıklarında numuneler alınmıştır.

Elde edilen bulgular incelendiğinde UV maruziyet süresine ve OH[•] radikali oluşumuna bağlı olarak giderim veriminin arttığı görülmektedir. Çizelge 4.11 incelendiğinde 1 sa temas süresi sonrasında % 27,7 olan verimin 5 sa temas süresi sonrasında % 68' e çıkmaktadır. Verim artışına etki eden diğer bir faktör ise H₂O₂ miktarıdır. Şekil 4.5 de 5 g/L, 10 g/L ve 15 g/L H₂O₂ için zamana bağlı değişimler gösterilmiştir. Buna göre, zamanla dozaja bağlı giderim veriminin arttığı fakat oluşan OH radikallerinin tükenmesiyle verimin sabitlendiği görülmektedir. 5g/L H₂O₂ dozajında verim 4. sa sonra sabitlenirken 15 g/L de 4. sa sonra da artmaya devam etmektedir.

Çizelge 4.10. 5 g/L H₂O₂ konsantrasyonlarında zamanın KOİ giderimine etkisi

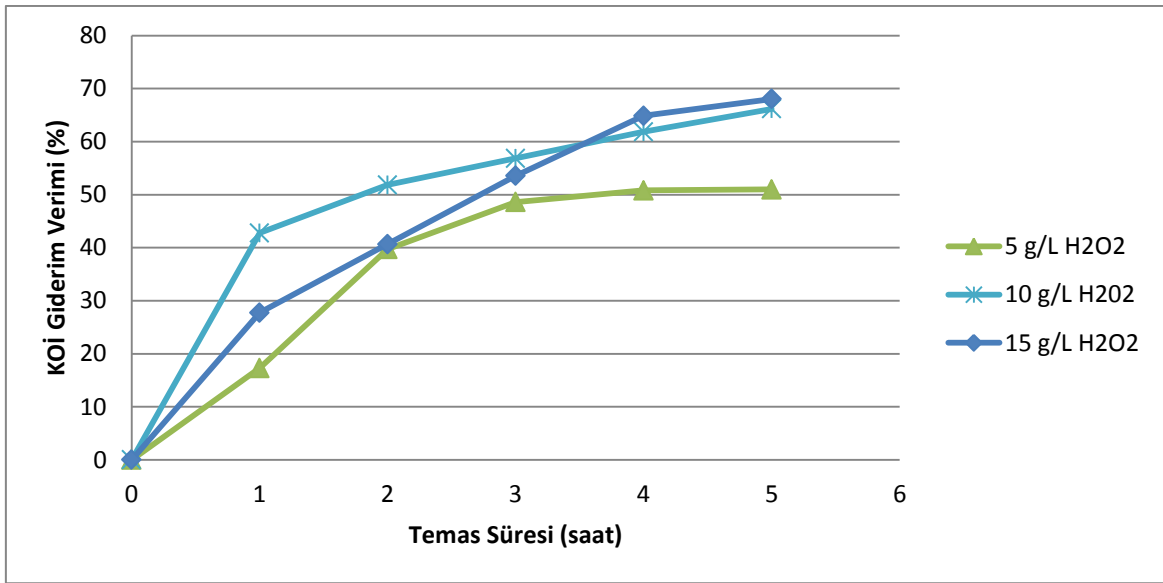
Zaman (saat)	KOİ (mg/l)	Giderim Verimi
0	6500	0
1	5376	17,3
2	3917	39,7
3	3341	48,6
4	3197	50,8
5	3187	51,0

Çizelge 4.11 10 g/L H₂O₂ konsantrasyonlarında zamanın KOİ giderimine etkisi

Zaman (saat)	KOİ (mg/l)	Giderim Verimi
0	6500	0
1	3719	42,8
2	3132	51,8
3	2806	56,8
4	2479	61,9
5	2200	66,2

Çizelge 4.12 Etkisi 15 g/L H₂O₂ konsantrasyonlarında zamanın KOİ giderimine

Zaman (saat)	KOİ (mg/l)	Giderim Verimi
0	6500	0
1	4697	27,7
2	3858	40,6
3	3020	53,5
4	2283	64,8
5	2078	68



Şekil 4.5. Temas süresi ve dozaja bağlı giderim verimi değerleri

Yapılan bu çalışmada özetle gözlemlenen sonuçlara göre giderim veriminin UV temas süresine ve H₂O₂ dozajına bağlı olarak arttığı fakat belli bir zamandan sonra giderimin sabitlendiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin OH• radikalının oluşumunun tamamlanmasına bağlı olduğu düşünülmektedir (Çokay ve Şengül 2006; Yonar 2011).

