

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSU ARITIMINDA
KATALİTİK YÖNTEMLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Senem BALADIN

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Danışman : Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN

KOCAELİ, 2007

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYU ARITIMINDA
KATALİTİK YÖNTEMLER**


YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Senem BALADIN

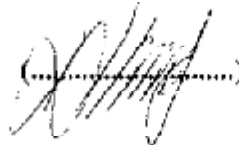
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25 Eylül 2007

Tezin Savunulduğu Tarih: 19 Ekim 2007

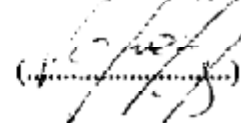
**Tez Danışmanı
Prof. Dr. A. Nilgün AKIN**

(..........)

**Üye
Prof. Dr. Dilek KAZAN**

(..........)

**Üye
Yrd. Doç. Dr. Sevil VELİ**

(..........)

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Endüstriyel proseslerden gelen atıksular, toksik ve biyolojik parçalanabilirliği düşük organik kirleticiler içerdikleri için klasik biyolojik arıtma teknikleri ile giderilememektedir. Son yıllarda, suyun kimyasal arıtımında gelişmeler sayesinde sulu ortamlardan organik maddelerin giderilmesi için birçok oksidasyon tekniği geliştirilmiştir.

Bu çalışmada farklı Fe/zeolit katalizörüyle ve Fenton oksidasyonu ile atık maya suyunun arıtılması için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için değişik destek maddeleriyle katalizör hazırlanmıştır.

Çalışmalarım boyunca bana destek olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN'a (KOÜ Müh. Fak.), laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Efkan KİBAR'a ve destekleri için eşim Adnan BALADIN, oğlum Mehmet Kemal BALADIN'a teşekkür ederim.

Kimya Müh. Senem BALADIN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1.GİRİŞ.....	1
2. EKMEK MAYASI	3
2.1. Maya Üretimi.....	4
2.1.1. Hammaddeler.....	5
2.1.2. Mayalanma	6
2.1.3. Ürün Oluşumu ve Paketleme	7
2.2. Emisyonlar ve Atıksu.....	7
3. İLERİ ATIK SU ARITIMI	10
3.1.Kimyasal Oksidasyon	12
3.1.1. Ozonlama.....	12
3.1.2. H ₂ O ₂ Oksidasyon Süreci	13
3.1.3. Hava Oksidasyonu Süreci	15
4. KATALİZÖRLER.....	18
4.1. Heterojen Katalizörler.....	19
4.2. Katalizör Hazırlama	19
4.2.1. Çöktürme yöntemi	20
4.2.2. Emdirma yöntemi.....	21
4.2.3. Kalsinasyon ve indirgeme işlemleri.....	22
5. ZEOLİTLER	24
5.1. Zeolitlerin Kristal Yapıları ve Sınıflandırılması.....	25
5.1.1. Zeolit A	27
5.1.2. Zeolit X ve Y	27
5.1.3. Zeolite H-ZSM-5	29
5.1.4. Mordenite Zeolitleri	30
5.2.Ticari Zeolitler ve Uygulamaları	30
6. MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYU ARITIMI İÇİN YAPILAN LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	33
7. DENEYSEL MALZEME VE YÖNTEM.....	36
7.1. Araştırmada Kullanılan Kimyasallar	36
7.2. Araştırmada kullanılan cihaz ve aletler.....	37
7.3. Araştırmada Kullanılan Yöntemler.....	38
7.3.1. Katalizör hazırlama	38
7.3.2. Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu.....	39
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	40
8.1. Atık Suyun Konsantrasyonunun Etkisi	40
8.2. Zeolitlerin Cinsinin ve Tepkime Sıcaklığının Etkisi	41
8.3. Atık Suyun pH'ının Etkisi.....	43
8.4. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	44

8.5. Katalizörlerdeki Fe Miktarının Etkisi	45
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.Ekmek mayası üretiminin süreç akış diyagramı.....	5
Şekil 3.1.Hava oksidasyonu süreci akış diyagramı	16
Şekil 5.1. a) Silika ve alümina dörtyüzlülerinin oluşturduğu kesik kübik sekizyüzlü çatısının stroskopik görünümü b)Yalnızca dörtyüzlü merkezlerini birleştirerek elde edilen kesik kübik sekizyüzlü seçimi c)Kesik kübik sekizyüzlülerin birleştirilmesi sonucu oluşan fojasit yapısı	24
Şekil 5.2. a) Kanallara doğrusal zincir hidrokarbonların girişi b)Büyük zincir hidrokarbonun tutulması	25
Şekil 5.3. a) zeolit A b) zeolit X ve Y c) erionite d)chabazite'in şematik iskelet yapısı.....	29
Şekil 7.1.Emdirme yöntemiyle katalizör hazırlama düzeneği	37
Şekil 8.1. Sıcaklığın zeolit tipleri üzerinde yüzde organik karbon giderme miktarına Etkisi	42
Şekil 8.2. Zeolitlerde değişen sıcaklıklarda TOK giderimi	43
Şekil 8.3. Değişen H ₂ O ₂ miktarına bağlı olarak tepkimelerden sonraki TOK giderimi	45

