

**ORGANİK PEROKSİT ÜRETEN BİR
KİMYA ENDÜSTRİSİ
ATIKSUYUNUN
KARAKTERİZASYONU VE
ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMASI**

Betül SÜEL ALTAN

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ**

2019

T.C
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORGANİK PEROKSİT ÜRETEN BİR KİMYA ENDÜSTRİSİ
ATIKSUYUNUN KARAKTERİZASYONU VE ARITILABİLİRLİK
ÇALIŞMASI

BETÜL SÜEL ALTAN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. YALÇIN GÜNEŞ

TEKİRDAĞ-2019

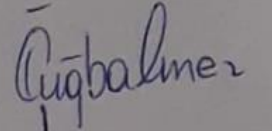
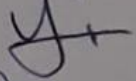
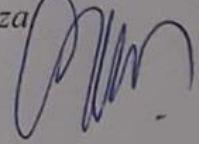
Her hakkı saklıdır.

Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ danışmanlığında, Betül SÜEL ALTAN tarafından hazırlanan “Organik Peroksit Üreten Bir Kimya Endüstrisinde Atıksuyun Karakterizasyonu ve Arıtılabilirlik Çalışması.” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI

Üye: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Üye: Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU

İmza: 
İmza: 
İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ORGANİK PEROKSİT ÜRETEN BİR KİMYA ENDÜSTRİSİ ATIK SUYUNUN KARAKTERİZASYONU VE ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMASI

Betül SÜEL ALTAN

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yalçın Güneş

Günümüz, su kullanan imalat sanayinin ortaya çıkardığı atık suların çevreye zararlı pek çok kimyasal içerdiği koşulları yaratmaktadır. Bölgemizde, havzanın atık sular ile kirletilmesini önlemek için ortak arıtma tesislerine atıkların en yüksek verimde arıtılmış olarak gönderilmesi hedeflenmektedir. Bu çalışma, tesisin atık su şartlarını sağlayabilmesi için kimi yöntemleri önermektedir. Bu kapsamda, fizikokimyasal prosesler (koagülasyon ve flokülasyon ve aktif karbon adsorpsiyonu), oksidasyon (ozonlama), biyolojik arıtma (aktif çamur) ve bu yöntemlerin birleşiminin deneyler aracılığı ile test edilmesi temel yöntemi oluşturmaktadır. En yüksek verime ulaşabilmek için, öncelikle atık suyun faz ayrımı ile yağı alınıp, daha sonra kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon), adsorpsiyon, ozonlama ve biyolojik arıtma yöntemleri uygulanmıştır. Dengeleme havuzundan alınan numunelerle yapılan çalışmalarda kimyasal arıtma %58 $FeCl_3$ ve % 40 (alüm), kimyasal arıtma çıkış suyuna uygulanan adsorpsiyon %81, ozonlama %39 ve biyolojik arıtma ile %64 giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir. Deneyler, alternatif atık su arıtma tesisi için öncelikle oluşan yağın atık su arıtma tesisine karışmasını engellemek amacıyla DAF (Çözünmüş Hava Yüzdürmesi) sisteminin kurulması gerektiğini göstermiştir. Daha sonra kimyasal arıtmanın kurulması ardından adsorpsiyon ve son adım ozonlama reaktörü kurulması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Anahtar kelimeler: Ozon, koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, arıtma

2019, 51 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

CHARACTERIZATION AND TREATABILITY STUDY OF ORGANIC PEROXIDE PRODUCING WASTE WATER

Betül SÜEL ALTAN

Tekirdağ Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Supervisor: Assoc. Prof. Yalçın Güneş

Today's mass production creates waste water inheriting chemicals which are harmful to environment. In our region, waste water produced by especially the textile industry is aimed to get purified with highest yield possible to be transferred to the common waste water plants. This thesis investigates treating the waste water arising from a plant. The basic approach is formed of testing the physico-chemical processes (coagulation-flocculation and active carbon adsorption), oxidation (ozonization), biological treatment (active sludge) and their combination through experiments. To achieve the highest yield and purification, the oil in the waste water is first distilled by phase separation and then was subject to methods such as chemical treatment (coagulation-flocculation), adsorption, oxidation and biological treatment. The experiments conducted on the balancing pond waste water resulted in a removal efficiency of %58 with (FeCl₃) and % 40 with (alum) in chemical treatment; %81 with absorption, %39 with oxidation and %64 with biological treatment applied to the chemical treatment effluent. The experiments showed that a DAF (Dissolved Air Flotation) system has to be integrated to the alternative plant to prevent the oil mixing to the waste water treatment facility. As a final step, adsorption and oxidation reactors shall be built following the chemical treatment plant.

Key words: Ozone, coagulation-flocculation, adsorption, treatment

2019, 51 pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Problemin Tanımı	1
1.2 Amaç ve Kapsam... ..	1
2. KURUMSAL TEMELLER	3
2.1 Kaynak Özetleri	3
2.2 Kimyasal Süreçler: Koagülasyon ve Flokülasyon... ..	6
2.2.1 Koagülasyon... ..	6
2.2.2 Koagülant Maddeler... ..	8
2.2.3 Flokülasyon... ..	10
2.2.4 Çökeltme.....	11
2.2.5 Koagülasyon-Flokülasyon Prosesi Kaynak Taraması... ..	12
2.3 Adsorpsiyon... ..	13
2.3.1 Adsorpsiyon Mekanizması... ..	13
2.3.2 Adsorpsiyon Teorisi... ..	14
2.3.3 Adsorpsiyon Tipleri.....	15
2.3.4 Adsorpsiyon Esasları... ..	17
2.3.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler... ..	19
2.4 Ozon... ..	23
2.4.1 Ozonun Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri... ..	23
2.4.2 Ozonun Kimyası... ..	24

2.4.3 Ozonun Suda Çözünürlüğü.....	25
2.4.4 Ozonun Bozunmasına Hidrojen Peroksit Etkisi	26
2.4.5 Sulu Çözeltilerde Ozon Reaktivesi.....	27
2.4.6 Ozonun Doğrudan Reaksiyonları.....	28
2.4.7 Ozonun Pratik Uygulamaları.....	28
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
3.1 Üretim Süreci ve Üniteleri.....	31
3.2 Atıksu Karakterizasyonu.....	33
3.3 Koagülasyon Flokülasyon Deneyleri.....	33
3.4 Adsorpsiyon Deneyleri.....	34
3.5 Ozon Oksidasyon Deneyleri.....	35
3.6 Biyolojik Arıtma Deneyleri.....	37
3.7 Ölçüm ve Analiz Yöntemleri.....	38
4.ARAŞTIRMA ve BULGULAR	39
4.1 Atıksu Karakterizasyonu	39
4.2 Koagülasyon Flokülasyon Prosesi	40
4.3 Koagülasyon Sonrası Adsorpsiyon Prosesi.....	42
4.4 Koagülasyon Sonrası Ozon Oksidasyonu Prosesi.....	43
4.5 Koagülasyon Sonrası Biyolojik Arıtma Prosesi.....	45
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	47
6. KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ	52

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Suda bulunan koloidal ve partiküller maddelerin boyutları.....	7
Çizelge 2.2 : Koagülant olarak kullanılan kimi kimyasallar ve özellikleri.....	8
Çizelge 2.3 : Flokülant olarak kullanılan kimi polimerler.....	10
Çizelge 4.1 : Ünite bazında çıkış suyu KOİ değerleri mg/L birimi ile verilmiştir.....	39
Çizelge 4.2 : Ünite bazında çıkış suyu KOİ değerleri mg/L birimi ile verilmiştir.....	40
Çizelge 4.3 : Koagülant madde FeCl ₃ 'ün KOİ giderimine etkisi.....	40
Çizelge 4.4 : Koagülant madde alüm'ün KOİ giderimine etkisi.....	41
Çizelge 4.5 : Adsorpsiyon prosesin KOİ giderimine etkisi.....	43
Çizelge 4.6 : Ozon oksidasyonun saat bazında KOİ giderimine etkisi....	44
Çizelge 4.7 : Biyolojik arıtmanın saat bazında KOİ giderim Verimine etkisi.....	45
Çizelge 5.1 : Arıtma Yöntemlerinin karşılaştırılması. Her yöntem için arıtma çıkışı KOİ (mg/L) ve verim (%) değerleri verilmiştir.....	48

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Koagülasyon mekanizmasının bu temsilinde kararlı kolloidler denge halinde bulunmaktadır.....	6
Şekil 2.2 : Kolloidlerin koagülant eklenmesi ile destabilizasyonu sonucu daha büyük parçacıkların oluşumu... ..	8
Şekil 2.3 : Polielektrolit ilavesi ile floklar arasında köprü oluşumu sonucu topaklanma ve yığın oluşumu meydana gelir... ..	11
Şekil 2.4 : Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde film ve partikül difüzyonu	14
Şekil 2.5 : Elektron difraksiyon ölçümleri, gaz halindeki ozonun en yaygın formundaki üç oksijen atomunun, bilinen açılarla bir ikizkenar üçgen oluşturduğunu göstermiştir... ..	23
Şekil 2.6 : Ozon ve diğer kimi oksidanlar ile oksidasyon potansiyelleri... ..	25
Şekil 2.7 : 1 atmosfer kısmi basınç altında ozonun saf suda çözünürlük eğrisi... ..	26
Şekil 2.8 : Ozonun bozunmasına ait hız denklemleri.....	27
Şekil 3.1 : Koagülasyon-flokülasyon prosesi çökeltim sonrası... ..	34
Şekil 3.2 : Ozon oksidasyon deneyi düzeneği	36
Şekil 3.3 : Biyolojik arıtma düzeneği... ..	37
Şekil 4.1 : Koagülant madde $FeCl_3$ 'ün giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler... ..	42
Şekil 4.2 : Koagülant madde alüm'ün giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler... ..	42
Şekil 4.3 : Adsorpsiyon prosesinin (aktif karbon) giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler... ..	43
Şekil 4.4 : Ozon oksidasyonun giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler.	44
Şekil 4.5 : Biyolojik arıtmanın saat bazında giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler.....	46

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi organik peroksit, hızlandırıcı, başlatıcı ve boya kurutucuları imal eden bir kimyasal üreticisinin üretim çıktısı olan atık sularının proses ve kirlilik profilinin oluşturulması ve arıtılabilirlik çalışmalarının yapılarak neden ve nasıl sorularına yanıt aranması amacı ile yazılmıştır. Çalışma Namık Kemal Üniversitesi Çevre Mühendisliği laboratuvarlarında yürütülmüş ve deneylerin sonucunda ortaya çıkan bulgular ışığında tesiste kurulması gereken alt yapı ve uygulanması gereken metotlara ilişkin sonuçlar ortaya konmuştur. Sahadan alınan numuneler üzerindeki deneyler ve tezin yazımı Eylül 2015 ve Haziran 2019 arasında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, tecrübelerini, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak bu çalışma boyunca sabırlı ve anlayışlı yardımları, dostça yaklaşımı, yönlendirmesi ve cesaretlendirmesi için saygıdeğer danışmanım Yalçın Güneş'e teşekkürü borç bilirim. Sonrasında tüm imkanlarından ve teçhizatından faydalanmama izin vererek bu tezin tamamlanmasını mümkün kılan üniversiteme ve özellikle de Çevre Mühendisliği Bölümüne, ayrıca tesislerinde inceleme yapmama izin veren şirkete içten teşekkürlerimi sunarım. Nihayetinde bu çalışma süresince desteklerini benden esirgemeyen ve her daim sevgilerini sunan, attığım her adımda arkamda duran aileme ve arkadaşlarıma en derin saygılarımı ve sevgilerimi sunuyorum.

Haziran 2019

Betül SUEL ALTAN
(Çevre Mühendisi)

1.GİRİŞ

1.1 Problemin Tanımı

Kimya sektörü ürünlerinin yaklaşık %70'i elektrikli eşya, tekstil, metal, inşaat, madeni ürünler, otomotiv, kağıt ve hizmet sektörü başta olmak üzere diğer imalat sanayine tekrardan üretime katılmak üzere üretilmekte, %30'u ise son kullanıcıya yönelik hammadde ya da ara mal olarak sunulmaktadır. Kimya endüstrisini genel olarak; ana kimyasallar olan (%33,7'si) plastik ve sentetik kauçuklar, suni elyaf-iplik, patlayıcılar, petrokimyasallar, sınav gazlar, gübreler ve diğer temel inorganik maddeler ve %27 paya sahip olan özel ve saf kimyasallar altında toplanabilecek, boya-mürekkep, ürün koruyucu ve diğer özel kimyasal ürünler oluşturur. Kapsamı ve çıktılarının kullanım alanı oldukça geniş olan kimya endüstrisi sektöründe faaliyet gösteren ve bu çalışmanın yapıldığı tesiste boya kurutucuları, organik peroksit, hızlandırıcı ve başlatıcı üretilmektedir. Tesiste deşarj standartlarına ulaşmanın zor oluşunun başlıca sebepleri üretim sonrası ortaya çıkan atık suların karakterizasyonunun belirsiz ve sürekli değişken oluşu, organik/inorganik madde bileşimlerinin öngörülememesi ve bu duruma bağlı olarak biyolojik arıtmaya toksik etkinin yüksek oluşudur.

Mevcut durumu iyileştirmek üzere, Ergene Havzası'nda endüstriyel atıklar sebebi ile ortaya çıkan su kirliliğini önlemek amacı ile ortak arıtma tesisleri kurulmaktadır. Atık suları incelenecek tesis kirliliğe yol açabilecek sularını bu ortak arıtma tesislerine deşarj edecektir. Arıtma tesislerine atık suların deşarj edilebilmesi için bölgedeki organize sanayi kuruluşları tarafından deşarj limitleri tespit edilmiştir. İncelenen tesisin sürekli bir şekilde atık sularının deşarj standartlarını sağlayacak bir şekilde arıtılması karşımıza bir problem olarak çıkmaktadır.

1.2 Amaç ve Kapsam

Bu tezin amacı boya kurutucuları, organik peroksit, hızlandırıcı ve başlatıcı imal eden bir kimyasal üreticisinin atık sularının karakterizasyonunun yapılması, proses ve kirlilik profilinin oluşturulması ve arıtılabilirlik çalışmalarının yapılarak en uygun arıtma yöntemlerinin tespit edilmesidir. Ayrıca elde edilen veriler ışığında tesiste kurulması planlanan ek arıtma ünitelerinin dizayn parametrelerinin belirlenmesi bu tezin ikincil amacını oluşturmaktadır.

Tez kapsamında öncelikle literatür taraması yapılmış ve sonraki aşamalarda atık suyun arıtılması deneyleri için düzenekler kurulmuştur. Deneysel çalışmalar sırasında fizikokimyasal prosesler (koagülasyon ve flokülasyon ve aktif karbon adsorpsiyonu), oksidasyon (ozonlama) biyolojik arıtma (aktif çamur) ve bu yöntemlerin kombinasyonu kullanılmıştır. Numunelerden arıtma deneylerinden önce ve sonra örnekler alınarak Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) bazında giderim verimleri tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler değerlendirilirken maliyet karşılaştırması da yapılarak uygulanabilecek en uygun yöntem tespit edilmeye çalışılmış ve tezin ortaya koyduğu sonuçların mühendislik açısından tutarlılığı da böylece sınanmıştır. Tezde yapılan deneylerin, gözlemlerin ve toplanan verilerin bu alandaki pratik uygulamalara ve literatüre katkı sağlaması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kaynak Özetleri

Ülkemizde kimya sektörü ürünlerinin yaklaşık üçte biri son kullanıcıya yönelik üretilmekte, geri kalan kısmı ise bir önceki bölümde belirtildiği üzere imalat sanayi ve hizmet sektörüne ham madde ya da ara mal olarak sunulmaktadır (DPT 2007). Türk kimya endüstrisi, ağırlıklı olarak petrokimya, sabun, deterjan, gübre, ilaç, boya-vernük, sentetik elyaf, soda gibi çeşitli kimyasal ham madde ve tüketim ürünlerinin üretiminin gerçekleştirildiği küçük ve orta ölçekli işletmelerden oluşmaktadır. Dışa bağımlı olan bu sektörde kullanılan ham maddenin %70'i ithal edilmekte, %30'u ise yerli üretimle karşılanmaktadır.

Yaklaşık 2600 kimyasal madde ve türevlerinin üretimini gerçekleştiren yerli kimya sanayi, lojistik imkanlar gereği çoğunlukla ülkenin kıyı bölgelerinde kurulmuştur. Petrol ve petrol ürünleri, deterjan, sabun, ilaç kimyasalları, boya gibi ürünleri üreten kimya firmalarının çoğu üç büyük sanayi ili olan İstanbul, Kocaeli ve Sakarya'da, ayrıca Ege Bölgesinde İzmir'de faaliyet gösterirken, gübre ve petrol ürünleri firmalarının çoğu Akdeniz Bölgesinde toplanmıştır. Özellikle değinilmesi gereken kuruluşlardan biri 2007 yılında özelleştirilen Türkiye'deki en büyük petrokimya şirketi Petkim'dir. Petkim'in ürünleri inşaat, elektrik, elektronik, ambalaj, tekstil ve ayrıca tıp, boya, deterjan ve kozmetik sektörleri açısından önem taşımaktadır. Petkim, ürettiği söz konusu ürünleri için ana girdi olarak kullandığı naftayı, gerek yurt içindeki tek üretici olan Tüpraş'tan, gerekse ithalat yoluyla yurt dışından temin etmektedir. Petkim gibi, eskiden bir kamu kuruluşu olan ve 2005 yılında özelleştirilen Tüpraş, ülkemizde ham petrol işleyen tek kuruluş olup, faaliyetlerini İzmit, İzmir, Kırıkkale ve Batman'daki petrol rafinerilerinde sürdürmektedir (İGM 2016).