4.3.4. Koagülasyon sonrası Sülfat Radikali ile oksidasyon

Koagülasyon sonrası sülfat radikali (SO₄^{•-}) ile oksidasyon amacıyla potasyumperoksidisülfat (K₂S₂O₈) kimyasalı kullanılmış ve termal aktivasyon yöntemi ile sülfat radikali üretilmiştir. Yapılan bu çalışma 3 set olarak 5 saatlik temas sürelerinde sabit sıcaklık 70 C⁰, de sırasıyla KOİ/ S₂O₈²⁻ (g/g) oranı 1/1, 1/1.5 ve 1/2.5 olacak şekilde koagülasyon sonrası pH' ta yapılmıştır. Reaksiyon bittiğinde çok düşük olan pH NaOH ile

nötr civarına getirilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde Deng ve Ezyske'nin (2011) yaptıkları bir çalışmada pH:3'te yüksek KOİ giderim verimleri elde edilirken, Amr ve diğ., (2013)'nin yaptıkları başka bir çalışmada yüksek pH'larda da yüksek KOİ giderim verimleri elde edildiği rapor edilmiştir.

Zamana bağlı $S_2O_8^{2-}$ dozajları ile yapılan çalışma sonuçları Çizelge 4.13, Çizelge 4.14, Çizelge 4.15 ve Şekil 4.6 da yer almaktadır. Söz konusu çizelgeler incelendiğinde zamana bağlı olarak $S_2O_8^{2-}$ artışı ile $SO_4^{\bullet-}$ radikali artığından dolayı KOİ giderim verimlerinin artmakta olduğu gözlemlenmiştir. Giderme verimi ilk alınan numunede % 40 iken son numunede %75 e kadar yükselmiştir.

Şekil 4.6. incelendiğinde maksimum giderim verimi KOİ/ $S_2O_8^{2-}$ oranının 1/2.5 olduğu dozda %80,7 elde edilmiş KOİ 6500 mg/L' den 1257 mg/L' ye düşmüştür. Ayrıca Şekil 4.6 incelendiğinde konsantrasyona bağlı giderim veriminin çok efektif olmadığı 5 sa temas süresi sonrasında elde edilen KOİ giderim verimlerinden anlaşılmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, alınan son numunelere ait giderim verimleri sırasıyla % 75, % 78 ve % 81 dir. Bu nedenle, giderim verimini etkileyen en önemli değişkenin temas süresi olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.13. KOİ/ $S_2O_8^{2-}$ 1/1 oranında temas süresinin KOİ giderimine etkisi

Zaman (saat)	KOİ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
0	6500	0
1	3855	40,7
2	3627	44,2
3	2488	61,7
4	2210	66,0
5	1604	75,3

Çizelge 4.14. KOİ/ $S_2O_8^{2-}$ 1/1.5 oranında temas süresinin KOİ giderimine etkisi

Zaman (saat)	KOİ (mg/l)	Giderim Verimi
0	6500	0
1	4049	37,7
2	3323	48,9
3	2535	61,0
4	2033	68,7
5	1429	78,0

Çizelge 4.15. KOİ/ S₂O₈²⁻ 1/2.5 oranında temas süresinin KOİ Giderimine Etkisi

Zaman (saat)	KOİ (mg/l)	Giderim Verimi
0	6500	0
1	2937	54,8
2	1734	73,3
3	1691	74,0
4	1374	78,9
5	1257	80,7



Şekil 4.6. Temas süresinin KOİ giderimine etkisi

Sülfat radikali deneme sonuçlarına göre en yüksek KOİ giderim veriminin 80.7 olduğu şartlar 70 C⁰ KOİ(g)/S₂O₈²⁻(g) oranı 1/2.5 ve temas süresi 5 sa'tir. Denemeler koagülasyon sonrası pH' ta yapılmıştır. Sadece reaksiyon bittiğinde çok düşük olan pH NaOH ile nötr civarına getirilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde çeşitli optimum şartlar göze çarpmaktadır. Amr ve ark.'nin (2013) yaptıkları çalışmada sızıntı suyunda ozonlama ile birlikte çalışıldığında KOİ/S₂O₈²⁻ oranı 1 g/7 g optimum oran olarak bulunmuştur. 210 dakika ve pH:10'da çalışılmış ve KOİ giderim verimi % 72 olarak bulunmuştur.

4.4 Mevcut Arıtma Sistemi ve Kullanılan Arıtma Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Yapılan çalışmada incelenen atıksu arıtma tesisi fiziksel, kimyasal ve biyolojik (aktif çamur) arıtmadan oluşmaktadır. Gelen atıksu kaba ızgaradan geçerek dengeleme havuzuna gitmekte daha sonra kimyasal arıtmaya aktarılmaktadır. Kimyasal arıtma sonrasında ikincil bir dengeleme havuzu bulunmaktadır. Bu dengeleme havuzundan da aktif çamur sistemine sahip biyolojik arıtmaya aktarılmaktadır. Biyolojik arıtma sürecinin tamamlanmasından sonra son çökeltim uygulanmakta ve deşarj edilmektedir.