TABLolar DİZİNİ

Tablo2.1.Ekmek mayasının yaklaşık olarak bileşimi	3
Tablo 2.2. Maya endüstrisi atık suyu alıcı ortama deşarj standartları	9
Tablo 3.1. İleri atıksu arıtım işlemleri ile kirlilik giderimi	11
Tablo 4.1. Heterojen katalizörler için faz kombinasyonu.....	19
Tablo 5.1. Tortu taşlarında bulunan doğal zeolitler	31
Tablo 5.2. Ticari moleküler elek adsorbent çeşitleri	32
Tablo 7.1. Araştırmada kullanılan kimyasallar	36
Tablo.8.1. Ekmek Mayası Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri	41
Tablo.8.2. Ekmek Mayası Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri	41
Tablo 8.3. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Zeolitlerin Özellikleri.....	42
Tablo 8.4. Farklı pH değerlerinde TOK giderme	44
Tablo 8.5. H ₂ O ₂ 'nin değişen miktarlarına göre TOK ve renk giderimi (HZSM-5 zeoliti)	44

MAYA ENDÜSTRİSİ ATIK SUYU ARITIMINDA KATALİTİK YÖNTEMLER

Senem BALADIN

Anahtar kelimeler: Maya endüstrisi atık suyu, Fenton oksidasyonu, Fe/zeolit katalizörleri

Özet: Bu çalışmada ekmek mayası endüstrisi atık suyunun arıtılması için bir katalitik oksidasyon süreci geliştirilmesi amaçlanmış olup, katı katalizörler varlığında maya endüstrisi atık suyu ile H₂O₂ oksidasyon süreci çalışılmıştır. 5 ayrı zeolit destek maddesi (13X, 5A, FM8, AW-300, HZSM-5) üzerine 2 ayrı Fe tuzu (Fe(NO₃)₃.9H₂O ve FeSO₄.7H₂O) çözeltisi emdirilerek toplam 10 katalizör hazırlanmıştır. Katalizörler endüstriyel ekmek mayası üretim tesisinden elde edilen atık suların katalitik H₂O₂ oksidasyon süreci ile 4 farklı sıcaklık (25, 75, 100, 125 °C), 2 farklı pH (orijinal pH ve pH 4) ve 5 farklı H₂O₂ konsantrasyonunda arıtılmasında test edilmişlerdir. Endüstriyel arıtma tesislerinde anaerobik+aerobik arıtma işlemleri uygulandıktan sonra elde edilen su örnekleri ile yapılan çalışmalarda deşarj edilecek suyun TOK değeri 421 ppm'den 40 ppm civarına düşürülmüştür. Oksidasyon tepkimesi sıcaklığı atık suyun arıtılması için önemli bir parametredir ve tüm katalizörler için en iyi sonuçlar 125 °C da elde edilmiştir. Atık suyun pH'sı 4'e ayarlandığında TOK değeri 421 ppm'den 44,5 ppm'e kadar inmiştir. Fakat pH değiştirilmediğinde TOK değeri 421 ppm'den ancak 225 ppm'e kadar düşürülebilmiştir. H₂O₂ miktarı atık maya suyu arıtımında çok etkilidir. 1ml H₂O₂ kullanıldığında atık suyun TOK değeri 219 ppm'e düşerken, H₂O₂ miktarı artırıldıkça atık suyun TOK değeri hızla 50 ppm civarına düşmüştür. Ekonomik nedenler de gözönüne alındığında 10 ml H₂O₂ miktarı en uygun miktar olarak görülmektedir.