Burada sunulan tezde incelenen tesis ise boya kurutucuları, organik peroksit, hızlandırıcı ve başlatıcı imal eden bir kimyasal üreticisidir. Üretim sürecinde 100 m³ civarında su kullanan ve dolayısı ile yüksek miktarda atık su üreten bu tesis ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınacak toplam altı (6) prosesten oluşmaktadır.

Atık suları üzerinde deneyler yapılmış olan bu işletme Türkiye'de kendi alanında üretim yapan tek işletmedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (SKKY) Çizelge 14'e dahil olan tesis Kimya Sanayi sektöründe faaliyet göstermektedir (ÇŞB 2004). Tesiste üretilen ürünlerin ara mal olarak kullanıldığı başlıca sanayi kolları kompozit, boya, plastik, kimya, petrokimya ve kauçuk üreten fabrikalardır. Bu ürünler ayrıca, doğrudan son ürün olarak otomotiv, tekne

yapımı, denizcilik, inşaat, rüzgar enerjisi, savunma sanayi, elektronik cihazlar, demir yolları, toplu taşıma, tüketim malları, atık su boruları, tanklar, ızgaralar gibi korozyona dayanıklı alanlarda kullanılmaktadır.

Deneilerin yapıldığı tesisin ve atık sularının analizine geçmeden önce, benzer alanlarda yapılmış çalışmalara ve elde edilen verimlilik oranlarına değinilebilir. Örneğin, asit, metal, boya ve asbest gibi kalıntıların ve organik/inorganik bileşenlerin yoğun olarak gözlemlendiği endüstriyel konteynerlerin temizlenmesinde kullanılan koagülasyon ve flokülasyon ve destekleyici yöntemlerin kullanılması ile %68 verimlilikte KOİ giderimine 5 saat sonunda ulaşılabilmektedir (Güneş 2019). Bir başka çalışmada, alüminyum üretiminin atık suyundaki alüm daha pahalı olan ticari alümün yerine kullanılmış ve %60 oranında giderim verimi gözlenmiştir (Güngör 2016). Yine pestisit üreten bir tesisin atık sularında ozon oksidasyonu ve alüm ile yapılan çalışmada %70 verime ulaşılmıştır (Öngen 2012). Deri endüstrisinin atık sularında tiyobasil demir oksit ile yapılan arıtma deneylerinde %89'a varan verimlilik sağlanmış (Mandal 2010), yine bir başka deri üretim prosesinin atık sularının temizlenmesinde KOİ gideriminde %41.5 ve askıdaki katı partiküllerin temizlenmesinde ise %83.2 verimliliğe ulaşılmıştır (Song 2000).

Çalışmanın yürütüldüğü bu tesiste ana üretim kalemi organik peroksitler olarak tanımlanabilir. Organik peroksitler, iki değerlikli O - O yapısını içeren organik maddelerdir ve tek veya her iki hidrojen atomunun organik radikallerle yer değiştirmiş olduğu hidrojen peroksit türevleri olarak düşünülebilir. Organik peroksitler doymamış polyester reçinelerin soğuk ve sıcak proseslerde kürleşmesinde ve benzeri çapraz bağlama uygulamalarında, kompozit materyallerin üretimi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde ve vinilester polimerizasyonunda kullanılır (Ullman 1985). Özel olarak ele almak gerekirse, polyester sektöründe

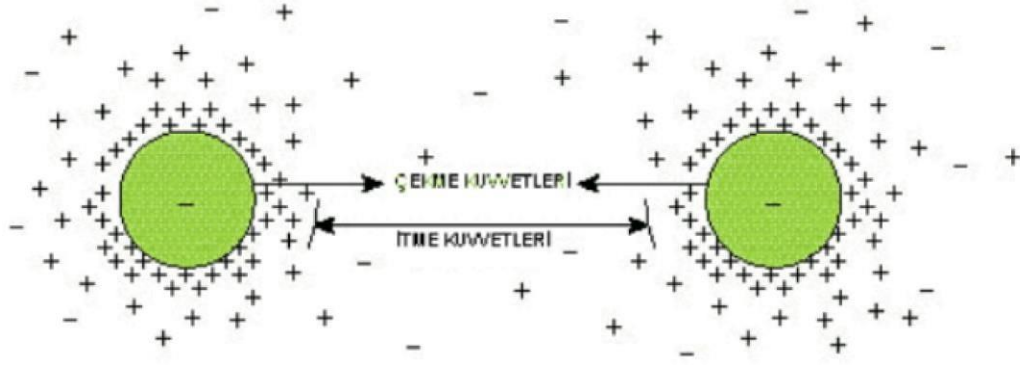
- Sıcak proseslerde ise yükselen ısı organik peroksit maddesini aktifleştirerek etkin hale getirir.
- Soğuk proseslerde (ortam sıcaklığında) bu organik maddeler ile birlikte kobalt tuzları ve organik aminler hızlandırıcı olarak kullanılır.

Çapraz bağlama uygulamalarına tipik bir örnek olarak verilebilecek doymamış polyester reçineleri sertleştirme işleminde kullanılan başlıca organik peroksitler olarak; hidroperoksitler,

keton peroksitler, peresterler, perketaller, organik peroksit karışımlar, ve diaçil peroksitler sıralanabilir (Ullman 1985).

- Hidroperoksitler grubunda en sık karşılaşılan örnek tert-butil-hidroperoksit %70 (TBHP70) olarak verilebilir. TBHP70 kompozit k rleşmesinde, vinil polimerizasyonda ve polimer içinde çapraz bağlamada kullanılır.
- Organik peroksit karışımlar genel olarak hidroperoksitler, peroksiesterler ve perketaller ile keton peroksitlerin (orneğin MEKP ve AAP) karışımları olarak tanımlanabilir ve farklı kür uygulamalarında hem soğuk hem de sıcak proseslerde kullanılabilirler.
- Peroksiesterler ve peroksiketaller yüksek sıcaklıkta k rleşme reaksiyonlarında kullanılırlar. Peroksiesterlere  rnek olarak tert-b til peroksi-pivalat (TBPP), tert-b til peroksi-2-etilhekzanoat (TBPO), tert-b til peroksi-benzoat (TBPB) verilebilir.
- Keton peroksitler ortam sıcaklığında çalışırlar. Bunlara  rnek olarak; metil etil keton peroksit (MEKP), asetil aseton peroksit (AAP) ve metil isobutil keton peroksit (MIBKP) verilebilir (Ullman 1985). Bu  r nlerin kullanımı ve oranları istenilen k r zamanına göre değişebilir.
- Diaçil Peroksitler geniş uygulama alanına sahiptirler. Doymamış polyesterde k r uygulamalarının yanı sıra elastomerlerin çapraz bağlanmasında, PVC  retiminde, polistiren ve poliakrilatta kullanılırlar. Bu peroksitler için örnek olarak verilebilecek benzoil peroksit (BPO) doymamış polyesterler ve akrilik monomerlerle oda sıcaklığında toz (granül), pasta formlarında veya sıvı süspansiyon şeklinde kullanılabilir.

Kimi organik peroksitlerin kısa tanımları ve kullanım örneklerinin verilmesinden sonra bir sonraki bölümde kimyasal süreçler ve bu süreçlerin pratikteki uygulamaları incelenecektir.



Şekil 2.1. Koagülasyon mekanizmasının bu temsilinde kararlı kolloidler denge halinde bulunmaktadır.

2.2 Kimyasal Süreçler: Koagülasyon ve Flokülasyon

2.2.1 Koagülasyon

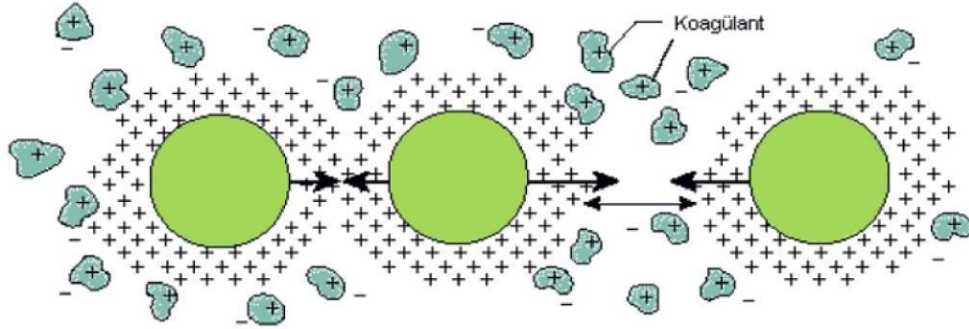
Endüstride özellikle su şartlandırma işlemlerinde sıkça kullanılan, farklı organik ve/veya inorganik kimyasalların (koagülantların) ilave edilmesi ile kolloid parçacıkların karışım içerisindeki çözünmeden askıdaki hallerinin bozulması ve nihayetinde fiziksel kuvvetlerin etkisi ile çökmeyen bu parçacıkların bir araya gelerek kolayca çökebilen topaklar haline dönüşmesi işleminin bütününe koagülasyon ve flokülasyon işlemi denilmektedir (Mackenzie 2010). Burada sunulan tezin deneylerinin yapıldığı işletmenin atık suları inceleneceğinden, örneğin atık suda bulunan koloidal ve partiküller maddelerin boyutları ve herhangi bir kimyasal ilavesi olmadan çökme süreleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir (Demir 2015).

Kolloidler, su ortamında bulunan iyonların tanecik yüzeyinde adsorplanması veya tepkimeye girme eğilimi yüksek olan reaktif grupların ayrışması ile ortaya çıkan maddeler olup tanecik yapısını oluşturan moleküllerin uç kısmında bulunan ve birincil yük olarak adlandırılan bir elektriksel yüke sahiptirler (Ullman 1985). Atık su arıtım işlemlerinde karşılaşılan kolloidlerin çoğunluğunun birincil yükü negatiftir. İçinde kolloid parçacıkların bulunduğu bir suyun net bir elektrik yükünün olmaması su kütlesi içerisindeki (+) yükler ile (-) yüklü kolloid parçacıkların dengelenmesi ile mümkündür. Şekil 2.1’de görülen bu denge sebebiyle birbirlerine yaklaşmayan kolloidler çökmeden ve durgun halde kalırlar. Koagülasyon, parçacıkların birbirlerinden uzak durmasına sebep olan bu elektriksel kuvvetlerin nötralize edilmesiyle kolloid stabilizasyonunun bozulmasıdır (Mackenzie 2010). Katyonik koagülantlar taşıdıkları pozitif elektrik yükü ile atık su içerisinde kolloidler üzerindeki negatif yükü (zeta

potansiyeli) azaltırlar. Son aşamada, Şekil 2.2'de gösterildiği üzere kolloid parçacıklar birbirleri ile çarpışarak daha büyük parçacık olan "flok"ları oluştururlar. Koagülasyon işleminde önemli parametreler temas süresi, pH, karıştırma hızı ve sıcaklıktır. Optimum pH aralığı, negatif kolloidleri gidermede suyun yapısına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Koagülasyon işlemi sadece kolloidlerin destabilizasyonunu sağlamakla kalmaz, aynı zamanda bazı ağır metallerin ve florürün de uzaklaştırılmasını sağlar ve genel olarak, atık su arıtma tesislerindeki süreçlerin en önemli aşamasıdır (Demir 2015).

Çizelge 2.1. Suda bulunan kolloidal ve partiküller maddelerin boyutları

Partikül	Çökme Süresi (saat)	Toplam Yüzey Alanı (m³)	Çap (mm)
Çakıllı kum	8.3×10^{-5}	3.14×10^{-4}	10
Kaba kum	8.3×10^{-4}	3.14×10^{-3}	1
İnce kum	8.3×10^{-3}	3.14×10^{-2}	10^{-1}
Silt	0.55	0.314	10^{-2}
Bakteri	55	3.14	10^{-3}
Kolloidler	5520	3.17	10^{-4}
Kolloidler	55180	2835	10^{-5}
Kolloidler	551880	28350	10^{-6}



Şekil 2.2. Kolloidlerin koagülant eklenmesi ile destabilizasyonu sonucu daha büyük parçacıkların oluşumu.

Çizelge 2.2. Koagülant olarak kullanılan kimi kimyasallar ve özellikleri

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

2.2.2 Koagülant Maddeler

Koagülasyon işlemlerinde genellikle metal tuzları etken koagülant madde olarak kullanılır (Lee 2014). Atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan koagülant maddeler Çizelge 2.2'de verilmiştir (Demir 2015).

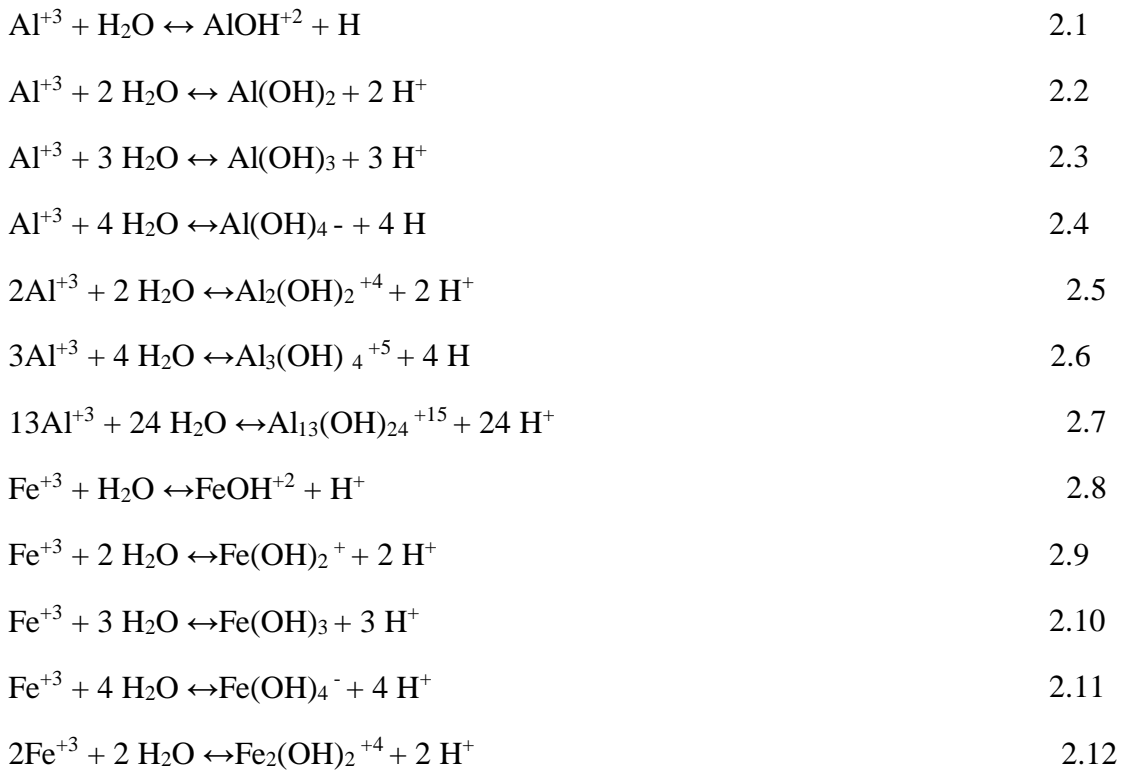
Atık su arıtma işlemlerinde alüminyum sülfat dodekahidrat (alüm) en çok kullanılan koagülant maddedir (Eckenfelder 1989). Alümün suda hidrolizi sonucu oluşan ve hem asit hem de baz gibi davranan alüminyum hidroksit genellikle amfoterdir ve $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ kimyasal

formundadır. Alüm flokların pH 7’de en az çözündüğü bilinmektedir. Bu maddeler için pH 8.2’nin üstünde flok yükü negatiftir, pH 7.6’nın altında flok yükü pozitifdir (Eckenfelder 1989).

Yaygın şekilde kullanılan bir diger koagülant madde demir tuzlarıdır. Alüme göre daha pahalı olan demir tuzları ekonomik kaygılar dolayısı ile endüstride daha az tercih edilirler. Örneğin FeCl₃ suda hidrolizi sonucu geniş bir yüzey alanına sahiptir ve aktif floklar oluşturur. Böylece suda bulunan kimi kirleticiler ve metaller floklara adsorpsiyon işlemi uygulanması ile beraber sistemden uzaklaştırılırlar (Eckenfelder 1989).