Mevcut arıtmanın SKKY deşarj standartlarını sağlayamadığı yapılan çalışmalar sırasında incelenen raporlardan ve alınan numunelerden anlaşılmıştır. Bu kapsamda verimliliği arttırması ve standartları sağlaması için arıtmada uygulanmak üzere laboratuvarında fenton-benzeri prosesi, koagülasyon flokülasyon sonrası sülfat radikali oksidasyonu ve foto oksidasyon prosesleri denenmiştir.

Mevcut atıksu arıtma tesisi verileri ve uygulanan yöntemlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.16' da verilmiştir. Çizelge 4.16 incelendiğinde KOİ'nin Fenton benzeri oksidasyon prosesi ile 1559 mg/L'ye, koagülasyon sonrası foto oksidasyon prosesi ile 2078 mg/L'ye ve koagülasyon sonrası sülfat radikalleri ile oksidasyon ile 1257mg/L'ye düştüğü görülmektedir.

Tesiste gerçekleştirilen kimyasal arıtmanın verimsiz işletildiği Çizelge 4.16'da yer alan veriler karşılaştırıldığında görülmektedir. Mevcut arıtmada koagülasyon işlemi ile KOİ giderim verimi % 28 iken yapılan çalışmada KOİ giderim veriminin % 45 olduğu görülmektedir. Koagülasyon sonrası gerçekleştirilen prosesler karşılaştırıldığında, tesiste koagülasyon sonrası biyolojik arıtma ile KOİ giderimi % 63'lerde kalarak KOİ 3156 mg/L'ye düşmüştür. Yapılan çalışmada ise koagülasyon sonrası foto oksidasyon ile KOİ giderim verimi % 68'lerde olup KOİ 2078 mg/L'ye, koagülasyon sonrası sülfat radikali ile oksidasyonda ise KOİ giderim verimi % 81 olup KOİ 1257 mg/L'ye kadar düşmüştür. Tek başına fenton benzeri oksidasyon prosesi ile KOİ 11853 mg/L'den 1559 mg/L'ye düşmüştür.

Çizelge 4.16 Mevcut ve uygulanan arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması

	KOİ mg/L		KOİ mg/L		KOİ mg/L
Giriş	11853	Giriş	11853	Giriş	11853
Tesis Kimyasal	8534	Koagülasyon	6500	Fenton Benzeri Oksidasyon	1559
Tesis Biyolojik	3156	Koag./Foto oksidasyon	2078		
		Koag/Sülfat radikali oks.	1257		

Çizelge 4.17’de çalışmada kullanılan yöntemlerin en iyi verim alınan dozlarında KOİ, BOİ₅, TN, TOK, TP ve çeşitli ağır metallerin (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn ve Hg) giderimleri karşılaştırılmıştır. Çizelge incelendiğinde organik madde (KOİ, BOİ₅ ve TOK) giderimleri açısından Fenton benzeri oksidasyon ile koagülasyon sonrası foto-oksidasyon ve sülfat radikali ile oksidasyon arasında kayda değer fark olmadığı görülmektedir. Fenton ve Fenton-benzeri prosesler hem koagülasyon hem oksidasyonun birlikte gerçekleştiği proseslerdir. Organik madde gideriminde temel mekanizma oksidasyon mekanizmasıdır. Kullanılan üç yöntem de oksidasyon ve koagülasyonun birlikte gerçekleştiği prosesler olduğundan yüksek organik madde giderimleri görülmüştür. Zehirlilik ve biyolojik arıtılabilirliğin göstergesi olan BOİ₅/KOİ oranı incelendiğinde arıtma yöntemleri arasında çok büyük farklar olmadığı görülmektedir.

TN değerleri incelendiğinde üç yöntemin de birbirine yakın olduğu ve %37 ile %39 arasında giderim verimi elde edildiği görülmektedir. TN parametresindeki bu düşüşün en önemli nedeni, bu parametreyi oluşturan azotlu bileşiklerin oksidasyon ile birbirlerine dönüşmesi ve toplam konsantrasyonu çok az değiştirmesi ve koagülasyon ile partiküllere adsorbe olarak ortamdaki ayrılmaları olarak görülmektedir.

TP parametresinin giderim verimleri incelendiğinde koagülasyon sonrası giderim veriminin %95,5 olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum fosfor bileşiklerinin gideriminde koagülasyon sonrası çöktürme mekanizmasının yüksek payı olduğunu göstermektedir. Zira fenton-benzeri prosesler de oksidasyon-koagülasyon ve çöktürme mekanizmalarını birlikte içerdiğinden bu metotla TP’nin giderim verimi % 99 ile oldukça yüksektir.