CATALYTIC METHODS for WASTE WATER TREATMENT of BAKER'S YEAST INDUSTRY

Senem BALADIN

Key words: Yeast industry waste water, Fenton oxidation, Fe/zeolit catalysts

Summary: The aim of this study is to develop a catalytic H_2O_2 oxidation process for the treatment of waste water of baker's yeast industry. Total 10 catalysts were prepared by making 2 separate Fe salt ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) impregnated on 5 different zeolite supports (13X, 5A, FM8, AW-300, HZSM-5). Catalysts were tested in the treatment of waste water obtained from an industrial baker's yeast production factory with catalytic H_2O_2 oxidation process in 4 different temperatures (25, 75, 100, 125 °C), 2 different pH (original pH and pH 4) and 5 different H_2O_2 concentrations. In our study for the samples obtained from industrial anaerobic+aerobic waste water treatment unit, the TOK value of to be discharged water was decreased to about 40 ppm from 421 ppm. Oxidation reaction temperature is an important parameter for treatment of waste water and best results for every catalyst were obtained in 125 °C. When the pH of waste water was adjusted to 4, TOK value lowered to 44,5 ppm from 421 ppm. But when the pH was not changed, TOK value could only decrease to 225 ppm form 421 ppm. H_2O_2 amount is very effective for treatment of waste water. When 1 ml H_2O_2 was used TOK value decreased to 219 ppm, while H_2O_2 amount was increased TOK value of the waste water rapidly decreased to about 50 ppm. When economical reasons are considered, 10 ml H_2O_2 amount is seen as the appropriate amount.

1.GİRİŞ

İnsan ve canlı yaşamı için hayati öneme sahip olan suyun kullanılabilir olması için tehlikeli kimyasallardan ve bakterilerden arınmış olması gerekir. Ekmek mayası atık suyunun neden olduğu organik kirlilikler çevreyi olumsuz etkilemekte ve bilhassa insan sağlığını tehdit etmektedir. Günümüzde bu tür atık maya suyu kirlilikleri çeşitli yöntemlerle giderilmektedir.

Atıklara uygulanan biyolojik işlemler atıkta bulunan önemli organik kirlilikleri elimine etmektedir. Eğer atık sular dayanıklı organik maddeler içeriyorsa klasik biyokimyasal ayrıştırma metotları yeterli olmayabilir. Bundan dolayı kirlilikleri yok etmek için daha etkili süreçler gerekebilir. İleri oksidasyon süreçleri kirli sulardaki pek çok organik bileşiklere uygulanmaktadır. Kimyasal oksidasyon teknolojisinde ozon ve/ veya hidrojen peroksit gibi oksitleyiciler kirli atık sulardaki organiklerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Renk gidermek amacıyla kimyasal oksidant olarak ozon kullanılmaktadır. Ozonla renk giderme hidrojen peroksitle hızlandırılmaktadır. H₂O₂'nin yüksek konsantrasyonlarında ozon miktarlarında etkili bir indirgeme görülmüştür. Fenton oksidasyonu da biyolojik ve kalıcı organik kirleticilerin gideriminin sağlandığı ileri oksidasyon süreci olarak kullanılabilir. Fenton oksidasyonu süreci çöktürme ve oksidasyonun avantajlarına sahiptir. Fenton oksidasyonu sürecinde organik maddeler renk ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değerini indirmek için demir tuzu bulunan hidrojen peroksitle reaksiyona girmektedir.

Bu çalışmada ekmek mayası endüstrisi atık suyunun arıtılması için bir katalitik oksidasyon süreci geliştirilmesi amaçlanmış olup, katı katalizörler varlığında maya endüstrisi atık suyu ile Fenton oksidasyon süreci çalışılmıştır. Anaerobik işlemde çıkmış maya endüstrisi atık suyunun arıtılması için çalışmalar yapılmıştır.

Bölüm 2'de mayanın tanımı, çeşitleri ve maya üretimi konusunda bilgi verilmektedir. Bölüm 3'te ileri atık su arıtımı için kullanılan arıtma teknolojileri hakkında bilgi

verilmektedir. Bölüm 4'te katalizörler, hazırlama yöntemleri hakkında bilgi verilmektedir. Bölüm 5'te zeolitler ve özelliklerinden bahsedilmiştir. Bölüm 6'da maya endüstrisi atık suyu arıtımı ile ilgili literatür çalışmalarına yer verilmiştir. Bölüm 7'de katalizör hazırlamada ve tepkimede kullanılan kimyasallar, katalizör hazırlama ve yapılan kimyasal tepkimelerden bahsedilmiştir. Bölüm 8'de elde edilen bulgular tartışılmış, son olarak da bölüm 9'da sonuçlar ve ileride yapılması önerilen çalışmalardan bahsedilmiştir.