Demir tuzları ile optimum koagülasyon pH [4,10], Alüminyum tuzları ile optimum koagülasyon ise pH [5,7] değerleri arasında gerçekleşmektedir. Kolloidler bu tür koagülasyon işlemlerinde hidrate polimerik yapı içerisinde tutulurlar.

Alüminyum ve demirin tuz oluşturmak üzere girdikleri hidroliz reaksiyonları aşağıdaki gibidir (Kakarla 2002),



Bu reaksiyonlar ileride detayları ile ele alınacak olan tesisin atık sularının karakterizasyonunda gerçekleşen temel kimyasal olayları temsil etmekte, ayrıca bu reaksiyonlara arıtma işlemlerinde karşılaşılan sorunları çözmeye sıkça başvurulmaktadır.

2.2.3 Flokülasyon

Koagülasyon sonucunda destabilize olmuş taneciklerin birbirlerine bağlanarak daha büyük kütleli ve çökebilir floklar halini alması işlemine flokülasyon denilmektedir (Eckenfelder 1989). Bu işlemin mümkün olan en kısa zamanda tamamlanması için atık suya ilave edilen flokülantlar genellikle moleküler ağırlıkları 10^6 kg/kmol'den fazla olan ve uzun zincirli sentetik veya organik polimerler olmalıdır.

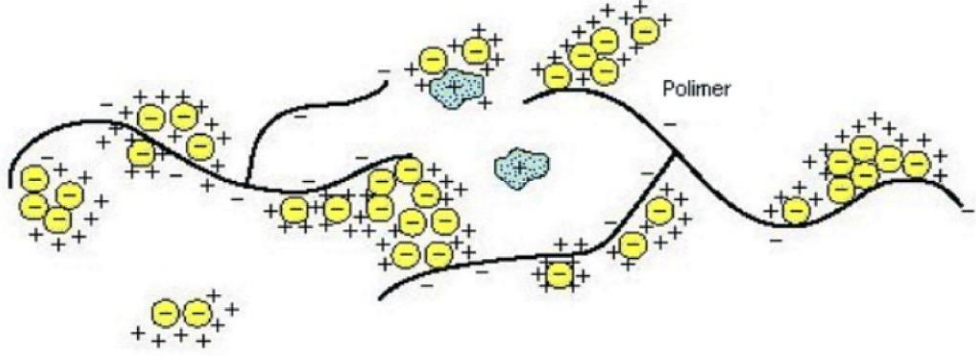
İyonize olabilenler ve iyonize olamayanlar şeklinde sentetik polimerler ikiye ayrılırlar. Polielektrolit, yapısında iyonize olabilen grup taşıyan polimerlerdir iyonlaşabilen gruplarına bağlı olarak anyonik ve katyonik olarak bu polimerler iki gruba ayrılırlar. Noniyonik polimerler ise yapısında iyonize olabilen grup içermeyen olarak sınıflandırılır (Ullman 1985). Çizelge 2.3'de flokülant olarak kullanılan kimi polimerler ve bu polimerlerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Flokülant olarak kullanılan kimi polimerler

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

Flokülasyon işleminde polielektrolit ilavesiyle kullanılan polimerler, floklar arasında Şekil 2.3'de görüldüğü üzere partikülleri birbirlerine bağlayarak yığın oluşumu ve topaklanma meydana getirerek köprü görevi görürler. Polimer molekülünde bulunan uyumlu uçlar

çökmemiş tanecik ile temas ettiğinde tanecik yüzeyine adsorplanır. Bu süreç ilerleyen bölümlerde ayrıntıları ile ele alınacaktır.



Şekil 2.3. Polielektrolit ilavesi ile floklar arasında köprü oluşumu sonucu topaklanma ve yığın oluşumu meydana gelir.

Polimerin bir başka serbest ucu diğer bir uyumlu tanecik ile temas ederse bu uçta köprü oluşur ve yüzeyde tutulur. Anyonik bir polielektrolit, pozitif yüklü çökmemiş maddeler ile reaksiyona girerek adsorbe olur ve yük nötrallenmesi veya köprü oluşumu vasıtası ile partikülün destabilizasyonu sağlanır. Suyun yoğunluğu ve süspansiyon taneciklerinin birbirlerine bağlanması yoluyla oluşan flokların yoğunluğu arasındaki fark yüksek olduğu için, floklar sudan kolaylıkla sedimentasyon yoluyla uzaklaştırılırlar (Demir 2015). Flokülasyon işlemi için polielektrolit kullanımı, taneciklerin boyutunun büyümesiyle daha hızlı çökmesini sağlamanın yanında, su molekülleriyle etkileşimlerini azaltarak sudan daha kolay ayrılmasını ve flokların fiziksel yapısını değiştirerek jelatinimsi olmasını da sağlar (Eckenfelder 1989).

2.2.4 Çökelme

Askıda katı madde içeren ve sudan daha yüksek yoğunluğa sahip olan atık su, akma ve dalgalanma gibi fiziksel kuvvetlere maruz kalmadığı, yani durağan koşullara sahip olduğu zaman bünyesindeki tanecikler yer çekimi etkisi ile çöker. Birbiri içinde neredeyse hiç çözünmeyen ve karışım halinde bulunan bu proses atığı suların fiziksel ve kimyasal özellikleri

elverdiği takdirde, bu karışımdaki durağan ve askıda katı maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan en kolay ve en yaygın metot yer çekimi ile çökelmedir.

Koagülant ve flokülant ilavesi yapılmış atık su, kütleler halinde oluşan flokların çökerek sudan uzaklaştırılması amacıyla çökeltme tanklarına gönderilir. Çökeltme işlemi gerçekleştikçe çöken katı kütlenin üzerinde nispeten temizlenmiş bir su kütlesi meydana gelir ve sıvı-katı ara yüzeyi, tekrardan askı durumuna yönelmesinin veya katının çözünmesinin mümkün olmadığı koşullarda belirgin bir şekilde ortaya çıkar. Üstte kalan berrak su ortamdan uzaklaştırılmak amacıyla deşarj edilir ve dibe çöken çamur tankta bulunan çamur seviyesinin yükselmesi engellemek için belirli aralıklarla sistemden çekilir.

Koagülasyon çamuru, atık su arıtma tesisinde gerçekleştirilen bu işlemler sonrasında atık sudan çöktürülerek giderilen maddeler olarak tanımlanır. Arıtma ünitesinden çıkan ve yüksek oranda su içeren çamurların atık depo alanında depolanabilmesi için susuzlaştırma işleminin uygulanmalıdır (Mackenzie 2010). Bu sebeple oluşan çamurlar, filtre kumaşları arasında preslenerek filtreleme işlemine gönderilirler. Filtreleme sonrası yaklaşık olarak %40 oranında su içeren katı çamur elde edilirken, filtrelenen su tekrar atık su arıtma tesisi dengelemesine gönderilir (Mackenzie 2010).

2.2.5 Koagülasyon-Flokülasyon Prosesi Kaynak Taraması

Rabosky ve ark. yaptıkları bir araştırmada, başlangıç florür iyonu konsantrasyonu 100 mg/L olan bir suda, kireç ile çöktürme işleminden sonra florür iyonu konsantrasyonunun pH 12.9'da 5 - 5.2 mg/L seviyesine düştüğünü gözlemlemişlerdir. Ortama alüminyum polielektrolit ve sülfat eklenmesi ile yapılan koagülasyon deneyi sonrasında ise pH 6 - 7 seviyesine gelmiş, florür iyonu konsantrasyonu 1.7 mg/L'ye düşmüştür. Ancak uygulamanın en önemli dezavantajının fazla miktarda çamur oluşumu ve bunun bertarafı sorunu olduğunu belirtmişlerdir (Rabosky 1974).

Sujana ve ark. (Sujana 1998) sulu ortamdan alüm çamuruna adsorpsiyon ile florür uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında adsorban miktarı, etkileşim süresinin ve başlangıç florür konsantrasyonunun, pH'ın, sıcaklığın ve ortamdaki diğer anyonların varlığının florür giderimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Alüm çamuru ile adsorpsiyon için optimum pH'ın 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 adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Bu çalışmaya göre florür adsorpsiyonunu en fazla etkileyen anyon fosfat olarak bulunmuş, onu takip eden anyonlar ise etki sırasına göre silikat, sülfat ve nitrat olarak verilmiştir ve bununla beraber, ortamdaki anyon konsantrasyonu arttıkça florür adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir. Sujana ve ark. adsorpsiyon sonrası çamurun desorpsiyonunu da incelemişler ve pH 8'den itibaren, adsorbe olan florürün tekrar su ortamına geçtiğini belirtmişlerdir.

2.3 Adsorpsiyon

2.3.1 Adsorpsiyon Mekanizması

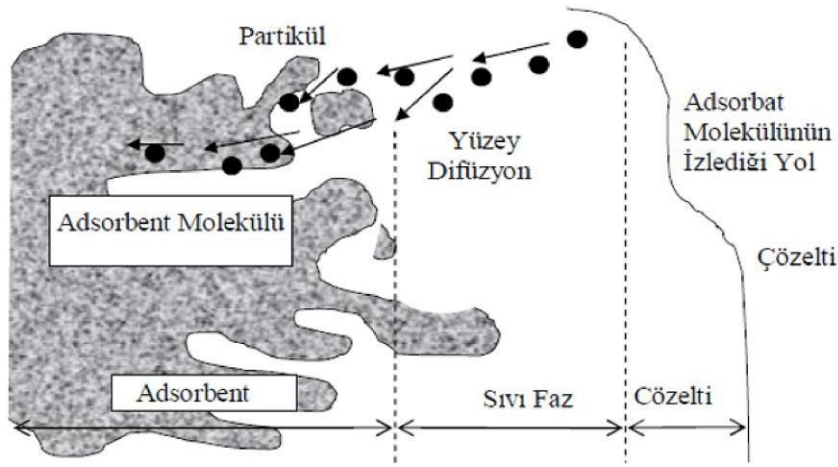
Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır (Mackenzie 2010). Bu etkileşimde birikim gösteren madde **adsorbat**, adsorplayan madde ise **adsorbent** olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon; sıvı-gaz, gaz- katı, sıvı-sıvı ya da sıvı-katı gibi iki faz arasında oluşur ve bu fazları birbirinden ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir. Çevre mühendisliği alanında yapılan araştırma ve uygulamalar genellikle bir sıvı ile bir katı arasındaki arakesit tipini konu edinirler. Katı-sıvı adsorpsiyonu atık su ve içme suyu arıtımında önemli rol oynar. Özellikle toplumsal tüketim sonucu ortaya çıkan atıkların veya doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik/inorganik maddelerin ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanımı ile hem çevreye hem de ekonomiye katkıda bulunmak mümkündür. Adsorpsiyon, atık arıtımında çevre dostu olması ve maliyet düşüklüğü nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir.

Adsorpsiyon su ve atık su arıtımında, istenmeyen koku ve tatların giderilmesinde, biyolojik arıtmayla giderilemeyen küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol gibi), pestisitlerin, nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında, endüstriyel atık sulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde, KOİ ve TOK ihtiyacının azaltılmasında, deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında, deklorizasyon ve bazı ağır metallerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Pollard 1992). Tüm bu uygulama alanlarının çevreye ve doğaya olabilecek en az zarar ve en düşük toplumsal maliyet ile gerçekleşmesi bu tezin konu edindiği bilim dalının başlıca amaçlarından sayılabilir.

Su arıtımında çeşitli kimyasal maddeler adsorpsiyon tekniklerinin uygulanabilmesi için kullanılmaktadır (Gupta 2009). Aktif karbon, reçineler, bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, makroporöz fuller toprağı, Alümina silikajel ve aktif silika en çok bilinen adsorbent maddelerdir (Pollard 1992).

2.3.2 Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon genel olarak çeşitli kimyasallar kullanarak bir fazdan madde çıkarıp diğerinin yüzeyinde yoğunlaştırmak amacı ile kullanılan bir işlem olarak tanımlanabilir (Mackenzie 2010). Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözülmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi yüzeyde etkin olan yüzey enerjilerinin temel bileşen olduğu, çözücü ve adsorbat



Şekil 2.4. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde film ve partikül difüzyonu.

arasındaki görece çekim kuvvetine bağlıdır. Sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi sırasında adsorbent tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılır. Adsorbentın gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde, sıvı içerisindeki büyük moleküller tutulurlar. Bu büyük moleküllerden çok az kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltiden adsorbent madde üzerine olan çözülmüş madde akışı, çözeltide kalan çözülmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder; konsantrasyonun dengeye ulaşması ile çözülmüş madde transferi durur ve kararlı hal koşulları oluşur. Verili bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir etken, sıvı ve katı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliktir (Ullman 1985). Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için aşağıdaki üç koşulun sağlanması gerekmektedir (Mackenzie 2010)

1. Film difüzyonunun gerçekleşmesi işlemidir. Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş moleküllerin ilk olarak adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi işlemidir.
2. Partikül difüzyonunun gerçekleşmesi işlemidir. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen diğer moleküllerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için bir geçişi daha tamamlamaları işlemidir.
3. Adsorpsiyon prosesinin ön koşulları yukarıdaki iki aşamayı tamamlayan çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile tamamlanır. Yukarıda anlatılan adsorpsiyon prosesinin oluşumu Şekil 2.4'de gösterilmiştir.

Adsorpsiyon reaksiyonunun genel tanımının verilmesi, fiziksel ve kimyasal koşulların yanında maddeler arası etkileşimde sağlanması gereken şartların kısaca tanımlanmasından sonra, ilerleyen bölümde adsorpsiyon tipleri verilecektir. Bahsi geçen etkileşimlerin teorik incelenmesi ise takip eden bölümlerde ayrıntısı ile ele alınacaktır.

2.3.3 Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması, damıtılmak istenen maddenin çözücünden katıya duyduğu ilgi ve kaçma özelliğine ile özetlenebilir. Sulu sistemlerde her iki özelliğin birleşimi ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler verimliliği ve elbette çözünebilirlik adsorpsiyonun gerçekleşmesi açısından önem arz eder. Bir sıvı-katı sisteminde, çözücüden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında sıvı ve katı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Adsorpsiyon verimi açısından bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı büyük önem taşır (Şengül 1997).

Adsorpsiyon; kimyasal, biyolojik iyonik ve fiziksel adsorpsiyon olarak dörde ayrılır. Kısaca tanımlamak gerekirse,

- **Biyolojik adsorpsiyon** son yıllarda ortaya atılmış bir hipotez olarak, mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız olarak kirleticilerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabildiğini ileri sürer (Şeker 2007).
- **İyonik adsorpsiyon** elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmasıdır. İyonlar eş yüklü ise boyutu daha küçük olan yüzeye tutulur (Tatlı 2003).

- **Fiziksel adsorpsiyon**, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir (Mackenzie 2010). Fiziksel bir kuvvetin geçerli olduğu bu adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir ve genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısı ile aynı düzeydedir. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı 2003). Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Ayrıca, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından disperse adsorpsiyon ve elektrostatik olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım 2003). Elektrostatik kuvvetlerden gelecek adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde ise, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı oluşur. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının negatif, diğer tarafının pozitif yüklenerek yük ayrılmasına sebep olur. Fazlardan biri sıvı diğeri katı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Katı yüzey arasındaki çekim kuvveti ile çözeltide bulunan iyonlar çift tabakanın özel yapısını belirler. Buna göre su ile temas ettiğinde, birçok katı bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine ve adsorplanan maddenin molekül yapısına bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir. Diğer taraftan, sıvının içindeki ve disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini arttıran maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha az, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ise daha fazladır. Bu durumda birinci halde adsorpsiyon pozitif iken, ikinci halde negatiftir (Erkut 2008).
- **Kimyasal adsorpsiyon**, katı yüzey arasındaki fonksiyonel gruplar ile adsorplanan maddenin kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri tek tabakalı, yüksek enerjili ve tersinmezdir. Bunun sebebi temel olarak çözünen moleküllerin, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmasıdır. Adsorplanan ve adsorban arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına muadil bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20 - 100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı görülmüştür. Tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon, birçok hallerde, teorisi Taylor tarafından şekillendirilmiş olan katının

bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım 2003).

Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşenlerden farklılık göstermektedir. Düşük sıcaklık adsorpsiyon bütün hallerde meydana gelir ve fiziksel Van der Waals adsorpsiyonu olarak tanımlanır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu ise aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur (Al.Ghouti 2003). Diğer bir ifade ile, kimyasal adsorpsiyon ancak iyonik adsorpsiyonda olduğu gibi karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Babel 2003).