Ağır metallerin konsantrasyonları incelendiğinde bazı ağır metaller için Fenton-benzeri prosesinin giderim verimlerinin diğer yöntemlere göre daha verimli olduğu görülmektedir. Ağır metallerin giderim metotları arasında çöktürme ve adsorpsiyon önemli

yer tutmaktadır. Fenton-benzeri prosesler oksidasyonla birlikte çöktürmeyi de içerdiğinden ağır metallerin gideriminin çöktürme ile sağlandığı görülmektedir. Bilindiği gibi koagülasyon sonrası oksidasyon işlemlerinde oksidasyon sonrasında pH'ın nötr civarına getirilmesi için NaOH kullanılmıştır. Koagülasyon sonrası oksidasyon prosesleri ile ağır metallerin azalmasının nedeninin pH artışı sonrası çökme ile olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.17 Çalışılan numunede arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması

Parametre	Giriş	Çıkış suyu kalitesi				Giderme Verimi			
		Fenton benzeri	Koag/Flok	Koag/Flok/H ₂ O ₂ /UV	Koag/Flok/SO ₄ [•]	Fenton benzeri	Koag/Flok	Koag/Flok/H ₂ O ₂ /UV	Koag/Flok/SO ₄ [•]
KOI (mg/L)	11853	1559	6500	2078	1257	86,8	45,2	82,4	89,4
BOI ₅ (mg/L)	4978	592	2743	322	338,9	89,1	45,9	93,5	93,2
BOI ₅ /KOI	0,42	0,38	0,42	0,40	0,39	-	-	-	-
TN (mg/L)	48,4	30,1	33,2	29,2	30,3	37,8	31,4	39,7	37,4
TOK (mg/L)	2489	258,7	680	373,2	464,9	89,6	72,6	85,0	81,3
TP (mg/L)	22,8	0,21	1,01	0,15	0,59	99,0	95,5	99,3	97,4
Cr (µg/L)	43,2	MTSA*	31,2	25,6	24,1	100	28,8	40,7	44,2
Cu (µg/L)	120	68,2	110,5	93,4	98,1	44,2	8,9	22,2	18,2
Fe (µg/L)	5680	200	19870	630	598	97,5	0,0	88,9	89,5
Ni (µg/L)	41,9	25,3	30,8	28,5	26,4	40,6	27,5	31,9	36,9
Pb (µg/L)	14,1	MTSA*	MTSA*	MTSA*	MTSA*	100	100	100	100
Zn (µg/L)	3210	MTSA*	1830	1250	1220	100	44,0	61,0	61,9
Hg (µg/L)	188,1	MTSA*	177,1	MTSA*	MTSA*	100	6,8	100	100

*:Minimum tayin sınırı altında

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada seçilen bir geri dönüşüm endüstrisinin atıksu karakterizasyonu ve tesisten oluşan atıksuların ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılması ile ilgili denemeler yapılmıştır. Bu projede karakterizasyon işlemi, Fenton-benzeri oksidasyon prosesi, koagülasyon flokülasyon işlemi ile koagülasyon sonrası foto oksidasyon ve koagülasyon sonrası sülfat radikalleri ile oksidasyon olmak üzere üç farklı arıtma yöntemi denenmiştir.

Çalışmada karakterizasyon için debisi 20 m³/gün olan tesisten farklı zamanlarda 10 defa numune alınmıştır. Alınan numunelerde biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅), askıda katı maddeler (AKM), yağ-gres, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), amonyum azotu (NH₃-N), iletkenlik, alkalinite, toplam azot (TN), toplam organik karbon (TOK), toplam fosfor (TP) ve çeşitli ağır metallerin (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Hg) analizleri yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarının yanı sıra numune tarihlerinde atık alımı yapılan tesisler de kayıt altına alınmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise tesisten alınan giriş atıksuyunda Fenton benzeri oksidasyon, koagülasyon işlemi ile koagülasyon sonrası foto oksidasyon ve koagülasyon sonrası sülfat radikalleri ile oksidasyon olmak üzere farklı arıtma yöntemleri denenmiştir. Çalışma sonuçları aşağıda özetlenmektedir:

- Geri dönüşüm endüstrilerinden kaynaklanan atıksular oldukça değişken yapıya sahiptirler. Bunun başlıca nedeni yıkanan IBC konteyner veya bidonlar içerisinde taşınan maddeler ve yıkama sırasında kullanılan temizlik maddeleridir. Bu nedenle atıksular KOİ, BOİ₅, TOK, TP, TN ve çeşitli ağır metalleri (Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Hg) içeren çok karmaşık yapıdadırlar. Konsantrasyon kimyasal temizliği yapıldığından atıksulardaki KOİ, BOİ₅ ve TOK değerleri oldukça yüksektir. BOİ₅/KOİ değerleri 0.2-0.4 arasında değişmektedir. Ağır metal ve diğer kirletici konsantrasyonları da yıkanan bidonlara ve yıkama prosedürüne göre oldukça değişkendir. Bu durum gerçek sistemlerde arıtma verimini oldukça düşürmektedir. Özellikle bu denli karmaşık yapıdaki atıksularda biyolojik arıtma uygulamaları oldukça zorlaşmaktadır.
- Fenton benzeri oksidasyon prosesinde en iyi KOİ giderim verimlerinin sağlandığı H₂O₂ dozu 50 g/L ve FeCl₃ dozu 0,8 g/L'dir. Sözü edilen optimum dozda KOİ giderim verimi % 86,8, BOİ₅ giderim verimi % 89,1 ve TOK giderim verimi %89,6'dır. Bu prosesler organik maddelerin giderim verimlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Fenton-benzeri prosesler oksidasyon mekanizmasını