2. EKMEK MAYASI

Yaklaşık 600 adet bilinen maya türü olmakla birlikte bunlardan sadece birkaç tanesi ticari öneme sahiptir. Ekmek mayası tek hücreli canlılar grubunda olup, “*Saccharomyces Cerevisiae*” suşunun saflaştırılması sonucu elde edilir (Stone, 1998). Ekmek mayasının yaklaşık olarak bileşimi Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo2.1. Ekmek mayasının yaklaşık olarak bileşimi (Stone 1998)

Nem	% 2-5
Ham Protein	% 50-52
Protein	% 42-46
Nükleik Asitler	% 6-8
Mineraller	% 7-8
Lipidler	% 4-7
Karbonhidratlar	% 30-37

Yaş Maya ve Kuru Maya olmak üzere 2 çeşit ekmek mayası türü vardır. Bunlardan da yaş maya Taze krem/sıvı maya ve Yaş pres maya, kuru maya ise Aktif kuru maya ve Çözülebilir (instant) kuru maya olmak üzere üretim yöntemlerine göre sınıflandırılabilir(Stone, 1998).

Krem Maya üretiminde; kesikli sistemde kademeli olarak maya çoğaltması tamamlandıktan sonra, maya hücreleri ortamdaki organik atık maddeden ayrıştırılmak suretiyle santrifüj yöntemiyle yıkanıp konsantre hale getirilir, soğutularak krem tanklarında muhafaza edilir.

Mayanın geleneksel şekli olan yaş pres maya yapımı için kuru madde miktarını % 30’a çıkarmak üzere krem mayanın suyu uzaklaştırılır. Homojen bir şekilde istenilen blok formatında ekstruderden geçirilir. Gıdaya uygun ambalaj kağıdı ile paketlenir.

Yaş maya raf ömrünün kısa olması nedeniyle ambalajı üzerinde belirtilen muhafaza sıcaklığına dikkat edilmelidir. (En uygun ortam: 0-4 °C'deki kuru ve temiz ortamdır.)

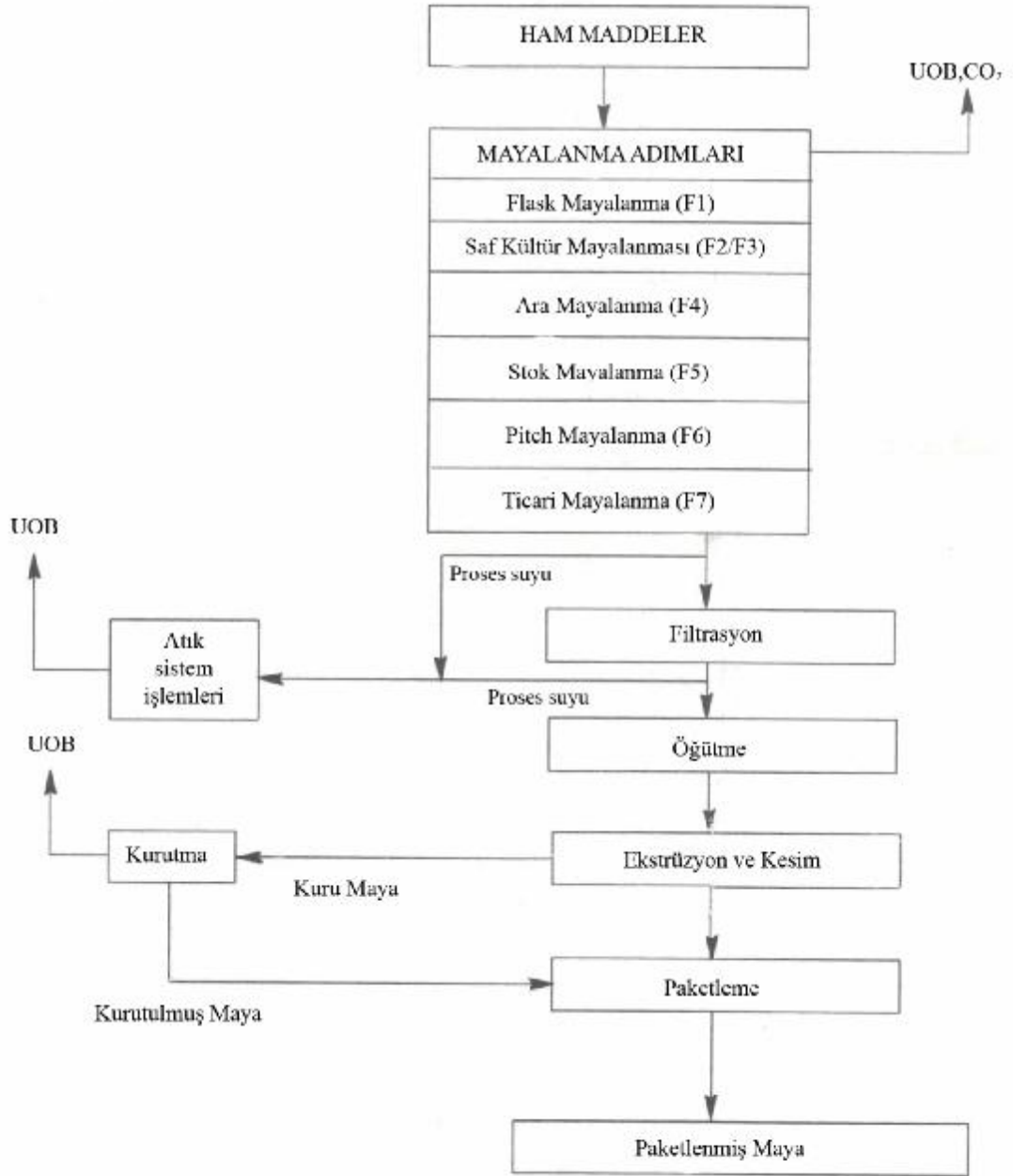
Yaş mayanın ekmek yapımındaki oranı ve yöntemi kullanılan reçeteye fırın sürecine göre değişir. Kullanım sonunda, artan mayanın bozulmaması için, serin ve temiz bir yerde koliler arasında hava sirkülasyonu olacak şekilde bir sonraki kullanıma kadar muhafaza edilmelidir.