2.3.4 Adsorpsiyon Esasları

Yüzey Etkileşimleri

Yüzey veya ara yüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, yüzeydeki atom ve adsorplanan madde moleküller arasındaki bağ veya iyon kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplanan moleküllerin çözelti fazına bağlı olan belirli özellikleri (çözünürlük ve temel olarak yüzey gerilimi) ile belirlenir (Walter 1985). Örneğin, birçok organik bileşik, pek çok bileşiğin sulu sistemlerinin enerji denklikleri, gaz-sıvı ve katı-sıvı ara yüzeylerindeki ayrımında oluşmakta, suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmektedir. Adsorpsiyonun boyutu, çözünmeye karşı gösterdiği direncin şiddeti veya bileşiğin çözücü fazındaki çözünmezliği ile belirlenmektedir. Kullanılan çözücüye bağlı olarak maddenin çözünmezliği önemli rol oynamaktadır. Bu çözücü tarafından adsorplanan maddenin diğer fazlar ile ara yüzeydeki adsorplanma eğilimi belirlenmektedir (Walter 1985).

Adsorplanan - Çözücü Özellikleri

Bir çözücü-adsorplanan-adsorban sistemi için, çözücüden bir katıya doğru şekillenen adsorpsiyon, kimi karakteristik özelliklerin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas itici güç, adsorplanan maddenin çözünmezlik karakteristiği veya adsorplananın adsorban yüzeyiyle olan yakınlığı ile belirlenebilmektedir. Adsorplanan moleküller için, konsantrasyon, molekül kütlesi, molekül boyutu ve yapısı, moleküler polaritesi, konŞekilasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir (Walter 1985). Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en orantılı büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır (Sawyer 1978). Genel olarak, bir bileşiğin çözücüdeki adsorpsiyonunun derecesi ile bu bileşiğin aynı çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olmaktadır. Örneğin, kütlesi veya molekül boyutunun artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli bir kimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü

azalmaktadır. Bu durumun temel sebebi, bileşiğin karbon atom sayısı artarken hidrokarbon özelliğinin artmasıdır. Böylelikle, sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon homolog bir seri şeklinde artmaktadır (Walter 1985). Bu artış, büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerin sudan uzaklaşması sonucu artan sayıda su (H₂O) bağlarının oluşumu ile açıklanır. Hızın moleküler boyuta bağlılığı ancak belirli bir kimyasal sınıf içinde veya bir homolog seri içinde genelleştirilebilir. Bir kimyasal sınıfın büyük molekülleri adsorpsiyon için daha yüksek enerji veya itici güç içermekte ise, diğer bir kimyasal sınıfın küçük moleküllerinden daha hızlı adsorplayabilmektedir. Buraya kadar anlatılanlara örnek olarak organik bileşiklerin iyonik olması verilebilir. Yağ asitleri, fenoller, aminler ve çeşitli pestisidler uygun pH şartlarında suda iyonize olan maddelerden bazılarıdır. Genellikle bileşiklerin belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyonizasyonu değiştirmekte ve bu durum adsorplama yeteneğini etkileyebilmektedir.

Amfoter bileşiklerle ilgili çoğu incelemeler göstermektedir ki; adsorplanan bileşikler yapısal olarak basit olarak nitelenebilirken, elektrostatik veya değişim reaksiyonları önemli olmadığı sürece, su gibi polar çözünenlerden adsorpsiyon, doğal türlerin karşısındaki iyonik formlardan daha büyük olmaktadır. Bileşikler karmaşık bir yapı halini aldıkça iyonizasyonun etkisi azalmaktadır. Polar bir çözünen polar bir adsorbanla, apolar bir çözücü içinden sağlam bir şekilde ve yüksek oranlarda adsorplanmaktadır. Diğer taraftan tersi olduğunda, polar bir çözücü apolar bir adsorban tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki yük ayrımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetric bileşik daha çok veya daha az polar olabilir fakat çok çeşitli tipteki fonksiyonel gruplar yüksek polariteli bileşikler üretmeye yatkın olmaktadır. Bunun örnekleri hidroksil, karboksil, nitro, nitril, karbonil, sülfon ve amin gruplarıdır. Ethanol (C₂H₅OH) polardır, hidroksil grubu negatif iken buna karşılık etil grubu pozitifdir. Örneğin sudaki çözünme, suyun pozitif hidrojen atomları ile çözünenin negatif grubu arasında hidrojen bağı oluşumu içerirken, suyun oksijen tarafında tersi söz konusu olmaktadır. Böylece, suyun çözünürlüğünün artan polariteyle beraber artması beklenmektedir (Erkut 2008).

Sistem Özellikleri

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir ve verili bir sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi veya denge boyutunun genellikle azalan sıcaklıkla beraber arttığı gözlenmektedir. Diğer taraftan, genellikle adsorpsiyon kinetiği difüzyon üzerinden kütle aktarımı ile kontrol edildiğinden, sıcaklığın artması ile dengeye ulaşma hızı çoğunlukla artmaktadır. Hidrojen ve hidroksit iyonları, sulu faz uygulamalarında sıkça kullanılan adsorbanlarla etkileşim halinde olduğundan, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenmektedir. pH,

bileşiklerin iyonizasyon derecesini yöneterek adsorpsiyonun büyüklüğünü de etkilemektedir (Erkut 2008). Doğal türler (asetik asit, fenol molekülleri) iyonik formlara göre (asetat iyonları, fenolat iyonları, vb.) sulu fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadır. Adsorplanan karışımın bileşikleri hep birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, her biri bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Adsorplananların benzerlikleri adsorplanma derecesi ile değişmezse ve aralarında adsorpsiyonu geliştiren belirli etkileşimler yoksa, adsorpsiyon kapasitesi ve hızında düşüş beklenebilir. Bu durum, genellikle birden çok bileşiğin adsorpsiyonunun, her biri için var olan yüzey aktif bölgelerinin sayısını düşürmesi ile açıklanabilir (Erkut 2008). Saf olarak bulunduğu çözeltilerdeki durumuna göre, çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde daha az adsorbe olmaktadır. Bunun sebebi, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddeler ile olan adsorbe olma rekabetidir (Sawyer 1978). Gözenekli adsorbentlerdeki difüzyon kontrollü adsorpsiyon hızı ile ilgili olarak verilebilecek bilgi, adsorplananın karışım halinde olduğu sistemlerdeki çok yavaş difüzlenen türlerin daha hızlı difüzlenenlerin tutunma hızını bastırabilmesidir (Erkut 2008).

2.3.4 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerden başlıca; adsorbentın özellikleri, sıcaklık karıştırma hızı, adsorbent moleküllerin boyutu, adsorbantın çözünürlüğü ve pH olarak sıralanabilir. Bu etkenler ilerleyen bölümlerde sırası ile ele alınacak ve açıklanacaktır.

Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, sistemin içerisinde yer alan maddelerin karışıma giren miktarlarına bağlı olarak partikül difüzyonu veya film difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Film difüzyonu hızı, Düşük karıştırma hızlarında taneciğin etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından sınırlayıcı etkindir. Film difüzyon hızı, karışım yeterli oranda sağlandığında, hızı sınırlayıcı etmen olan partikül difüzyon noktasına doğru artar. yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde partikül difüzyonu, genelde hızı sınırlandıran faktördür (Sawyer 1978).

Adsorbentın Özellikleri

Yüzey alanı ve partikül boyutu kullanım açısından bir adsorbentın en önemli özelliğidir. Adsorpsiyon hızı arttıkça partikülün büyüklüğü azalır. Sabit boyuttaki parçacıkların

adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon hızı belli bir doz aralığındaki adsorbent in dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir (Sawyer 1978). Bu dozaj, çökelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda ciddi değişiklikler meydana getirmektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi için ikinci değişken olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Spesifik yüzey alanı adsorpsiyon miktarı ile doğru orantılıdır. Toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilen kısım, spesifik yüzey alanıdır. Bu tanım gereği belirli bir ağırlıktaki katı adsorbent in sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, poroz gözenekli ve katının daha küçük parçalara ayrılmış hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, gözenekli olması ile yani katı adsorbent in birim yüzey ağırlığı ile artış gösterir. Adsorbent in yüzey alanını belirlemek zor olduğu için adsorbatın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ölçü olarak alınır. Adsorbent in yüzey alanı genişledikçe adsorplanan madde miktarı da artar.

Adsorbent Molekülünün Büyüklüğü

Moleküler boyut, moleküller adsorplanmak üzere partikülün gözeneklerine girdiğinden adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Yapılan araştırmalar alkoller, aldehitler veya alifatik asitler gibi bileşiklerle yapılan adsorpsiyonda, molekül boyutu arttıkça adsorpsiyon da arttığını göstermiştir (Sawyer 1978). Bu kısmen bir molekül ve karbon arasındaki çekim kuvvetinin büyüklüğünün, molekül boyutunun gözenek boyutuna yaklaştıkça artması ile açıklanabilir (Mackenzie 2010). Birçok atık su farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu tanecikler, daha küçük boyutlu taneciklerin adsorbent in gözenekleri içine girmesini engeller -buna literatürde moleküler perdeleme adı verilir - ama hem moleküllerin hem de partiküllerin düzensiz şekilleri bu perdelemeyi önler. Küçük bileşenlerin daha hareketli olmaları, büyük moleküllerin giremeyecekleri gözeneklere girmelerini ve daha büyük hızlarda difüze olmalarını olanaklı kılar.

Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Çözünürlüğü

Adsorpsiyon dengesini kontrol eden önemli faktörlerden biri adsorbatın çözünürlüğüdür. Bir maddenin adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır (Mackenzie 2010). Çözünürlük ne kadar yüksek ise adsorbent ile çözelti arasındaki bağ o derecede kuvvetlidir, bu durum adsorpsiyon miktarının düşük olduğu anlamına gelir. Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik ortamda bulunmaktadırlar. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde, nötr türler için en yüksek oranda yüklü türler için ise adsorpsiyonun en düşük

oranda, gerekleŖtiđi gözlenebilir (Walter 1985). Kompleks bileŖikler için iyonlaŖma daha dŖk oranda etki eder. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural bulunmaktadır; polar bir madde daha polar olan bir fazı tercih eder. Diğer bir ifade ile polar bir adsorbent tarafından polar olan bir madde, polar olmayan bir zelti içerisinde olduğu hale göre daha kuvvetli bir Ŗekilde adsorbe edilir (Walter 1985). znr bileŖiklerin, znmeyen bileŖiklerden daha zor adsorbe olmasının sebebi zcler için kuvvetli bir çekiciliğe sahip olmasıdır.

Adsorpsiyon Ortamının pH Değer

PH, Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktördür. Adsorpsiyon derecesini adsorpsiyonun oluŖtuđu zeltinin pH'ı kimi nedenlerden dolayı etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir Ŗekilde adsorbe olmalarından ötürü diğer iyonların adsorpsiyonu zeltinin pH'ından etkilenmektedir (Mackenzie 2010). pH iyonlaŖma derecesini kontrol etmese bile bazik veya asidik bileŖiđin iyonlaŖması adsorpsiyon reaksiyonunu etkilemekte adsorpsiyona etki etmektedir. Ancak belirli pH değerlerinde, adsorpsiyon iŖleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması önemli iken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise dŖk pH değerlerinde gerekleŖerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olmaktadır. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Sawyer 1978).

Adsorpsiyon Sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa bağlı olarak reaksiyonun ekzotermik veya endotermik oluŖuna göre değerir. Birçok reaksiyonda sıcaklık arttığında genellikle reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir (Sawyer 1978). Adsorpsiyon iŖleminde ise sıcaklık adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Bu etkinin ne yönde olacağı tepkimeye giren maddelerin iyon yüklerine ve karakteristik özelliklerine bağlıdır (Mackenzie 2010).

Adsorpsiyon Dengesi

Silikajel, zeolitler veya aktif karbon gibi diğer adsorbentlerin adsorpsiyon mekanizması iyon değerirme gibi kolay değerildir. Birden fazla farklı proses bir arada yer alabilir. Van der Waals kuvvetleri veya iyon atraksiyonu prosesi etkileyebilir (Sawyer 1978).

Adsorbent Olarak Aktif Karbon

Aktif karbon adsorbent olarak çeşitli maddeleri verimli adsorplama yeteneğinden dolayı en sık kullanılan poröz adsorbentlerden biridir (Erkut 2008). Aktif karbon adsorpsiyon teknolojisi, kirleticilerin klasik arıtma yöntemleri (mekanik, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri ve bunların birleşimi) ile giderilemediği durumlarda, özellikle biyolojik arıtma ünitelerinde ayrışamaz nitelikteki maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknolojisinde esas olan husus, aktif yüzey alanı büyük, rejenere edilebilen ve basınçla dejenere olmayan, ayrıca ekonomik değeri bulunmayan adsorbentlerin kullanılmasıdır. Aktif karbon, ağaç, kabuk (findık, badem ve ceviz kabuğu), hayvan kaynaklı (hayvan kemiği) ve petrol gibi karbon içerikli maddelerden üretilebilmektedir. Aktif karbon tüm arıtım teknolojilerinde renk, koku ve tat gideriminde, evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında, içme sularının arıtımında, çok kolaylıkla kullanılabilir. Aktif karbon, bünyesinde Levis bazları ve yüzey hidroksi gruplarını (C-O-) olarak adlandırılan maddelerden (C-OH-) bileşikleri ihtiva eder ve bu gruplar ortamın pH'ına bağlı olarak hareket eder (Mackenzie 2010). pH değıştikçe aktif karbon yüzeyindeki kompleks madde türleri de değışmektedir. Bu nedenle ortamın pH'ı adsorplama proseslerinde ana etken olarak ele alınmaktadır. Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliğı geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu yüzey alanı yaklaşık olarak 1000 m²/g'dır (Mackenzie 2010). Materyal granüllerin veya partiküllerinin küçük geometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşmasıyla meydana gelmektedir. Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına rağmen, mikro-gözenekli yapısı, geniş yüzey alanı, yüzey reaktivitesi ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi bu adsorbenti adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır (Kestioğlu 1989).

Adsorpsiyon işlemi ile ilgili tanımlar, çeşitleri, reaksiyonun esasları ve etki eden parametreler verildikten sonra, bir sonraki bölümde deneyleri gerçekleştirilmiş olan bir diğer işlem, ozon reaksiyonları incelenecektir. Benzer tanımlar bu reaksiyonun teorik alt yapısını oluşturmak için verilecek ve ozonun organik peroksitlere etkisi ayrıca ele alınacaktır.

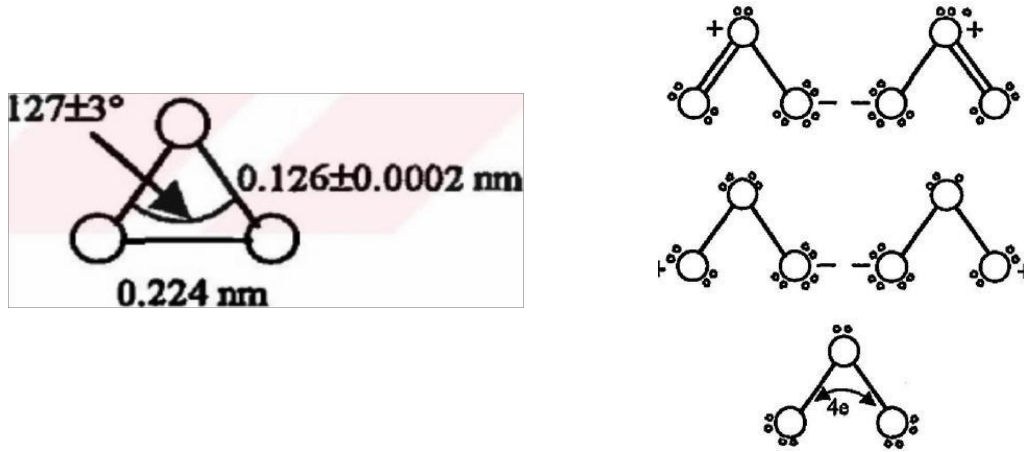
2.4 Ozon

2.4.1 Ozonun Fiziksel ve Termodinamik Özellikleri

Oksijenin bir allotropu olan ozon (O₃), normal sıcaklıkta mavi renkli bir gazdır ve genellikle oksijen veya hava ile karışık halde, seyreltik olarak bulunur. Ancak belirli bir tabaka

kalınlığının altında ve düşük konsantrasyonlarda rengi ayırt edilemez. Sıvı ozon mavimsi-siyah bir renge sahiptir ve ışık geçirmez, kristalleri ise mor-mavi renklidir. Kökenine inmek gerekirse, kükürt dioksit ve fosforuhatırlatan kendine has ve keskin bir kokusu vardır. Bu kokusundan dolayı ismini, Grek dilinde kokan anlamına gelen ozein kelimesinden almıştır. İnsanın koku alma duyusu ozona karşı çok hassastır ve $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-4} \text{ g/m}^3$ (0.01 - 0.05 ppm, hacimsel) konsantrasyonundaki ozonu hissedebilir. Ozon atmosferde 0.1 ppm'in üzerinde bulunduğu anda insan sağlığına zararlıdır (Mackenzie 2010).