içerdiklerinden organik maddelerin oksidasyonu verimli bir şekilde gerçekleşmektedir. Diğer parametrelerin giderim verimleri incelendiğinde özellikle TP ve çeşitli ağır metallerin yüksek giderim verimleri göze çarpmaktadır. Bu durumun en önemli nedeni, Fenton-benzeri proseslerde oksidasyon ile birlikte koagülasyon ve çöktürme işlemlerinin de gerçekleşmesi ve TP ve ağır metallerin çöktürme ile atıksudan ayrılmasıdır.

- Koagülasyon sonrası sülfat radikali ile oksidasyon sırasında ortama $KO\dot{I}/S_2O_8^{2-}$ (g/g) oranı 1/1, 1/1.5 ve 1/2.5 olacak şekilde $K_2S_2O_8$ eklenmiş ve yüksek sıcaklıkta (70 C^0) sülfat radikalleri üretilmiştir. Reaksiyon bitiminde düşük olan pH baz ilavesi ile nötr civarına getirilmiştir. Sülfat radikali ile oksidasyon prosesinde en iyi $KO\dot{I}$ giderim verimlerinin sağlandığı $KO\dot{I}/S_2O_8^{2-}$ (g/g) oranı 1/2.5, sıcaklık 70°C , temas süresi 5 sa olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda $KO\dot{I}$ giderim verimi % 89,4, $BO\dot{I}_5$ giderim verimi %93,2 ve TOK giderim verimi %81,3 olmuştur. Koagülasyon sonrasında $KO\dot{I}$ ve $BO\dot{I}_5$ giderimleri % 45 mertebelerinde kalmıştır. Koagülasyon sonrasında sülfat radikali ile oksidasyon ile $KO\dot{I}$ ve $BO\dot{I}_5$ giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. Diğer parametrelerin giderim verimleri incelendiğinde, koagülasyon sonrası TP ve bazı ağır metallerin giderim verimlerinin düşük olduğu sülfat radikali ile oksidasyon sonrası nötr civarına getirmek amacıyla pH artışı sağlandığından bu parametrelerin giderme verimlerinin arttırıldığı görülmektedir.
- Koagülasyon sonrası foto oksidasyon prosesinde en iyi $KO\dot{I}$ giderim verimlerinin sağlandığı H_2O_2 dozu 15 g/L'dir. Bu dozların da atıksu özelliği ve hedeflenen giderim verimine bağlı olarak temas süresi 5 sa olarak alınmıştır. Bu şartlarda $KO\dot{I}$ giderim verimi % 82,4, $BO\dot{I}_5$ giderim verimi %93,5 ve TOK giderim verimi %85 olmuştur. $KO\dot{I}$ açısından en düşük giderme veriminin bu proste gerçekleştiği görülmektedir. Diğer parametrelerde de önemli giderim verimleri sağlandığı görülmüştür. Fe'de % 88,9, TP'da % 99,3 ve çeşitli ağır metallerde de %2-100 arasında olmak üzere çeşitli mertebelerde giderimler sağlandığı görülmüştür. Bu proste de koagülasyon sonrası oksidasyon yapılmış ve sonrasında pH nötr civarına getirilmiştir. TP ve çeşitli ağır metallerdeki yüksek giderim verimlerinin bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Bu atıksularda uygulanan bu yöntemlerin tümünde oldukça yüksek mertebelerde organik madde giderimi sağlanmıştır. Bu yöntemlerden Fenton benzeri oksidasyonu, koagülasyon flokülasyon sonrası sülfat radikali ve foto oksidasyon

proseslerinde organik madde giderimi yanında TP ve çeşitli ağır metallerin de belli mertebelerde giderilebildiği görülmüştür.