Kuru aktif maya % 92- 94 kuru madde miktarında kurutulmuş yaş pres mayadır. Düşük nem içeriği nedeniyle kararlı olmakla birlikte oda nemini absorbe edebilir. Kullanmadan önce 35- 40 °C sıcaklıkta suda 10- 15 dakika bekletilmesi gerekir. Soğuk su kullanıldığında maya aktivitesi azalacağı gibi, tersi durumda, yüksek sıcaklıklarda da maya aktivitesi yok olur.

Instant kuru maya, yeni kurutma yöntemleri kullanılarak rehidrasyon için suda bekletmeye gerek duyulmayan bir kuru maya tipidir. Kararlılığını uzun süre koruyabilmesi ve nem değişimlerinin önlenmesi için vakum altında paketlenmiştir. Paketi açtıktan sonra buzdolabı koşullarında saklanmalı ve 3-5 gün içerisinde kullanılmalıdır.

2.1. Maya Üretimi

Ekmek mayasının üretiminin süreç akış diyagramı şekil 2.1'de gösterilmektedir. Maya üretiminin ilk adımı mayalanma kabındaki saf maya kültüründen maya üretimini içerir (Safriet,1994). Katı maya santrifüj edilerek konsantre edildikten sonra son fermantörden alınır. Katı maya bundan sonra filtre presle veya dönen vakum filtresiyle filtre edilir. Maya filtre keki biraz su, emülsiyonlar, kesilmiş yağlar ile mikserde karıştırılmaktadır. Maya kekler çıkarılır ve kuru maya yapımı için kurutulur.



Şekil 2.1. Ekmek mayası üretiminin süreç akış diyagramı (Safriet,1994)
(UOB: Uçucu organik bileşikler)

2.1.1. Hammaddeler

Ekmek mayası üretiminde kullanılan maddeler saf maya kültürü ve melaslardır. Pres edilmiş maya üretiminde kullanılan maya suşu *Saccharomyces Cerevisiae*'dir. Şeker kamışı melasları ve pancar melasları mayanın oluşumunda ana karbon kaynaklarıdır.

Melaslar sakkaroz, glikoz, früktoz oluşumunda mayalanabilen şekerlerin ağırlıkça % 45-55'ini içerir(Safriet,1994).

Şeker kamışı ve pancar melaslarının çeşidi ve miktarı melasların çeşidine, fiyatlara, inhibitör ve toksinlere bağlıdır. Genellikle şeker kamışı ve pancar melasları içeren karışım mayalanmada kullanılmaktadır. İlk önce melas karışımı karıştırılırken alkali bakteri oluşumunu sağlamak için pH 4,5- 5 arasında ayarlanır. Melas karışımı temizlenmekte ve yüksek basınçta strelize edilmektedir. Strelizasyondan sonra sulandırılmakta ve mayalanma sağlanıncaya kadar tanklarda tutulmaktadır.