Elektron difraksiyon ölçümleri, gaz halindeki ozonun en yaygın formundaki üç oksijen atomunun, Şekil 2.5'de gösterildiği gibi, tepe açısı $127 \pm 3^\circ$ olan bir ikizkenar üçgen oluşturduğunu ortaya koymuştur. İkiz kenarlar $0.126 \pm 0.0002 \text{ nm}$ ve taban uzunluğu 0.224 nm olmakla birlikte, tabandaki oksijen atomları arasında herhangi bir bağ yoktur (Sevimli 2000).



Şekil 2.5. Elektron difraksiyon ölçümleri, gaz halindeki ozonun en yaygın formundaki üç oksijen atomunun, bilinen açılarla bir ikizkenar üçgen oluşturduğunu göstermiştir (Sevimli 2000).

Kararsız bir gaz olan ozon, oksijen (O_2) molekülünün atomlarına ayrıldıktan sonra başka bir oksijen molekülü ile birleşmesi sonucu meydana gelir. Oksijen molekülünü ayırmak için gerekli enerji kaynağı doğal olaylardan ortaya çıkabilir veya endüstriyel ortamda üretilebilir (Ullman 1985). Ozon, fotokimyasal/radyokimyasal reaksiyonlar, elektroliz veya oksijenin bulunduğu gaz ortamına elektrik akımı verilmesi ile elde edilebilir (Mackenzie 2010). Güneş ışığı, ultraviyole ışığı ve şimşek çakması doğal olarak ozon oluşumuna neden olabilecek kaynaklardır. Doğal yollardan 1 atmosfer (atm) basınç ve $273 \text{ }^\circ\text{K}$ sıcaklıkta ozon oluşumunun entalpileri aşağıdaki gibidir:



Buna karşılık, olası bir sıcaklık artışında oluşumun entalpisi de artar, örnek olarak 373 °K sıcaklıkta



denklemleri ortaya çıkar ve tüm reaksiyonlarda oluşumun entalpisi patlama enerjisi ile tanımlanır (Sevimli 2000).

2.4.2 Ozon Kimyası

Normal sıcaklık ve basınçta gaz halinde olan ve oksijenin bir allotropu olan ozon (O_3), kararlı olmayan bir yapıya sahiptir. Gaz veya sıvı ortamda bulunan ozon oksijene dönüşme eğilimindedir. Ortam sıcaklığının yükselmesi bozunma hızını artırır. Sıcaklık 270 °C civarına ulaştığında bu dönüşüm anlık bir hızla gerçekleşir. Ortamda bulunan nem; mangan dioksit, gümüş, brom sodyum hidroksit, azot pentaoksit platin, sodyum bikarbonat, klor gibi maddeler dekompozisyon olayında katalizör etkisi yaparlar (Sevimli 2000). Ozon ayrıca fotokimyasal reaksiyonlar sonrasında bozunmakla birlikte, suda çözünürlüğü şartlara bağlı olarak 10 kat ve yoğunluğu oksijenin 1.5 katı daha fazladır (Sevimli 2000).

Kendine has moleküler yapısı ile ozonun etken olarak yer aldığı kimyasal reaksiyonlar yakından ilgilidir. Ozonun oksijen atomlarından birisi rahatça ayrılabilir ve ayrılan oksijen atomu başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimindedir yani kararlı halde değildir. Bu durum ozonu pratik olarak güçlü bir oksitleyici yapar. Bütün organik maddelerle reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidan olmasının temel sebebidir.

Ozon bu güçlü oksitleme eğilimi ile örnek olarak, sülfite sülfata ve nitrite nitrata, mangan dioksiti mangan veya permanganata, kromu kromat veya dikromata, iki değerlikli demiri üç değerlikli demire dönüştürür (Langlais 1991). Ozon organik maddelerin karbon bağlarını kolayca parçalar ve kimi zaman aromatik halkayı kırabilir, Şekil 2.6'da ozon ve diğer kimi oksidanlar ile oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Sevimli 2000). Bunlara ek olarak, ozon kimi organik maddeleri ancak kısmen oksitleyebilir ve oksitlenen ara ürünler ozonla daha fazla okside olamazlar.

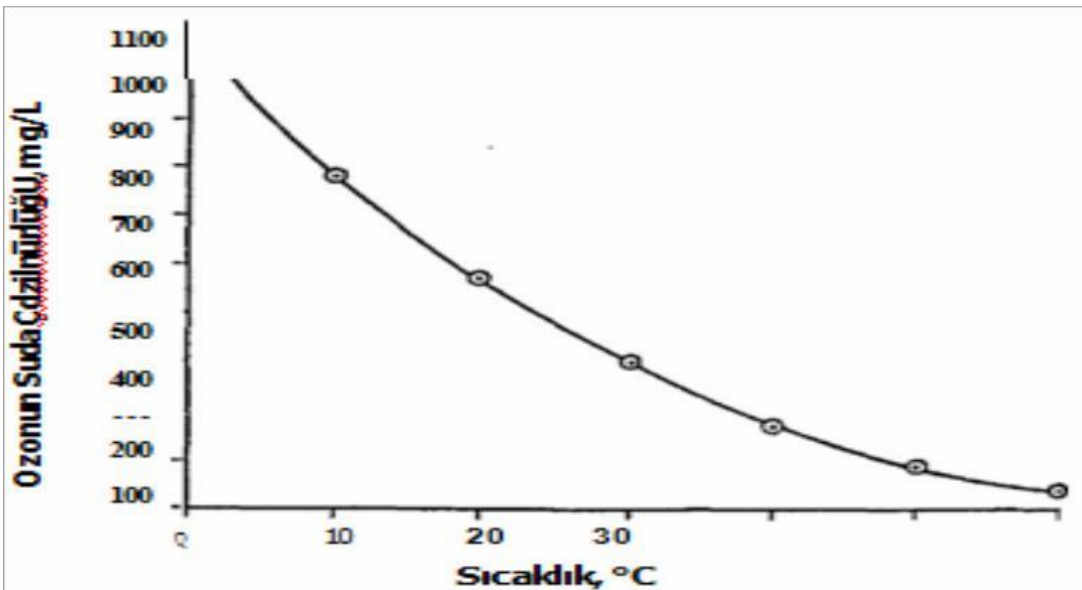
Oksidanlar	Volt/NHE*	C
Hor (gaz halinde)	$F_2+2e^- \rightarrow 2F^-$	2.80
Serbest Hidroksil Radikali	OH^\cdot	2.07
Ozon	$O_3+2H^++2e^- \rightarrow O_2+H_2O$	1.78
Hidrojen Peroksit	$H_2O_2= O_2+2H^++2e^-$	1.70
Hidroperoksil Radikal	HO_2^\cdot	1.69
Permanganat (35H511.5)	$4MnO_4^-+2H_2O \rightarrow 4MnO_2+8H^++5e^-$	1.51
Permanganat (3<pH)	$Mn^{2+}+4H_2O \rightarrow HClO+H^++2e^-$	1.49
Hipoklorik Asit	Cl_2+H_2O	1.36
Klor	$\frac{1}{2} Cl_2+e^- \rightarrow Cl^-$	1.33
Hipobromik Asit	$HOBr+H^++2e^- \rightarrow Br^-+H_2O$	1.27
Klor Dioksit	$ClO_2+4H^++5e^- \rightarrow Cl^-+2H_2O$	1.23
Oksijen (asit ortam)	$O_2+4H^++4e^- \rightarrow 2H_2O$	0.40
Oksijen (bazik ortam)	$O_2+H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.99
Hipido Asit	$HOI+H^++e^- \rightarrow I^-+H_2O$	1.07
Brom (sıvı)	$Br_2+2e^- \rightarrow 2Br^-$	0.54
iyot	$I_2+2e^- \rightarrow 2I^-$	

*NHE: Hidrojen elektrotuna göre

Şekil 2.6. Ozon ve diğer kimi oksidanlar ile oksidasyon potansiyelleri (Sevimli 2000).

2.4.3 Ozonun Suda Çözünürlüğü

Ozonun suda çözünürlüğü oksijene kıyasla görece daha fazladır. Ancak, çözünürlük Henry kanununa göre (Langlais 1991) kısmi basınca bağlı olduğundan normal basınç ve sıcaklık altında litrede (birim hacimde) birkaç mg'dan daha fazla konsantrasyon elde etmek zordur. Ozonun teorik olarak 20 °C'de sudaki çözünürlüğü 570 mg/L'dir. Bu çözünürlük diğer gazlarda da olduğu gibi artan sıcaklık ile birlikte düşer. Şekil 2.7'de verilen grafik ozonun teorik olarak 1 atmosfer kısmi basınç altında saf suda çözünürlüğünü sıcaklığa bağlı olarak göstermektedir.



Şekil 2.7. 1 atmosfer kısmi basınç altında ozonun saf suda çözünürlük eğrisi.

Ozonun suda dengede ve doymuş haldeki konsantrasyonu $[O_3]^*$, çözünürlük (S) veya bir absorpsiyon katsayısı olan F^3 ile ifade edilebilir (Mackenzie 2010). Çözünürlük (S), belli bir basınç ve sıcaklık altında, 1 atmosfer basınç altında dengede olan bir gazın varlığında, her birim hacim sıvıda çözünen ozon hacmi olarak tanımlanır ve çözünürlük yerine bazen çözünürlük oranı da kullanılmaktadır (Langlais 1991). Çözünürlük oranı bir rölatif konsantrasyondur ve sudaki ozon konsantrasyonunun (mg/L), gazdaki ozon konsantrasyonuna (mg/L) oranı olarak tanımlanır. Genellikle Bunsen absorpsiyon katsayısı olarak adlandırılan F^3 , bir atmosfer basınç altında ve belirli bir sıcaklıkta, birim sıvı hacminde çözünen denge durumundaki gaz hacmidir (Mackenzie 2010). Bunsen absorpsiyon katsayısı, gazın kendi basıncından sıvının buharlaşma gerilmesinin çıkarılması ile elde edilir.

2.4.4 Ozonun Bozunmasına Hidrojen Peroksit Etkisi

Ortamda hidrojen peroksit (H_2O_2) bulunması ozonun bozunmasına etki eden bir diğer parametredir. Zayıf bir asit olan hidrojen peroksit suda kısmi olarak çözünerek hidroperoksit iyonuna (HO_2) dönüşür. Hidroperoksit iyonu oldukça reaktiftir ancak hidrojen peroksit iyonları ozon ile görece düşük hızda reaksiyona girer. Ozonun pH seviyesi ile birlikte, hidrojen peroksit ile dekompozisyon hızı artar. Ozonun hidrojen peroksit ile dekompozisyon denklemi Şekil 2.8'de verilmiştir (Sevimli 2000).

Burada k'' ($5.5 \pm 1.0 \times 10^6$ L/M), ozonun hidrojen peroksit ile dekompozisyon hız sabitini göstermektedir (Langlais 1991). Bu hız sabiti OH^- veya diğer reaktif anyonlar ile karşılaştırıldığında görece büyüktür. Bundan dolayı çok düşük konsantrasyonlardaki HO_2^- bile ozon dekompozisyon reaksiyonlarının başlaması için yeterlidir.

Hoiguk, Staehelin ve Bader Mekanizması		Gordon, Tomiyasu ve Fukutomi Mekanizması	
$O_3 + HO_2 \rightarrow HO_2 + O_2$	$k_1 = 70 \text{ l/Ms}$	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$k_1 = 40 \pm 2 \text{ l/Ms}$
$H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot OH$	$k_2 = 10^4 \text{ Wönlüşme sb.}$	$HO_2 + O_3 \rightarrow O_3 + HO_2$	$k_2 = 2.2 \times 10^6 \text{ l/Ms}$
$O_3 + O_2 \rightarrow O_3 + F_2O_2$	$k_3 = 1.6 \times 10^9 \text{ l/Ms}$	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_3 = 10^{10}$
$O_3 + H^+ \rightarrow H^+ + O_3$	$k_4 = 5.2 \times 10^9 \text{ l/Ms}$	$O_2 + O_3 \rightarrow O_3 + O_2$	$k_4 = 1.6 \times 10^9 \text{ l/Ms}$
	$k_5 = 2.3 \times 10^2 \text{ l/s}$	$O_3 + H_2O \rightarrow O_3 + H_2O$	$k_4 = 20-30 \text{ l/Ms}$
$HO_3 \rightarrow OH + O_2$	$k_6 = 1.1 \times 10^6 \text{ l/s}$	$O_3 + HO_2 \rightarrow O_3 + HO_2$	$k_5 = 6.0 \times 10^9 \text{ l/Ms}$
$O_3 + HO_2 \rightarrow HO_2 + O_3$	$k_7 = 2.0 \times 10^9 \text{ l/Ms}$	$O_3 + HO_2 \rightarrow O_3 + HO_2$	$k_6 = 2.5 \times 10^9 \text{ l/Ms}$
$HO_4 \rightarrow HO_4 + O_2$	$k_8 = 2.8 \times 10^4 \text{ l/s}$	$O_3 + HO_2 \rightarrow O_3 + HO_2$	$k_7 = 3.0 \times 10^9 \text{ l/Ms}$
$HO_4 + HO_2 \rightarrow HO_4 + HO_2$	zincir kırılma reak.	$O_3 + HO_2 \rightarrow O_3 + HO_2$	$k_8 = 4.2 \times 10^8 \text{ l/Ms}$
$HO_4 + HO_2 \rightarrow HO_4 + HO_2$	zincir kırılma reak.	$CO_3 + HO_2 \rightarrow CO_2 + O_2 + O_2$	

HO_2 : Hidroperoksit Radikali, O_2 : Stiperoksit Radikal iyonu, O_3 : Ozonid Radikal iyonu

Şekil 2.8. Ozonun bozunmasına ait hız denklemleri (Sevimli 2000).

2.4.5 Sulu Çözeltilerde Ozon Reaktivitesi

Suda ozon tarafından başlatılan oksidasyon reaksiyonları oldukça karmaşıktır. Ozonun sadece bir kısmı sudaki çözülmüş maddeler ile reaksiyona girer, diğer kısmı ise reaksiyona girmeden bozunur. Ozonun sudaki çözülmüş organik veya inorganik maddeler ile olan reaksiyonları, ozon molekülünün doğrudan reaksiyonu ve ozonun bozunması sonucu ortaya çıkan ve oksidasyon potansiyeli ozondan daha büyük olan OH^\cdot gibi serbest radikal reaksiyonu olarak iki farklı yoldan tanımlanabilir. Bu reaksiyon ürünleri ve radikaller ozonun bozunmasını artırır. Ozon tüketen bir mekanizmaya sahip olan radikal tip reaksiyonlar, ozonun çözülmüş maddeler ile olan doğrudan reaksiyonu ile beraber meydana gelebilir (Sevimli 2000).

Ozonun doğrudan reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için moleküler ozon halinde olması gereklidir, bu tip reaksiyon oldukça serbest ve seçici hidroksil radikalinin reaksiyonuna kıyasla oldukça yavaştır (hız sabiti, $[1, 10^3] \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Serbest radikal reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için organik maddeler ile çok hızlı reaksiyon veren (hız sabiti $[10^8, 10^{10}] \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) bir ara ürün olan ve reaksiyonlarında seçici olamayan hidroksil radikalinin meydana gelmesi ve ozonun bozunması gerekir (Sevimli 2000).

2.4.6 Ozonun Doğrudan Reaksiyonları

Ozon, reaksiyonlarında nükleofilik, dipol ve elektrofilik davranışlar gösterir (Dore 1985). Ozonun bu üç tip davranışı sırasıyla şu şekilde açıklanabilir: Ozon bir dipol gibi davranarak, doymamış bağlara 1-3 dipolar cyclo ilavesine rehberlik eder ve birincil ozonid (I) oluşur. Su gibi protonik bir çözücüde, oluşan birincil ozonid (I) karbonil bileşiklerine (aldehit veya keton) ve zwitterion'a (II) bozunur. Zwitterion (II) hızlı bir şekilde hidroksi-hidroperoksife (III) dönüşür. Hidroksihidroperoksit yine (III) çok hızlı bozunarak karbonil bileşiklerine ve hidrojen peroksite dönüşür.

Ozon molekülünün sudaki çözünmüş maddeler ile reaksiyonlarındaki ikinci davranış türü elektrofilik ataktır. Ozonun bu davranış biçimi, özellikle aromatik bileşiklerin bulunduğu, yüksek elektron yoğunluğa sahip ortamda ortaya çıkar. Bu reaksiyonlarda, bir aromatik halkaya geçen elektron veren gruplar (OH, NH₂) ve benzer bileşikler, para ve orto pozisyonunda yerleşmiş karbonlar üzerinde yüksek elektron yoğunlukları gösterirler ve bu pozisyonları ile ozonla çok iyi reaksiyon verirler (Dore 1985). Aksine elektron çeken gruplar (-COOH, -NO₂) deaktivatör olduklarından ozonla çok az reaksiyona girerler, bu duruma iyi bir örnek asetofenon olarak verilebilir.

2.4.7 Ozonun Pratik Uygulamaları

Çevre mühendisliğinde ozon, ilk olarak 1906 tarihinde dezenfeksiyon amacıyla kullanılmıştır (APHA 1992). İçme suyunun dezenfeksiyonunda kullanılan klorun, sudaki organik maddeler ile klorlu organik bileşikler (AOX) oluşturması ve bu bileşiklerin bir çoğunun kanserojen nitelikte olması gibi sebepler suların dezenfeksiyonunda ozonlamanın önemini arttırmıştır.