- Tüm parametrelerin giderim verimleri ve uygulanabilirlik dikkate alındığında Fenton-benzeri prosesinin kullanılan diğer proseslerden daha uygun olduğu görülmektedir. Tesiste koagülasyon-flokülasyon işlemi yapılmakta ve Fenton-benzeri prosesin bu tesise entegrasyonunun diğer proseslerin entegrasyonundan daha kolay olabileceği düşünülmektedir. Fenton-benzeri proses sonrası birçok parametre açısından giderim verimi yüksek olduğundan tesiste kullanılan biyolojik arıtma sistemine zarar daha az olacağı da göz önünde bulundurulmalıdır.
- Gerçek sistemlerde, Fenton-benzeri prosesinin yönteminin uygulanmasının zorluğu/kolaylığı ve avantajları/dezavantajları mevcuttur. Bundan dolayı seçim yapılırken çamur oluşumu, işletme zorluğu, maliyet, hedeflenen arıtma verimleri gibi tüm durumlar göz önüne alınmalıdır. Çalışılan bu tesisin atıksu debisi düşük olduğundan maliyet karşılanabilir bir düzeyde ise bu arıtma alternatiflerinin uygulanabilirliği araştırılmalıdır.
- Çalışma kapsamında yapılan gözlemler sırasında dengeleme havuzlarının ayrılması gerektiği de tespit edilmiştir. Bu ayrımın yapılması ile atık kabulünden sonra yıkama işlemi başlamadan sıyrmanın gerçekleştirilmesi öngörülmüştür. Böylece konsantrasyonun kirleticilerin arıtma tesisine girişinin önlenerek ve giriş kirlilik yükünde azalma gözleneceği beklenmektedir.

Bunun yanında bu atıksuların arıtımında kentsel atıksu arıtma tesisleri ile birlikte arıtma alternatifleri veya bir ön arıtma sonrası kentsel atıksu arıtma tesislerine verme gibi alternatiflerin de uygulanabilirliği araştırılmalı ve maliyet analizleri ile arıtma sistemine karar verilmelidir.

6.KAYNAKLAR

- Abdelkreem M., Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater Using Olive Mill Waste, *APCBEE Procedia* 5, 349 – 357, 2013.
- Ahn D.H., Chang, W.S., Tai-II Yoon, Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, *Process Biochemistry* 34 (1999) 429 – 439, 1999.
- Amr, S.S.A., Aziz, H.A., Adlan, M.N., Bashir, M.J.K., Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process, *Chemical Engineering Journal* 221, 492-499, 2013.
- Anonim (1998). Advanced Photochemical Oxidation Process. Handbook. US. EPA. Washington DC.
- APHA, Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater. 21th ed., American Public Health Association, 2005, Washington, DC.
- Alaton İ.A, Gürses F., Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri Ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. *Araştırma*, 14: 11- 16, 2004.
- Ayten N, Arslan-Alaton I, Olmez-Hancı T, "Application of Photo-Fenton Oxidation for the Degradation and Detoxification of Commercial Naphthalene Sulphonates: A Case Study with H-acid Model Pollutant", 2009
- Barbusinski K., Toxicity of industrial wastewater treated by Fenton's reagent, *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(1), 11-16, 2005.
- Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 128–134, 2007.
- Benatti C.L. ve Tavares C.R.G., Fenton's process for the treatment of mixed waste chemicals, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, 10, 247-270, 2012.
- Bianco B, De Michelis I, Veglio F., Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1733-1738, 2011.

- Blanco J., Torrades F., De la Varga M., Garcia-Montano J., Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse, *Desalination*, 286, 394-399, 2012.
- Chu L., Wang J., Dong J., Liu H., Sun X., Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 86, 409–414, 2012.
- Criquet, J., Leitner N.K.V. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. *Chemosphere* 77, 194-200, 2009.
- Çatalkaya E.C., Kargı F., Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study, *J. Hazard Mater*, 139(2), 244-253, 2009.
- Çokay E, Şengül F (2006). Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımı. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Fakültesi Dergisi, 8: 1-9.
- Dantas T.L.P., José H.J., Moreira R.F.P.M., Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater, *Acta Scientiarum. Technology*, 25(1), 91-95, 2003.
- DEIP, Waste, recycling, treatment and disposal sites: drum and tank cleaning and recycling plants, Department of the Environment Industry Profile (DEIP), ISBN 1 851123091, 1996.
- Deng Y., ve Ezyske, C.M., Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water Research* 45, 6189-6194, 2011.
- Devi R., Singh V., Kumar A., COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using avacado peel carbon, *Bioresour. Technol*, 99:6, 1853-1860, 2008.
- Devi R., Dahia, R.P. , Chemical oxygen demand (COD) reduction in domestic wastewater by fly ash brick kiln ash, *Water Air Soil Pollut.* 174, 33–46, 2006.
- Dogruel S., Olmez-Hanci T., Kartal Z., Arslan-Alaton I., Orhon D., Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater, *Water Research*, 43, 3974-3983, 2009.
- Eckenfelder, W. W., Jr., 1989, *Industrial Water Pollution Control*, 2nd Edition McGraw-Hill, New York.
- Faisal I., Oxidation of Phenolic Wastewater by Fenton's Reagent, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, Vol.10 No.2, 35-42, 2009.

- Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron. J. Chem. Soc. Trans,65: 899–911, 1894.
- Flotron V., Delteil C., Padellec Y., Camel V., Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. Chemosphere, 59: 1427–1437, 2005.
- Ekizoğlu D (2008). Demir III (Fe+3), Demir II (Fe+2), Bakır II (Cu+2), Seryum IV (Ce+4) İyonları ve Bu İyonların Karışımı İle Modifiye Edilmiş Zeolit Minerali Varlığında Azo Boya Çözeltisinin Heterojen Foto Oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Gökkuş Ö., Çiner F., Dispers Sarı 119 Ve Dispers Kırmızı 167 İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Ve KOI Giderimlerinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 25: 49- 55, 2010.
- Guan, Y-H, Ma, J., Ren, Y-M, Liu, Y-L., Xiao, J-Y., Lin, L-q., Zhang, C., Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via formation of hydroxyl and sulfate radicals. Water Research 47, 5431-5438, 2013.
- Guedes A.M.F.M., Madeira L.M.P., Boaventura R.A.R., Costa C.A.V., Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis, *Water Research*, 37, 3061–3069, 2003.
- Gürtekin E., Şekerdağ N., Bir İleri Oksidasyon Prosesi:Fenton Proses. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14: 229- 236, 2008.
- Güneş E., Çiftçi D., Çelik S. Geri Dönüşüm Tesisleri Atıksularının Karakterizasyonu Ve Arıtma Alternatifleri, NKUBAP.00.17.AR.13.03nolu proje, 30-67, 2015
- He X., Cruz, A.A., Dionysiou, D.D., Destruction of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals and sulfate radicals using UV-254 nm activation of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 251, 160-166, 2013.
- Hanay Ö., Hasar H., Fenton Oksidasyon Prosesi İle Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Renk Giderimi. Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi, 19: 505- 509, 2007.
- Hu L.F, Feng H.J, Long Y.Y, Zheng Y.G, Fang C.R, Shen D.S., Effect of liquid-to- solid ratio on semi-solid Fenton process in hazardous solid waste detoxication. Waste Management, 31: 124–130, 2011.

- Hu L F, Long Y Y, Feng H J, Shen D S (2009). Evaluation Of A Novel Semi-Solid Fenton Process: Case Study On A Kinetic Model Of O-Nitroaniline Degradation In Hazardous Solid Waste. *Journal Environmental Science and Health, Part A* 44: 1127–1135.
- Kakarla P K, Andrews T, Greenberg R S, Zervas D., Modified-Fenton's processes for effective in-situ chemical oxidation-laboratory and field evaluation. *Remediat. J.*, 12:23–36, 2002.
- Kaplan F., Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektro-Fenton Yöntemi İle Parçalanmaları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007, Adana.
- Kaygusuz, T., Metal hidroksit çamurları kullanılarak adsorbsiyon ile renk giderimi, Bitirme Ödevi, NKÜ, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2010.
- Kulkarni S.J, Tapre R.W., Patil S.V., Mukesh B., Sawarkar Adsorption of Phenol from Wastewater in Fluidized Bed Using Coconut Shell Activated Carbon, *Procedia Engineering* 51, 300 – 307, 2013.
- Kushwaha J. P., Srivastava V. C., Mall I. D., Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies, *Bioresource Technology* 101, 3474–3483, 2010.
- Li J., Luan Z., Yu L., Ji Z., Pretreatment of acrylic fiber manufacturing wastewater by the Fenton process, *Desalination*, 284, 62-65, 2012.
- Lin S.H., Lin C.M., Leu H.G., Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, *Water Research*, 33(7), 1735-1741, 1999.
- Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.C., Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate, *Chemosphere*, 54, 1005–1010, 2004.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I, Biçer, I.O.; 2002. Adsorption of Fluoride From Aqueous Solution by Treated Spent Bleaching Earth. *Journal of Fluorine Chemistry* 115: 41-47.
- Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., Datta, S., Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment, *Desalination*, 250, 87-94, 2010.

- Margot J., Kienle C., Magnet A., Weil M., Rossi L., Alencastro I. F., Abeggle C., Thonney D., Chèvre N., Schärer M., Barry D.A., Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?, *Science of the Total Environment* 461–462 480–498, 2013.
- Martinez N.S.S., Fernandez J.F., Segura X.F., Ferrer A.S., Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, B 101, 315–322, 2003.
- McDonough, J.L., O'Shaughnessy, J.C.; 1984. An Investigation of Fluoride Removal From Semiconductor Wastewater Using Water Softening Sludge. The 39th Annual Industrial Wastewater Conference, 843-852.
- Mustafa Y.A., Alward A.I., Ebrahim M., Removal of oil from wastewater by advanced oxidation process/homogeneous process, *Journal of Engineering*, 6(19), 686-694, 2013.
- Neyens E, Baeyens J, Weemaes M, De heyder B., Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, B98: 91–106, 2003.
- Northup A, Cassidy D, Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 1164–1170, 2008.
- Ölmez-Hancı, T., İmren, C., Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Tünay, O., H₂O₂ /UV-C oxidation of potential endocrine disrupting compounds: a case study with dimethyl phthalate, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 620-627, 2009.
- Ölmez-Hancı T. ve Arslan-Alaton İ., Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal* 224, 10-16,2013.
- Özdemir C, Sahinkaya S., Onüçyıldız M., Treatment of pesticide wastewater by physicochemical and Fenton processes, *Asian Journal of Chemistry*, 5, 3795-3804, 2008.
- Padoley K.V., Mudliar S.N., Banerjee S.K., Deshmukh S.C., Pandey R.A., Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 166, 1–9, 2011.
- Pignatello J.J., Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26(5): 944–951,1992.