Maya üretiminde mayanın besleyici ve vitaminli olması gerekir. Besleyici ve mineraller, azot, potasyum, fosfat, magnezyum, kalsiyum, bir miktar demir, çinko, mangan ve molibden içerir. Normalde azot, besleme kabına amonyum tuzları, sulu amonyak veya susuz amonyak eklenmesiyle sağlanmaktadır. Fosforik asit veya fosfat tuzları ve magnezyum tuzları oluşumu için fosfat veya magnezyum tuzları eklenmektedir. Mayanın oluşumu için biotin, insitol, pantothenik asid, tiyamin gibi vitaminler gereklidir. Tiyamin besleme kabına eklenmektedir. Diğer pek çok vitamin ve besleyiciler melas maltında yeterli miktarda bulunmaktadır.

2.1.2. Mayalanma

Maya hücreleri mayalanma kabında oluşmaktadır. Mayalanma kapları aerobik durumda çalışmaktadır. Çünkü anaerobik durumda mayalanabilir şekerler etanol ve karbondioksit oluşumunda bitmektedir, bu da düşük kalitede maya ürününün oluşumuna sebep olmaktadır.

Maya üretiminin başlangıcı laboratuarda yapılmaktadır. Saf maya kültürünün bir kısmı strelize kaptaki melas maltharı ile karıştırılmakta ve mayanın oluşması için 2- 4 gün bekletilmektedir. Saf kültür mayalanmaları kesikli mayalanmalardır. Burada maya 13-24 saat arasında bekletilmektedir. Saf kültür mayalanması esasen laboratuvar mayalanmasının devamıdır.

Saf kültür mayalanmaları ara fermantöre gönderilir. Daha sonraki mayalanma aşaması stok mayalanmadır. Ara fermantördeki maddeler stok fermantöre pompalanır. Bu aşamaya stok mayalanma denir. Çünkü mayalanma tamamlandıktan sonra maya santrifüjleme ile sıvı fermantörden ayrılır. Bundan sonraki adım pitch mayalanmadır. Şiddetli havalandırma yapılır, melaslar ve diğer besleyiciler artarak beslenir. Bundan sonra maya santrifüjleme ile ayrılır ve son ticari mayalanmada kullanımdan önce birkaç gün depolanır. Son ticari mayalanma en yüksek hava verme derecesindedir. Büyük hava sağlayıcılar ticari mayalanmada gerekmektedir.

Mayalanma adımındaki maya oluşumunun miktarı her adımda artmaktadır. Maya oluşumu ara fermantörde 120 kilogram, stok fermantörde 420 kilogram, pitch fermantörde 2500 kilogram ve ticari fermantörde 15000-100000 kilogramdır (Safriet,1994).

Mayalanma adımları imalatçılar arasında değişir. Mevcut maya çalışmalarının yarısı 2 adım süreci, kalanı 4 adım sürecidir. İki adım süreci kullanıldığı zaman sadece saf kültür adımı mayalanmaları stok ve ticari mayalanmalardır. 4 adım mayalanması kullanıldığı zaman saf kültür adımı ara, stok, pitch ve ticari mayalanmadır.

2.1.3. Ürün oluşumu ve Paketleme

Optimum miktarda oluşan maya, santrifüj maya ayırıcılarıyla ticari fermantörden alınır. Santrifüjlenen katı maya filtre pres veya dönen vakum filtresi ile konsantre edilir. Filtre presde % 27- 32 katı içeren filtre kekler oluşur. Dönen vakum filtresinde % 33 katı içeren kekler oluşur. Bu filtre kek su, emülsiyonlar ve kesilmiş yağ ile mikserde karıştırılır ve ürün oluşur. Maya ürününün çeşidine göre paketleme yapılır.

2.2. Emisyonlar ve atık su

Uçucu organik bileşik emisyonları mayalanma sürecinin yan ürünü olarak oluşmaktadır. Yayılan iki ana uçucu bileşik etanol ve asetaldehittir. Diğer yan ürünler; bütanol, izopropil alkol, 2,3 bütandiol, organik asitler ve asetatlardır. Toplam uçucu organik bileşik emisyonlarının % 80-90'ı etanol ve kalan % 10-20'si

alkol ve aset aldehitleri içerir. Asetaldehit zararlı hava kirliliğine sebep olur (Safriet,1994).