Günümüzde ozon, su ve atık su arıtımı başta olmak üzere çevre mühendisliği uygulamalarının hemen her alanında kullanılmaktadır (Langlais 1991). Başlıca kullanım alanları kimi başlıklar halinde verilebilir:

- **İçme suyu arıtımında:** Tat, koku ve renk giderimi, dezenfeksiyon, sterilizasyon, organik maddelerin oksidasyonu, alg giderimi, toksik maddelerin giderimi (fenoller, siyanür, deterjanlar ve kanserojenler gibi) mikro-kirleticilerin oksidasyonu, demir, mangan ve diğer ağır metallerin giderimi olarak örneklendirilebilir (Langlais 1991).

- **Atık su arıtımında:** BOİ ve KOİ giderimi, renk giderimi, biyolojik arıtılabilirliğin artırılması (ön arıtma), koku giderimi, organik ve inorganik maddelerin dekompozisyonu veya giderilmesi (fenoller, siyanür, ağır metal iyonları, deterjanlar, ve kompleksleri, kanserojen bileşikler, boyar maddeler, petrokimyasal kirleticiler, kağıt endüstrisi kirleticileri gibi), uçucu organik maddelerin oksitlenmesi, bulanıklığın azaltılması, çözülmüş oksijenin artırılması, arıtma tesisi çıkış sularının dezenfeksiyonu, çöktürmeyi önleyici mikroorganizmaların (filamentous) giderilmesi, biyolojik çamurun kısmi oksidasyon ile substrat olarak geri devredilmesi, biyolojik çamur bileşimindeki organik maddelerin kısmi veya tamamen oksitlenmesi olarak sıralanabilir (Beltran 1999).

Oldukça geniş bir uygulama sahası olan ozonun diğer oksidantlara olan avantajlarının yanında kimi dezavantajları da bulunmaktadır. Olumlu yönlerinden başlamak gerekirse (APHA 1992),

- Diğer dezenfektanlara kıyasla daha hızlı ve iyidir. Dezenfeksiyon sırasında klor gibi suyun NH_3 mevcudiyetinden ve pH'ından etkilenmez. Tek kademe ozonlama ile iki kademe klorlamadan daha iyi dezenfeksiyon etkisi elde etmek mümkündür. Ozona dayanıklı bir mikroorganizma bulunmadığı için suda bakiye ozon tam bir dezenfeksiyonun ispatıdır.
- Ozon, kullanılan diğer oksidantlara oranla su ve atık su arıtımında görece kuvvetli bir oksidant olarak bilinmektedir.
- Ozon, klorun reaksiyona girmediği veya giremediği, suya tat, renk, koku veren maddeler, mangan, demir, siyanür, pestisitler, fenol ve endüstriden kaynaklanan ve ayrışması zor olan maddeler ile kolayca reaksiyona girebilir.
- Havuz ve filtrelerdeki alg büyümesi ön ozonlama ile kontrol edilebilir. Arıtma tesislerinde alg büyümesinin kontrolünde kullanılır.
- Arıtma sırasında su veya atık suya ozonlama ile herhangi bir hacim ilavesi söz konusu değildir.
- Görece kısa reaksiyon süresinden dolayı, temas tankı hacmi (yer ihtiyacı) küçüktür, ilaveten çoğu organik ve inorganik bileşikler ozonlama ile suda daha zararsız bileşiklere dönüştürülebilir. Bu ürünler biyolojik ve kimyasal prosesler aracılığı ile kolayca bertaraf edilebilir.

- Ozon ile oksidasyon, klorlama sonucu ortaya çıkan klorlu hidrokarbonlar, kloraminler ve klorofenoller gibi suya toksik veya zararlı ara ürünler ortaya çıkarmaz. Ozon koloidal bulanıklığın giderilmesinde de kullanılır ve flokülant ihtiyacını azaltır (Sevimli 2000).
- Ozon gerektiği zaman ve yerinde üretildiğinden herhangi bir kimyasal depolanması söz konusu değildir.
- Bakiye ozonu uzaklaştırmak gerekmez. Ozon hızlı bir şekilde oksijene indirgenir ve arıtılmış su veya atık suyun oksijen konsantrasyonu artar.

Ozonun dezavantajları ise görece daha az sayıdadır,

- Ozon doğrudan halojenli bileşikler üretmez ancak ortamda brom iyonları varsa bromlu organik bileşikler üretir.
- Ozon kararlı olmadığı için çok iyi bir dezenfektan olsa da hızlı bir şekilde oksijenle bozulma eğilimindedir. İçme suyu dezenfeksiyonunda ozon, suda bakiye bırakmadığı için son klorlamaya ihtiyaç gösterir.
- Ozon doğrudan reaksiyonlarda seçici olduğundan kimi organiklerin giderilmesi için çok uzun süreler ve konsantrasyonlara ihtiyaç gösterir.
- Diğer bazı oksidasyon uygulamalarına göre ozon pahalı bir prostestir. Temas tankları ve ozonatörün ozonlama prosesinin işletme maliyeti ve ilk yatırım maliyetleri yüksektir.
- Ozon tek başına bir arıtma işlemi değildir. Arıtma proseslerinde ancak bir ön adım olarak kullanılabilir ve tamamlayıcı reaksiyonlara ve işlemlere ihtiyaç duyar.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tezde sunulan deneylerde boya kurutucuları, organik peroksit, hızlandırıcı ve başlatıcı üreten bir kimya endüstrisinin üretim süreci sonrasında oluşan atık suların karakterizasyonunun yapılması ve çeşitli yöntemlerle arıtılması üzerine çalışılmıştır. Laboratuvar ortamında çeşitli arıtma yöntemleri sınanarak atık suyun arıtılabilirlik çalışması yapılmıştır. Öncelikle atık suyun yağ içeriği yüksek olduğundan faz ayrımı ile yağı ayrıştırılıp, daha sonra kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon), adsorbsiyon, ozonlama ve biyolojik arıtma yöntemleri ve bunların kombinasyonları uygulanmıştır. Çalışmada gerçekleştirilen deneylerde atık su arıtma tesisi dengeleme tankından alınan atık sular kullanılmıştır. Bu kapsamda eş zamanlı olarak atık su oluşumlarının kayıtları tutularak karakterizasyon için numune alınmış, alınan bu numunelerin analizleri NKÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında yapılmıştır.

Bir önceki bölümde kısaca bahsedilen üretim sürecinin ardından bu bölümün başında, bahsi geçen işletmenin üretim üniteleri hakkında bilgiler, bir sonraki bölümde üretimdeki işlemler ve sıralarını da içerecek şekilde verilmiştir. Bunun amacı, sonrasında detaylı şekilde ele alınan deneylerin ve sonuçlarının üretim süreci ile ilişkilendirilmesine yardımcı olmaktır.

3.1 Üretim Süreci ve Üniteleri

Faaliyetinin önemli bir kısmı organik peroksitlerin üretimine ayrılmış olan ve bu tezin deneylerinin yapıldığı tesisteki üniteler, tipik bir endüstriyel üretim alanının süreçlerini içerir. Bu bölümde bu süreçler detayları ile birlikte ele alınacak ve tanımlanacaktır. Sırası ile,

1. **Metil Etil Keton Peroksit Prosesi:** Ölçü kaplarındaki metil etil keton (MEK) ve hidrojen peroksit H_2O_2 reaktörde 3 saat süresince $10\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta karıştırılır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan kabın sıcaklığı $10\text{ }^{\circ}C$ 'yi geçmeyecek şekilde soğutulur. Reaksiyon tamamlandıktan sonra laboratuvara numune verilip onay alınır. Ortaya çıkan kimyasal onaya istinaden karıştırma kazanına alınıp ölçü kabından aktarılan dimetil ftalat (dimethyl phthalate, DMP) ile beslenir, 1 saat boyunca karıştırılır ve hemen sonrasında faz ayrımı yapılır. Ortaya çıkan üründen tekrardan laboratuvara numune verilir ve dolum onayı alındığı takdirde son adım olarak ürün paketlenir.
2. **Tert-Butly Peroxybenzoate (TBPB) Prosesi:** Ölçü kaplarındaki tert butil hidro peroksit (TBHP) ve benzoil klorür (BC) R101 reaktörüne sıcaklık $15\text{ }^{\circ}C$ 'yi geçmeyecek

şekilde beslenir ve sıcaklığı sabit tutmak için soğutma uygulanır. 2 saatlik karıştırmanın sonunda oluşan su ve TBPB'den laboratuvara numune verilir ve onay alındıktan sonra su fazı arıtmaya gidecek şekilde ürün ayrılır. R117 yıkama tankına alınan bu ürüne saf su eklenip 10 dakika karıştırılarak yıkama yapılır. Tekrar laboratuvara numune verilip onay alındıktan sonra yıkanmış ürün kurutma tankına alınır. Bu aşamada ürüne sodyum sülfat eklenerek 30 dakika karıştırılır ve sonrasında filtre edilip dolum tankına alınır. Ortaya çıkan tert-butyl peroxybenzoate son laboratuvar onayı da alındıktan sonra ambalajlanır.

3. **Katalist-K Prosesi:** Ölçü kaplarından kostik, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve isononil klorür (INCL) R301 reaktörüne sıcaklık 12 °C'yi geçmeyecek şekilde soğutma yapılarak eklenir. Reaktörde oluşan CAT-K ve su 2 saat karıştırılıp laboratuvara numune verilir. Onay alındıktan sonra su fazı arıtmaya ayrılır ve geriye kalan ürün fazı Y206 yıkama tankına alınıp saf su ile 30 dakika karıştırılıp, tekrardan laboratuvara numune verilir. Laboratuvar onayı sonrası bu üründen de su fazı ayrılır ve kalan ürün kurutma tankına alınır. Kurutma tankında sodyum sülfat ile 30 dakika karıştırılıp filtreden geçirilerek dolum tankına aktarılır. Son kez laboratuvara numune verilip onay alındıktan sonra ortaya çıkan son ürün CAT-K ambalajlanır.
4. **Toz Benzoil Peroksit Prosesi:** Ölçü kaplarındaki kostik, benzoil klorür (BC) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) R201 reaktöründe 12 °C'yi geçmeyecek şekilde soğutma işlemi eşliğinde 2 saat boyunca karıştırılır. Oluşan sulu tozdan laboratuvara verilen numune için onay alındığı takdirde su kazandan atılarak kalan toz kurutmaya alınır. Kurutma işlemi sonrasında laboratuvara tekrar numune verilir ve son olarak dolum onayı alınıp ürün paketlenir.
5. **Benzoil Peroksit Pasta Prosesi:** Pasta kazanının içerisine BPO toz ve diizobütil ftalat (diisobutyl phthalate, DIBP) eklenerek çözülür ve ortaya çıkan çözeltilerden laboratuvara numune verilir. Onaya istinaden üzerine aerosil eklenerek kıvam ayarlandıktan sonra istenilen renk doğrultusunda (kırmızı, mavi, siyah) boya eklenir. Son çıkan üründen laboratuvara numune verilir ve dolum onayı alınıp ürün paketlenir.
6. **Kobalt oktoat Prosesi:** Reaktörün içerisine 2-etil heksanoik asit (2EHA), White Spirit (WS) ve kobalt hidroksit eklenir ve karışım ısıtılarak ürün yapısından su alınır. Buradaki işlem süresi yaklaşık 3.5 saattir. Daha sonra filtre edilerek laboratuvara iletilen numunelerden dolum onayı alınıp ürün paketlenir.

İncelenen tesisteki üretim üniteleri ve içerdikleri aşamaların kısaca tanımlanmasından sonra, bir sonraki bölümde tesisin atık su karakterizasyonu ve bu amaçla yapılan deneyler incelenecek, çıkan sonuçların sunumu ve değerlendirmesi yapılacaktır.

3.2 Atık Su Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan numuneler, boya kurutucuları, organik peroksit, hızlandırıcı, ve başlatıcı üreten bir kimya endüstrisinin dengeleme havuzundan ve altı farklı proses bölümü atık suyundan alınmıştır. Karakterizasyon çalışması için ana havuzdan beş (5) adet, diğer proses bölümlerinden yirmi dörder (24) adet olmak üzere toplam yirmi dokuz (29) adet numune alınmış, bu numuneler 25 litre, 5 litre ve 1 litrelik asit ile yıkanmış bidonlarda muhafaza edilmiştir. Numune alımları gerçekleştirildikten sonra laboratuvara teslim edilmiş, buzdolabında 4 °C sıcaklıkta standart yöntemlere göre korunarak saklanmış ve mümkün olan en kısa zamanda NKÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında analizleri yapılmıştır. Üretimden kaynaklı olarak, alınan numunelerde (H_2O_2) oranı oldukça yüksektir. Numuneler ölçüme alınmadan önce Peroxid-Test (Merk) çubuklarıyla (H_2O_2) içeriği kontrol edilmiş, her KOİ deneyi öncesi yüksek (H_2O_2) olması durumunda standart netodlara uygun olarak hidrojen peroksit içerikleri düşürülmüştür.

3.3 Koagülasyon-Flokülasyon Deneyleri

Deneylerin gerçekleştirildiği atık su numunelerine koagülasyon-flokülasyon işlemi uygulanmıştır. Koagülasyon-flokülasyon deneyleri için altılı jar-test cihazı kullanılmıştır. Deneylerde koagülant madde olarak %10'luk $FeCl_3$ ve alümin kimyasalları tercih edilmiştir. Yapılan ön çalışmalarda optimum pH değerinin 7.5 civarında olduğu tespit edilmiş ve bütün deneylerde bu pH değeri kullanılmıştır. pH'ın 7.5'e ayarlanması amacı ile çeşitli normalitelerdeki NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Optimum doz çalışmalarında izlenen yöntem aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Birinci adım olarak ham suyun KOİ değeri ölçülür,
- 1 litrelik beherlerin içerisine 300 ml ham atıksu konulur,
- Beherlere deneyler için tercih edilen koagülantlar $FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ belirlenen dozlarda eklenir,
- Beherlerdeki suların pH'ları, çeşitli normalitelerde olan NaOH veya H_2SO_4 çözeltileri yardımı ile 7.5 olarak ayarlanır,

- Numuneler, 2 dakika süre ile hızlı karıştırma işlemine (200 devir/dakika) tabi tutulur,
- Daha sonra numuneler 15 dakika kadar yavaş karıştırma işlemine (30 devir) alınırlar. Yavaş karıştırma sırasında % 1'lik hazırlanan anyonik polielektrolit çözeltisinden 0.5 ml numunelere ilave edilir,
- Karıştırma işleminden sonra numuneler 30 dakika çökmeye bırakılır,
- Numuneler Şekil 3.1'de görüleceği gibi çöktükten sonra üst sularından örnek alınır ve KOİ ve renk parametresinin ölçümü yapılarak optimum koagülant ve dozları tespit edilir. En yüksek oranda giderim veriminin olduğu numune dikkate alınarak diğer deneylerde kullanılmak üzere numune üretilir.



Şekil 3.1. Koagülasyon-flokülasyon prosesi çökeltim sonrası.

3.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde izlenen adımları sıralamak gerekirse:

- Adsorbent olarak tercih edilen aktif karbon için optimum miktarı belirlemek üzere 5, 10, 15 ve 20 gram aktif karbon hassas terazide tartılmıştır,
- Erlenlere 300 ml jart-test çıkış suyu konulmuş ve tartılan aktif karbon ilave edilmiştir,

- Dakikada 200 devir karıştırma hızında 2 saat boyunca çalkalanan numuneler çökmeye bırakılmıştır,
- 2 saatlik çökme süresinin sonunda üst sulardan numuneler alınmıştır,
- 4000 devir/dakika santrifüj hızında 5 dakika süre ile santrifüjlenmiş ve KOİ ölçümü yapılmıştır.

Çalışmada optimum adsorbent değeri olarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği adsorbent miktarı değeri belirlenmiştir.