- Rabosky, J.G. In *Environmental Engineers' Handbook*, ed. B.G. Liptak, vol. 3. Radnor; Chilton, 1974
- Raposo F, de la Rubia M A, Borja R, Alaiz M (2008). Assessment Of A Modified and Optimised Method For Determining Chemical Oxygen Demand Of Solid Substrates and Solutions With High Suspended Solid Content. *Talanta*, 76: 448-463.
- Rathi A. K. A., Chemical Industry Wastewater Treatment Using Adsorption, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol.61, 53-61, 2002.
- Sanz J., Lombrana J.I., De Luis A.M., Ortueta M., Varona F., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater, *Environ Chem Lett*, 1, 45-50, 2003.
- Solmaz SKA, Azak H, Üstün GE., Morsünbül T., Pestisit Gideriminde Fenton Proseslerinin Kullanımına Yönelik Bir Envanter Çalışması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 15, 2010.
- Srivastava, S.K, Gupta, V.K., Mohan D., Pant N., Removal of COD from reclaimed rubber factory effluents by using the activated carbon (developed from fertilizer waste material) and activated slag (developed from the blast furnace waste material)—a case study, *Fresenius Environ. Bull*, 2, 394–401, 1993.
- Sujana M.G., Thakur R.S. & Rao S. B. (1998) Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 206, pp. 94-101.
- Tan C., Gao N., Deng Y., Rong W., Zhou S., Lu N., Degradation of antipyrine by heat activated persulfate. *Separation and Purification Technology* 109, 122-128, 2013.
- Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Caribasi I.H., Sanin F.D., Dilek F.B., Yetis U., Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 136(2) , 258-265, 2006.
- Thirugnanasambandham K., Sivakumar V., Prakash Maran J., Kandasamy S., chitosan based grey wastewater treatment—A statistical design approach, *Carbohydrate Polymers* 99 593–600, 2014.
- Toprak, R., Deri sanayi atıksularında kromun dogal zeolit yardımıyla adsorpsiyon yöntemi kullanılarak giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999, Ankara.
- Tünay, O. ve Kabdaşlı, I., *Fiziksel Kimya*, İTÜ İnşaat Fakültesi matbaası, 1996.

- Türelı G, Gürsoy B H, Olmez-Hancı T, Arslan-Alaton I, "H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C Treatment of Commercial Aryl Sulphonates (H-acid)", 09/2009
- USEPA, Preliminary Data Summary for Industrial Container and Drum Cleaning Industry, EPA 821-R-02-011, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, June 2002, DC 20460.
- Wang Y. S., Hsieh S.H., Lee C.H., Horng J. J., Adsorption of Complex Pollutants from Aqueous Solutions by Nanocomposite Materials, *Clean Air Soil Water*, 41 (6) 574-580, 2013.
- Vazquez I., Rodriguez-Iglesias J., Maranon E., Castrillon L., Alvarez M., Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 147 395–400, 2007.
- Wipawan Pitakpoolsil, Mali, Hunsom, Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 963–971, 2013.
- Yazıcı, Ç.B., Şekeroğlu, İ., Duygan, R.E., İmren, C., Ölmez-Hancı, T., Sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol giderimi, İTÜ Dergisi/e, Su Kirlenmesi Kontrolü, Cilt:22, Sayı:1, 37-47, 2012.
- Yörükoğulları, E., Dogal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniv. Yayınları, Yayın No: 988, 58 s., Eskişehir, 1997.
- Yuru, W. Degradation Of Synthetic Organic Compounds By Sulfate- And Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes, PhD Thesis, The Hong Kong Polytechnic University Department of Civil and Structural Engineering, 2012.
- Zapata A., Velegraki T., Sanchez-Perez J.A., Mantzavinos D., Maldonado M.I.ve Malato S., Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water : Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88: 448-454, 2009.
- Zhang H., Choi H.J., Huang C.P., Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (1-3), 166-174, 2005.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisini ve deneyimlerini benimle paylaŐan sayđıdeđer hocam Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ'e ve tüm bu uzun zorlu süreçte bana destek olan baŐta eŐim Yağmur DEMİR olmak üzere tüm aileme en içten teŐekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İSTANBUL-Üsküdar'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini Mediha Tansel İlköğretim Okulu'nda tamamlamıştır. Lise öğrenimini Mevlana Süper Lisesi'nde tamamlamıştır. Namık Kemal Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Lisans programından 2010 yılında mezun olmuştur. 2011 yıl bahar döneminde Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Halen bu bölümde Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.