Uçucu yan ürün fermantörde aşırı şekerin sonucu veya fermantöre yetersiz oksijen sağlanmasından oluşur. Bu durumda anaerobik mayalanma oluşur, alkol ve karbondioksitteki aşırı şeker çöker. Anaerobik mayalanma olduğu zaman glikozun 1 molünden 2 mol etanol ve 2 mol karbondioksit oluşur. Anaerobik durumda etanol artmakta ve maya azalmaktadır. Bunun için son mayalanma aşamasında fermantöre yeterli oksijenle melas karışımının verilmesiyle etanol oluşumunun engellenmesi gerekir.

Ekmek mayası endüstrisi atık suyu koyu renkli ve yüksek kimyasal oksijen içeriğine (KOİ) sahip olup biyolojik olarak çözünemeyen (nonbiodegradable) organik kirlilikleri içerir (Pala ve Erden, 2005). Renkli bileşikler genellikle bir tür şeker-azot karmaşık bileşikler olan yüksek molekül ağırlıklı melanoidin türü bileşiklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Melanoidin bileşikler ise ekmek mayası endüstrisinde hammadde olarak kullanılan melastan üretimdeki çeşitli işlemler sonucunda atık suya geçmektedir (Mutlu ve diğ., 2001).

Genellikle ekmek mayası endüstrisinde iki çeşit atık su bulunmaktadır. Birincisi yüksek kirlilikteki atık su olarak tanımlanan ve üretim sürecinde mayanın saflaştırılması, santrifüjlenmesi ve filtrelenmesi gibi işlemler sonucunda elde edilen yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı olan koyu renkli atık sudur. Diğeri ise düşük kirlilikteki atık su olarak tanımlanan atık su olup nispeten daha az kimyasal oksijen ihtiyacı olan ve daha açık renkli sudur. Üretim sürecinde çeşitli yıkama işlemleri sonucunda elde edilir (Mutlu ve diğ., 2001). Maya endüstrisi atık suyunun alıcı ortama deşarj standartları ise 31 aralık 2004 tarih ve 25687 sayı ile Resmi gazetede yayınlanan “Su kirliliği kontrolü yönetmeliği” ile Tablo 2.2. de görüldüğü gibi belirlenmiştir.

Tablo 2.2: Maya endüstrisi atık suyu alıcı ortama deşarj standartları

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	1200	1000
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	200	100
Yağ ve Gres	(mg/L)	60	30
pH		6-9	6-9

Biyolojik arıtma atık sularındaki organik bileşiklerin giderilmesinde oldukça yaygın uygulanan bir yöntem olmasına karşın atık maya endüstrisi atık suları gibi yüksek KOİ değerlerine (<10,000 mg/l) sahip olup biyolojik olarak çözünemeyen ve koyu renkli organik kirlilikleri içeren atık suların arıtılmasında yeterli bir yöntem değildir. Bunun için daha etkili süreçler olan ileri atık su arıtım yöntemleri kullanılabilir (Altınbaş ve diğ., 2003).

3. İLERİ ATIK SU ARITIMI

Klasik arıtma sistemleri çıkışında arıtılmış atık suda kalan çözülmüş madde, organik maddeler vb. gibi kirleticilerin arıtımı ilave arıtma sistemlerini gerektirmekte olup bu sistemlere ileri arıtma sistemleri denmektedir.

Bu kirleticiler organik maddeler, askıda katı maddeler, inorganik maddeler (Ca, K, SO₄, fosfat, nitrat, vb.) veya kompleks sentetik organik bileşikler olabilmektedir (Öztürk ve diğ., 2005). Söz konusu bileşiklerin çevre üzerine etkisi bilinmektedir. Son yıllarda özellikle zehirli bileşiklerin çevreye etkileri ise klasik ve ileri arıtma sistemlerindeki arıtım mekanizmaları araştırılmaktadır.

Bazı bileşiklerin çevreye deşarjı önemli kirlilik problemlerine yol açmaktadır. Arıtılmış atık suda geriye kalan bileşiklerin çevredeki potansiyel etkisi deşarj ortamına göre önemli değişiklikler gösterir. Her ne kadar askıda katı ve biyolojik olarak parçalanabilen organiklerin arıtımı için klasik ikinci kademe arıtma sistemleri yeterli olsa da deşarjın göl, nehir, dere veya hassas bölgelere yapılması durumunda daha fazla arıtım gerekmekte, bu da ileri arıtım sistemlerini zorunlu kılmaktadır.