3.5 Ozon Oksidasyonu Deneyleri

Ozonlama düzeneği basitçe ozon jeneratörü, reaktör, hava pompası ve yıkama şişesinden oluşmaktadır. Reaktörde üç adet musluk yapısı bulunur; bu musluklardan bir tanesi boru ile hava pompasına, diğeri yıkama şişesine bağlıdır ve sonuncu musluk ise numune almak için kullanılır. Tüm boru hatları musluklara bağlandıktan sonra vanalar kontrol edilir. Yıkama şişesine ve hava pompasına bağlı olan vanalar açık konuma getirilirken, numune almak amacı ile kullanılan vana ise kapalı konumda tutulur. Ozon gazının fazlası reaktörün üst kısmından çıkarak içlerinde 30 g/L'lik KI (potasyum iyodür) çözeltisinin bulunduğu yıkama şişelerine ulaşır. Bu çözeltinin sodyum tiyosülfat ile titrasyonu sonucu 0.1 N, 1 mL Na₂S₂O₃'ün 2.4 mg ozona karşılık geldiği baz alınarak şişelerde tutulan ozon gazı miktarı ölçülür (APHA 1992). Tüm bu işlemlerin sonunda atık su için kullanılan ozon şu şekilde hesaplanmıştır:

Kullanılan ozon = Uygulanan ozon – (Boş gaz + Kalıntı ozon)

Atık suyun içinde kalan kalıntı ozon, ozonun su içerisindeki çözünürlüğünün görece düşük (0.1-0.3 mg/L) olması sebebiyle ihmal edilmiştir (Beltran 1999). Bahsi geçen ve Şekil 3.2'de gösterilen kesikli deney düzeneğinde atık suyun ozon ile oksidasyonu işlem sırası ile şu şekilde özetlenebilir:

- 4 L'lik reaktör 3 L atık su ile doldurulur. Bu atık sular ham atık suya uygulanan jar-testi (4 ml FeCl₃) çıkış sularıdır,
- Yıkama şişeleri 30 g/L'lik KI ile doldurulur,



Şekil 3.2. Ozon oksidasyon deneyi düzeneği.

- Ozon jeneratörü üzerindeki akım ölçer 10 L/dakikalık akış hızına ayarlanır,
- Hava pompası çalıştırılır,
- Ozon jeneratörü açılır,
- Belirli zaman aralıklarında örnekleme yapılır,
- Belirlenen süre sonunda ozonlama durdurulur, ozonlanmış numune bir kaba alınır ve ozonlanmış atık diğer amaçlar için kullanılır,
- Reaktör temizlenir ve bu temizleme işlemi birkaç kez tekrar edilir,
- Bu işlemlerin öncesinde, ozon üretim akımını ölçmek için KI çözeltilerinden geçirilen ozon akımı ölçülmüş olmalıdır.



Şekil 3.3. Biyolojik arıtma düzeneği.

3.6 Biyolojik Arıtma Deneyleri

Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri Şekil 3.3'de görüldüğü üzere kesikli olarak işletilecek aktif çamur reaktörü kullanılarak yapılmıştır. Bu reaktörde atık su olarak ham atık su ve kimyasal arıtmadan geçmiş numuneler kullanılmıştır. Deneyin yürütülüşü sırasında 4 L'lik ham atık su numunesi reaktöre beslenmiş, gerekli besi çözeltileri ilave edilmiş ve havalandırma işlemi başlatılmıştır. Fakat atık suda bulunan kirlilik yükü bakteri popülasyonu oluşumunu mümkün kılmadığından, doğrudan atık suyun üzerinde tek başına biyolojik arıtma işlemi gerçekleştirilememiştir. 4 L'lik koagülasyon-flokülasyon işleminden geçmiş atık su numuneleri ile deneyler yürütülmüş, gerekli besi çözeltileri ilave edilmiş ve havalandırma işlemi başlatılmıştır. Deneyler sırasında çamur yaşı 20 gün tutulmuş ve belirli zaman aralıklarında reaktörden atık su numuneleri alınıp KOİ giderim verimleri tespit edilmiştir.

Bakteriyel çoğalma deneylerine gerekli ölçülerde aşı numunesinin sağlanabilmesi için laboratuvarında kesikli reaktör kurulmuştur. Daha sonra başka bir kimya endüstrisinden aktif

çamur getirilmiştir. Deneylere 300 ml çamur numunesi ile başlanmış ve üzerine besleme çözeltileri ve glikoz koyularak bazı eser elementlerin sağlanması için şebeke suyu ile 2 lt'ye tamamlanmıştır. Kullanılan çözeltiler aşağıdaki gibi hazırlanmıştır (Güneş 2006)

- **Glikoz Çözeltisi:** 93.8 g/l. Bu çözelti 100 g/l KOİ'ye denk gelmektedir ve %100'ünün okside olduğu varsayılmaktadır.
- **Solüsyon A:** Tamponlama özelliği taşımaktadır.
 - KH_2PO_4 : 160 g/l
 - NH_4Cl : 120 g/l
 - K_2HPO_4 : 320 g/l
- **Solüsyon B:** Mikro-elementleri sağlamaktadır.
 - $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.5 g/l
 - $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.5 g/l
 - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.5 g/l
 - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 15.0 g/l
 - CaCl_2 : 2.0 g/l

Sistemden UAKM konsantrasyonunun 3000 mg/L'ye kadar çıkması sağlamak amacıyla belirli bir süre çamur atılmamıştır. Daha sonra sistemde tam karışımından, UAKM konsantrasyonunun onda biri kadar çamur her gün atılarak çamur yaşı on gün olarak ayarlanmıştır. Sistemin F/M oranı 0.3 g KOİ/gVSS-gün civarında tutulmuştur. Glikoz stok aktif çamur elde edildikten sonra reaktör (glikoz + atık su) atık suyu ile beslenmiş ve zamanla uygulanan atık su miktarı arttırılmıştır.

3.7 Ölçüm ve Analiz Yöntemleri

Deneyler sırasında yapılan Kimyasal Oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümleri su ve atık sular için kullanılan standart metotlara uygun olarak yapılmıştır (APHA 1992). Atık suda H_2O_2 giderimini gerçekleştirebilmek için pH yükseltilmiş ve peroksit enzimi kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Atık su Karakterizasyonu

Çalışma sırasında atık su karakterizasyonunun belirlenmesi için farklı zamanlarda ana havuzdan ve altı farklı proses (EFOX, Metil Etil Keton 1, Metil Etil Keton 2, Laboratuvar, Toz, Skatif bölümleri olmak üzere) bölümünden alınmıştır. Numunelerin 5'i ana havuzundan alınmış ve arıtılabilirlik çalışmaları bu numunelerde yürütülmüştür. Karakterizasyon amaçlı diğer numuneler skatif, toz boya, lab, ve metil etil ketil peroksit bölümlerinden alınmıştır. Tesislerden alınan numunelerde pH ve KOİ ölçülmüş ve bu ölçüm sonuçları Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Yapılan analizler incelendiğinde bu tesiste oluşan atık sularda kirletici konsantrasyonlarının oldukça yüksek ve değişken yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bunun başlıca nedeninin proseste kullanılan kimyasal madde oranlarının değişkenliği ve üretim miktarı olduğu düşünülmektedir. Bu durum, alınan numuneler arasındaki olası farklılıkların nedeni olarak gösterilebilir. İlerleyen bölümlerde birinci numuneye ait olan sonuçlar ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Diğer numunelere ait sonuçlar ise bir Çizelge halinde toplu olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Ünite bazında çıkış suyu KOİ değerleri mg/L birimi ile verilmiştir.

Numune	Skatif KOİ	Toz KOİ	Lab KOİ	Mek-2 KOİ	MEK-1 KOİ
1	2050	315	1350	-	2000
2	940	18820	3225	-	2575
3	-	-	10250	21100	34000
4	19200	-	9000	36450	25450
5	-	20800	1250	3500	30575

Çizelge 4.2. Ünite bazında çıkış suyu KOİ değerleri mg/L birimi ile verilmiştir.

Numune	Efox KOİ	Ana Havuz KOİ	Görünüm	PH (ana havuz)
1	5000	15900	Yağlı	2
2	41126	15425	-	2
3	29750	15400	-	2
4	40000	18000	Yağlı	2
5	82350	32800	Yağlı	3

4.2 Koagülasyon - Flokülasyon Prosesi

Sonuçları incelenen deneylerin yürütüldüğü kimya sanayine ait atık su arıtma tesisinde bulunan kimyasal arıtma sonrası alternatif arıtma seçeneklerinin araştırılması için kimyasal arıtma prosesi optimizasyonu yapılmaya çalışılmıştır. Çalışmada optimum %10'luk solüsyonlar halinde hazırlanmış ve FeCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kimyasal çözeltileri tercih edilmiştir.

Çizelge 4.3. Koagülant madde FeCl_3 'ün KOİ giderimine etkisi.

Jar-Test (FeCl_3)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Dengeleme Havuzu	15900	
330 mg/L FeCl_3	8109	49
660 mg/L FeCl_3	7632	52
990 mg/L FeCl_3	7155	55
1320 mg/L FeCl_3	6650	58
1650 mg/L FeCl_3	6996	56
1980 mg/L FeCl_3	7950	50

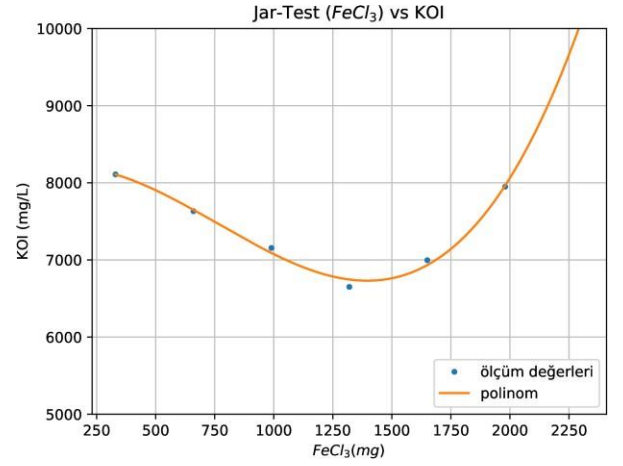
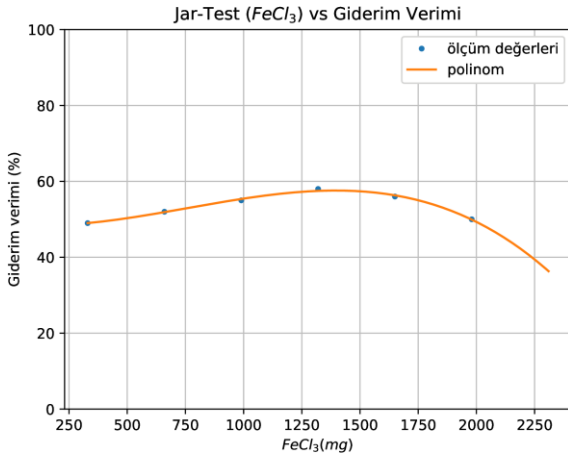
Alınan ham atık su numunelerine farklı miktarlarda FeCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ilave edilerek KOİ giderim verimleri araştırılmıştır. Giderim verimleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de

gösterilmiş, optimum koagülant dozunu belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda maksimum organik madde giderimini sağlayan FeCl_3 dozunun 1320 mg/L olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.3). Bu dozajda KOİ giderim verimi %58 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.1'de görüldüğü üzere, optimum dozun üzerindeki dozlarda KOİ giderim veriminin düştüğü görülmektedir. Buna sebep olarak aşırı dozun kolloidleri yeniden stabil hale getirmiş olabileceği söylenebilir. Bu sonuca dayanarak, koagülasyon-flokülasyon sonrası uygulamalara en uygun doz olarak 1320 mg/L FeCl_3 tercih edilmiştir. Ayrıca koagülasyon çalışmalarında optimum şartlar belirlenirken çamur oluşumu da mutlaka dikkate alınmalıdır.

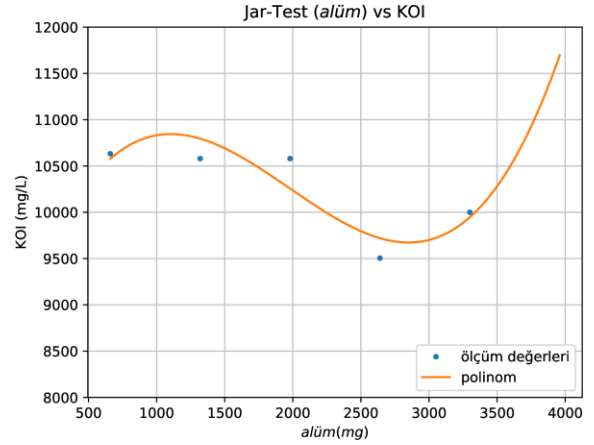
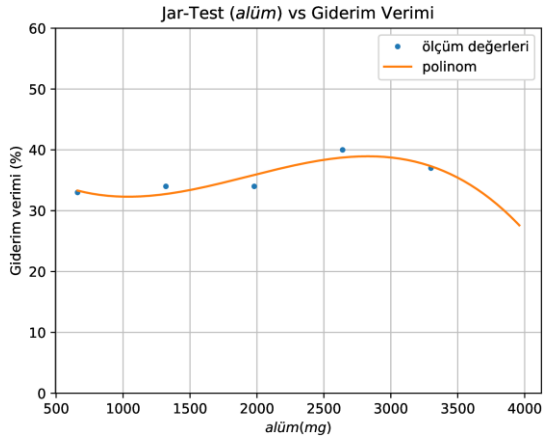
Çizelge 4.4. Koagülant madde alüm'ün KOİ giderimine etkisi.

Jar-Test (Alüm)	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Dengeleme Havuzu	15900	
660 mg/L FeCl_3	10632	33
1320 mg/L FeCl_3	10580	34
1980 mg/L FeCl_3	10580	34
2640 mg/L FeCl_3	9504	40
3300 mg/L FeCl_3	10000	37

Optimum oranda alüm miktarının belirlenmesi için yapılan deneylerden elde edilen bulgular Çizelge 4.4'de görüldüğü üzere en uygun koagülant madde miktarının 2640 mg/L olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, ölçüm değerlerinin oluşturduğu eğriler birbiri ile tutarlı bir davranış sergilemektedir. Giderim verimi %40 olup, tesisin atık suyunun kimyasal arıtılabilirlik deneyinde FeCl_3 'ün alüm'den daha etkili bir koagülant madde olduğu ve giderim veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Genellikle atıksularda demir bazlı koagülantlar alümden daha iyi sonuç vermektedir (Ntampou 2006).



Şekil 4.1. Koagülant madde $FeCl_3$ 'ün giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler.



Şekil 4.2. Koagülant madde alüm'ün giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler.

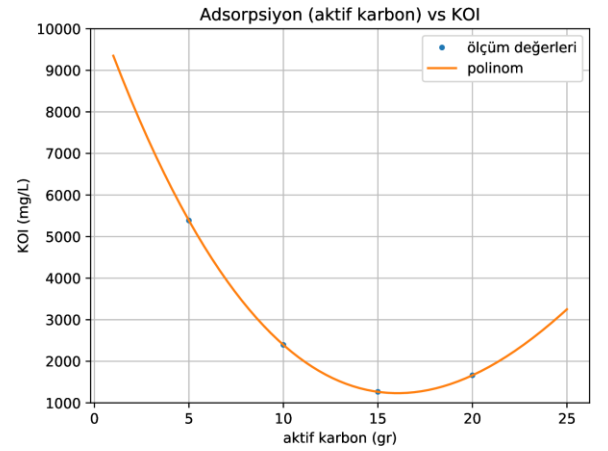
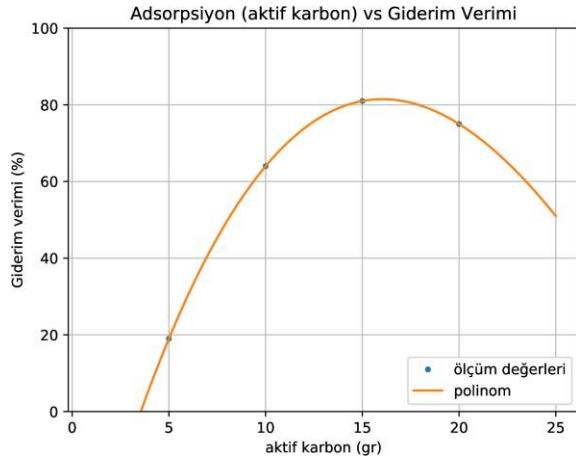
4.3 Koagülasyon Sonrası Adsorpsiyon Prosesi

Sanayi tesisine ait atık su 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. Fakat koagülasyon-flokülasyon yöntemi %58 giderim verimine ulaşmış olsa da tek başına deşarj standartlarını sağlamamaktadır. Bu yüzden kimyasal arıtma sonrası adsorpsiyon yöntemi uygulanmış ve adsorbent olarak aktif karbon tercih edilmiştir. Çizelge 4.5'de görüldüğü üzere

15 gram aktif karbon %81 ile en yüksek giderim verimini gerçekleştirmiştir. Ayrıca, Şekil 4.3'de görüldüğü üzere, ölçüm değerlerinin oluşturduğu eğriler birbiri ile tutarlı bir davranış sergilemektedir.

Çizelge 4.5. Adsorpsiyon prosesinin KOİ giderimine etkisi.

Adsorpsiyon	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Dengeleme Havuzu (jar-test çıkış suyu)	6650	
5 gr aktif karbon	5387	19
10 gr aktif karbon	2394	64
15 gr aktif karbon	1265	81
20 gr aktif karbon	1663	75



Şekil 4.3. Adsorpsiyon prosesinin (aktif karbon) giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler.

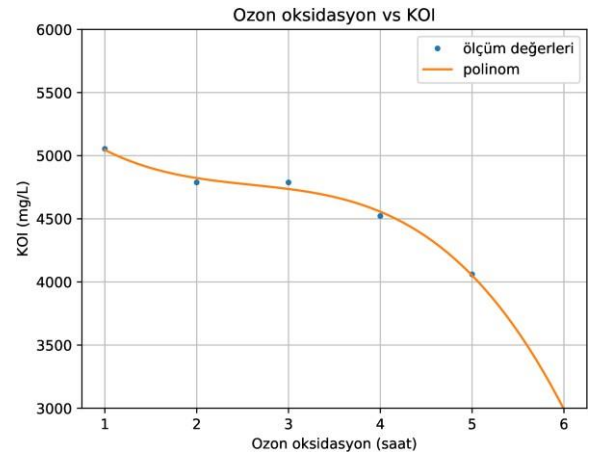
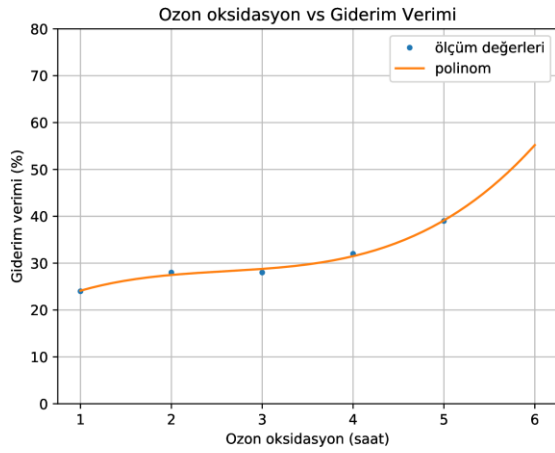
4.4 Koagülasyon Sonrası Ozon Oksidasyonu Prosesi

Atık sularında araştırma yapılan işletmeye ait atık su arıtma tesisinde bulunan kimyasal arıtma sonrası alternatif arıtma seçeneklerinin araştırılması için kimyasal arıtma süreci optimizasyonu yapılmış ve yapılan çalışmada $FeCl_3$ dozajı belirlenerek koagülasyon süreci tamamlanmıştır. Fakat koagülasyon-flokülasyon yöntemi %58 giderim verimi sağlamış olsa da

tek başına deşarj standartlarını sağlamamaktadır. Bu yüzden kimyasal arıtma sonrası ozon oksidasyonu yöntemi uygulanmıştır. Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere jar-test sonrası uygulanan ozonlama yöntemi ile 5. saat sonunda %39 giderim verimi sağlanmıştır. Ayrıca, Şekil 4.4'de görüldüğü üzere, ölçüm değerlerinden elde edilen eğriler birbiri ile tutarlı bir davranış sergilemektedir.

Çizelge 4.6. Ozon oksidasyonun saat bazında KOİ giderimine etkisi.

Ozon	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Dengeleme Havuzu (jar-test çıkış suyu)	6650	
1. saat	5054	24
2. saat	4788	28
3. saat	4788	28
4. saat	4522	32
5. saat	4060	39



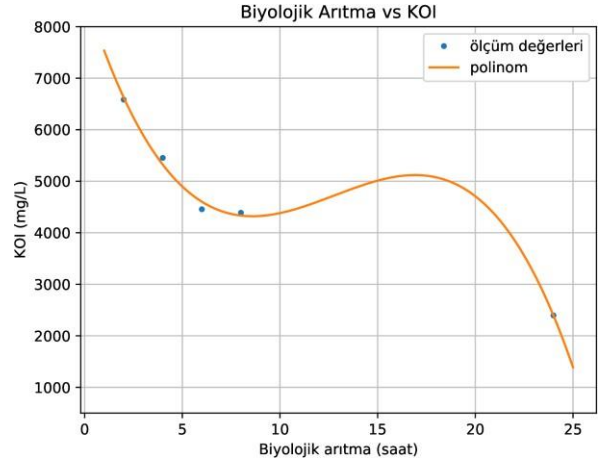
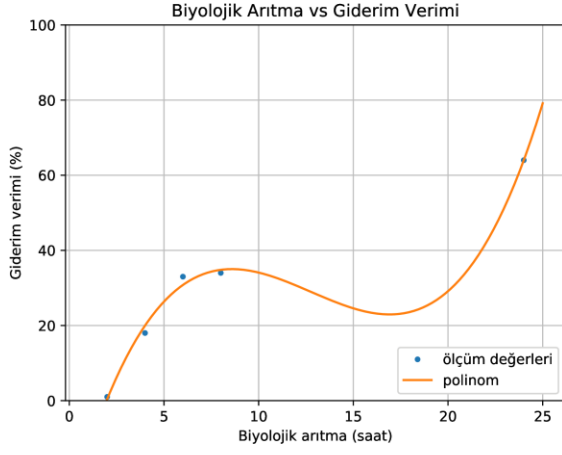
Şekil 4.4. Ozon oksidasyonun giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler.

4.5 Koagülasyon Sonrası Biyolojik Arıtma Prosesi

Sanayi tesisine ait atık su 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. Fakat koagülasyon-flokülasyon yöntemi %58 giderim verimine ulaşmış olsa da tek başına deşarj standartlarını sağlamamaktadır. Bu yüzden kimyasal arıtma çıkış suları biyolojik arıtmaya beslenerek verim arttırılmıştır. Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere jar-test çıkış suyu biyolojik arıtmaya verilmiş ve 24. saatin sonunda %64 giderim verimi sağlanmıştır. Ayrıca, Şekil 4.5'de görüldüğü üzere, ölçüm değerlerinin oluşturduğu eğriler birbiri ile tutarlı bir davranış sergilemektedir.

Çizelge 4.7. Ozon oksidasyonun saat bazında KOİ giderimine etkisi.

Biyolojik Arıtma	KOİ (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Dengeleme Havuzu (jar-test çıkış suyu)	6650	
2. saat	6584	1
4. saat	5453	18
6. saat	4456	33
8. saat	4388	34
24. saat	2395	64



Şekil 4.5. Biyolojik arıtmanın saat bazında giderim verimi, KOİ giderimi ölçüm değerleri ve bu değerlerin oluşturduğu eğriler.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Laboratuvar ortamında yapılan deneylerde boya kurutucuları, organik peroksit, hızlandırıcı ve başlatıcı üreten bir kimya endüstrisinin üretim süreci sonrasında oluşan atık suların karakterizasyonunun yapılması ve çeşitli arıtma yöntemleri denenerek atık suyun arıtılabilirlik çalışması yapılmıştır. Öncelikle atık suyun yağ içeriği yüksek olduğundan faz ayrımı ile yağı alınıp, daha sonra kimyasal arıtma (koagülasyon-flokülasyon), adsorbsiyon, ozonlama ve biyolojik arıtma yöntemleri uygulanmıştır. Dengeleme havuzundan alınan numunelerle yapılan çalışmalarda kimyasal arıtma %58 $FeCl_3$ ve % 40 (alüm), kimyasal arıtma çıkış suyuna uygulanan adsorpsiyon %81, kimyasal arıtma çıkış suyuna uygulanan ozonlama %39 ve biyolojik arıtmanın %64 giderim verimi sağladığı gözlenmiştir. Deneylerde uygulanan yöntemler sırası ile,

- Yöntem 1, koagülasyon-flokülasyon ve sonrasında biyolojik arıtma,
- Yöntem 2, koagülasyon-flokülasyon ve ardından adsorbsiyon ve en son ozonlama,
- Yöntem 3, koagülasyon-flokülasyon ve sonrasında ozonlama,
- Yöntem 4, koagülasyon-flokülasyon ve adsorbsiyon,
- Yöntem 5, tek başına koagülasyon-flokülasyon

olarak Çizelge 5.1'de verilmiştir. Nihayetinde, yapılan çalışmalar ile endüstrinin yüksek KOİ parametresinin SKKY'de belirtilen deşarj standartlarına (KOİ 1500 mg/L) indirilmesi sağlanmıştır.

Tesisin gerek çevreyi koruma açısından gerekse yasal yükümlülüklerini yerine getirmesi açısından deşarj standartlarını sağlaması büyük bir önem arz etmektedir. Tesiste tasarlanacak alternatif atık su arıtma tesisi için öncelikle oluşan yağın atık su arıtma tesisine karışmasını engellemek amacıyla DAF (Çözünmüş Hava Yüzdürmesi) sisteminin kurulması gerekmektedir. Dengeleme havuzundan alınan numunelerle yapılan çalışmalarda kimyasal arıtmanın veriminin %24 ile %65 arasında değiştiği görülmüş ve kimyasal arıtma tek başına deşarj standartlarını (KOİ 1500 mg/L) sağlayamamıştır. Bu yüzden kimyasal arıtmanın ardından adsorpsiyon ve son adım ozonlama reaktörü kurulması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Kimyasal arıtma sonrası adsorbsiyon uygulaması ile sadece birinci numunede KOİ değeri 1500 mg/L'nin altına indirilmiştir. Koagülasyon-flokülasyon işleminden sonra

ozonlama uygulaması ile belirli bir verim elde edilse de deşarj standardı sağlanamamıştır. Ancak koagülasyon + adsorbsiyon + ozonlama uygulaması ile üç (3) numunede 1500 mg KOİ/L'nin altına inilebilmiştir. Ancak laboratuvar çalışmasında yapılan ozonlama uygulamasında atık su hacimleri az olduğundan düşük ozon dozlarıyla çalışılmıştır. Gerçek ölçekli çalışmalarda bu durum göz önüne alınmalıdır.

Çizelge 5.1. Arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması. Her yöntem için arıtma çıkışı KOİ (mg/L) ve verim (%) değerleri verilmiştir.

Numune	Dengeleme Havuzu	Yöntem 1	Yöntem 2	Yöntem 3	Yöntem 4	Yöntem 5
1 (yağlı)	15900	2395 (% 85)	1465 (% 78)	4060 (% 74)	1265 (%81)	6650 (%58)
2	15425	3395 (% 78)	2310 (% 85)	5080 (% 67)	2590 (%83)	7225 (%53)
3	15400	2100 (% 86)	1370 (% 91)	4000 (% 74)	1680 (%89)	6650 (%57)
4 (yağlı)	18000	5360 (% 70)	1020 (% 94)	3700 (% 79)	1580 (%91)	6350 (%65)
5	32800	11523 (% 65)	2000 (% 94)	21600 (% 34)	5780 (%82)	24800 (%24)

Koagülasyon-flokülasyon işleminden sonra biyolojik arıtma uygulamasında inhibisyon problemi ile karşılaşmış ve KOİ parametresinde 1500 mg/L değerine inilememiştir. Laboratuvar sonuçlarından hareketle biyolojik arıtmanın adsorpsiyon işleminden sonra gelmesi gerektiği söylenebilir.

Bahsi geçen işletmede yapılan deneyler sonucunda elde edilen verimlilik ve giderim oranları, maliyetleri oranında karşılaştırıldığında, mühendislik ve maliyet açısından her ne kadar koagülasyon-flokülasyon ve sonrasında biyolojik artıma en düşük maliyetli yöntem olarak görülse de, limit değerlerin sağlanabilmesi için daha pahalı olan koagülasyon-flokülasyon ve sonrasında ozonlama tercih edilmelidir. 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 düzeydedir. Bunların yanında bu tez kapsamı dışında kalan ve deneyleri yapılmamış ileri arıtma yöntemlerinden fenton ve çeşitli membran türleri optimum maliyet ve verimlilik açısından denenebilir.

6.KAYNAKLAR

- Al-Ghouti MA, Khraisheh MAM, Allen SJ ve Ahmad MN (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *Journal of Environmental Management*, 69: 229-238.
- APHA (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th Edition, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Pollution Control Federation (WPCF), Washington DC.
- Babel SK, Tonni A (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials*, 97: 219-243.
- Beltran FJ, Araya JFG, Frades J, Alvarez P ve Gimeno O (1999). Effect of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters, *Water Research*, 33: 723-732.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (2004). *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, ÇŞB.
- Demir E (2015). *Geri Dönüşüm Endüstrisi atıksularının Karakterizasyonu ve İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Arıtım*. Doktora Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- Devlet Planlama Teşkilatı, (2006). *Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, DPT.
- Dore M (1985). The different mechanisms of the action of ozone on aqueous organic pollutants, *Proc. Intl. Conf. The Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. SP Press, London, England.
- Eckenfelder WW (1989). *Industrial Water Pollution Control*, 2nd Edition}, McGraw Hill, NewYork.
- Erkut E, Ferdi HG (2008). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı. *Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, DPT.
- Gupta VK, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML ve Suhas S (2009). Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39: 783-842.
- Güneş Y (2006). *Pestisit Endüstrisi Zararlı Atıklarının Arıtılmasında İnhibisyon*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul.
- Güneş E, Demir E, Güneş Y ve Hanedar A (2019). Characterization and treatment alternatives of industrial container and drum cleaning wastewater: Comparison of Fenton-like process and combined coagulation/oxidation processes, *Separation and Purification Technology*, 209: 426-433.
- Güngör K, Karakaya N, Güneş Y, Yatkin S ve Evrendilek F (2016). Utilizing aluminum etching wastewater for tannery wastewater coagulation: performance and feasibility, *Desalination and Water Treatment*, 57: 2413-2421.
- Kakarla PK, Andrews T, Greenberg RS, Zervas D (2002). Modified-Fenton's processes for effective in-situ chemical oxidation-laboratory and field evaluation, 12:23-36.
- Kestioğlu K (1989). *Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atık Su Arıtımına Uygulanması*, Doktora Tezi, İzmir.

- Langlais BR, David A ve Brink DR (1991). Ozone in water treatment, Application and engineering, 558.
- Lee CS, Robinson J ve Chong MF (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment, Process Safety and Environmental Protection, 92: 489-508.
- Mackenzie LD (2010). Water and wastewater engineering. Design Principles and Practice, eBook: McGraw-Hill Inc.
- Mandal T, Dasgupta D, Mandal S ve Datta S (2010). Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process, Journal of hazardous materials, 180: 204-211.
- Mahramanloğlu M, İrfan K, Kubilay G (2002). Sulu çözeltilerden adsorpsiyon ile Cr (III) uzaklaştırılması, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8.3: 387-393.
- McDonough JL, O'Shaughnessy, JC (1984). An Investigation of Fluoride Removal From Semiconductor Wastewater Using Water Softening Sludge, The 39th Annual Industrial Wastewater Conference}, 843-852.
- Ntampou X, Zouboulis AI ve Samaras P (2006). Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates, Chemosphere, 62: 722-730.
- Ongen A, Gunes Y, Talımlı I (2012). Treatability of pesticide industry effluent by ozonation and coagulation. A real effluent investigation, Journal of Environmental Protection and Ecology, 13: 23-32.
- Pollard SJT, Fowler GD, Sollars CJ ve Perry R (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, Science of the Total Environment, 116: 31-52.
- Rabosky JG, Miller JR, James P (1974). Fluoride removal by lime precipitation and alum and polyelectrolyte coagulation, Eng Ext Ser Purdue Univ.
- Sawyer CN, McCarty PL, Parkin GF (1978). Chemistry for environmental engineers, New York. Mc Graw-Hill Book Company.
- Sevimli FM (2000). Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Ozonlama ile Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ (2000). Sedimentation of tannery wastewaters, Water Research, 180: 2171-2176.
- Sujana MG, Thakur RS ve Rao SB (1998). Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge, Journal of Colloid and Interface Science, 206: 94-101.
- Şeker F, Önkal EG (2007). Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- Şengül F, Karapınar İ, Baycan N, Tekol M (1997). Atıksulardan Biyolojik Yöntemlerle Renk Giderimi, Tübitak Projesi.
- Tatlı İA (2003). Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı (2016). Sektör Raporları: Kimya sektörü, İhracat Genel Müdürlüğü.

- Ullmann F, Gerhartz W, Yamamoto YS, Campbell, FT, Pfefferkorn R, Rounsaville JF (1985). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH publishers.
- Yıldırım E (2003). Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Weber JR, Walter J ve Jodellah AM (1985). Removing humic substances by chemical treatment and adsorption, Journal-American Water Works Association, 77: 132-137.

ÖZGEÇMİŞ

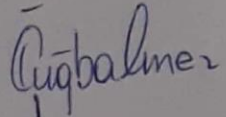
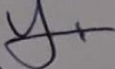
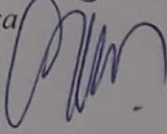
Betül SÜEL ALTAN 1991 yılında İstanbul'da doğdu. Lisans eğitimini 2015 yılında Namık Kemal Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde tamamladıktan sonra yine aynı bölümde yüksek lisans eğitimine başladı. 2016 yılından itibaren Trakya Bölgesi'nde ÇED ve Çevre Danışmanlık şirketinde, 2019 yılı itibari ile de tam zamanlı olarak kimya endüstrisinde çalışmaktadır.

Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ danışmanlığında, Betül SÜEL ALTAN tarafından hazırlanan “Organik Peroksit Üreten Bir Kimya Endüstrisinde Atıksuyun Karakterizasyonu ve Arıtılabilirlik Çalışması.” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI

Üye: Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Üye: Doç. Dr. Gül KAYKIOĞLU

İmza: 
İmza: 
İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ
Enstitü Müdürü