Atık suda bulunan bileşiklerin bilimsel olarak tespiti, genişleyen bilgi ağına ulaşım ve çevre izleme çalışmaları, arıtılmış atık suyun deşarj limitlerinin daha sıkı ve sınırlayıcı olmasına yol açmıştır. Birçok yerde deşarj limitleri ikinci kademe arıtım sistemlerinde arıtılmayan organik maddenin (askıda katının, besi maddelerinin ve öncelikli kirleticiler) arıtımını gerektirebilir. Dünya’da kullanma suyunun sınırlı olduğu yerlerde arıtılmış atık suyun tekrar kullanımı giderek önem kazanmaktadır.

Özellikle son 20 yılda birçok ileri atık su arıtma teknolojisi geliştirilmiş ve uygulamaya sokulmuştur (Öztürk ve diğ., 2005). İleri atık su arıtma sistemleri temel işlem ve süreçlerine veya uygulanan arıtma prensibine göre sınıflandırılabilir. Bu işlem ve süreçlerin kıyaslanmasını kolaylaştırmak için arıtmanın amacı ile beklenen

fonksiyonu gerçekleştirmek için kullanılan işlem ve süreç tipi dikkate alınır. Tablo 3.1 de ileri atık su arıtım işlem ve süreçleri ile arıtım sonunda elde edilen suyun özellikleri görülmektedir.

Tablo 3.1. İleri atıksu arıtım işlemleri ile kirlilik giderimi (Öztürk ve diğ.,2005)

Giderim prensibi	İşlem veya sürecin tanımı	Arıtılmış atık su tipi
Askıda katı madde Giderimi	Filtrasyon Mikroelek	BAÇ, İAÇ İAÇ
Amonyak oksidasyonu	Biyolojik nitrifikasyon	BAÇ, BiAÇ, İAÇ
Azot giderimi	Biyolojik nitrifikasyon/ Denitrifikasyon	BAÇ, İAÇ
Nitrat giderimi	Ayrı basamak biyolojik Denitrifikasyon	İAÇ + nitrifikasyon
Biyolojik fosfor giderimi	Ana akımda fosfor giderimi Yan akımda fosfor giderimi	HA, BAÇ AÇD
N ve P'nin birlikte giderimi	Biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon ve fosfor giderimi	HA, BAÇ
Fiziksel ve kimyasal metotlarla azot giderimi	Hava ile sıyırma Klorlama kırılma noktası İyon değişimi	İAÇ İAÇ + filtrasyon İAÇ+ filtrasyon
Kimyasal ilavesi ile fosfor giderimi	Metal tuzları ile kimyasal çöktürme	HA, BAÇ, BiAÇ, İAÇ
Toksik bileşik ve refraktör(kararlı) organiklerin giderimi	Kireç ile kimyasal çöktürme Karbon adsorpsiyonu Aktif çamur toz aktif karbon Kimyasal oksidasyon	HA, BAÇ, BiAÇ, İAÇ İAÇ + filtrasyon BAÇ İAÇ + filtrasyon
Çözülmüş inorganik katıların giderimi	Kimyasal çöktürme İyon değişimi Ultrafiltrasyon Ters osmos Elektrodiyaliz	HA, BAÇ, BiAÇ, İAÇ İAÇ+ filtrasyon İAÇ+ filtrasyon İAÇ+ filtrasyon İAÇ+ filtrasyon+ karbon adsorpsiyonu
Uçucu organik bileşikler	Buharlaştırma ve gaz sıyırma	HA, BAÇ

BAÇ: Birinci kademe arıtma çıkışı, İAÇ: İkinci kademe arıtma çıkışı (çöktürmeden sonra),BiAÇ: Biyolojik arıtma çıkışı (çöktürmeden önce), AÇD: Aktif çamur dönüşü, HA: Ham atık su

İleri atık su arıtımında süreç ve işlem seçimi arıtılmış atık suyun potansiyel kullanımına, atık suyun özelliğine, çeşitli süreç ve işlemlerin bir arada uygulanabilirliğine, deşarj standartlarına, çeşitli sistemlerin çevresel ve ekonomik fizibilitesine bağlıdır. Ancak ileri arıtımda özel ve öncelikli kirleticilerin giderilmesi söz konusu olduğunda ekonomik fizibilite sistem tasarımında kontrol edici faktör olmamaktadır (Öztürk ve diğ.,2005).

Toksik ve kararlı organik bileşikleri içeren atık su arıtımında membran sistemler, kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve elektro-koagülasyon gibi ileri arıtma yöntemlerinin içerisinde başlıca uygulanan yöntem kimyasal oksidasyondur (Öztürk ve diğ.,2005, Altınbaş ve diğ., 2003).

3.1. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon ile atık sulardaki organik kirleticiler karbon dioksit ve su gibi son ürünlere dönüştürülebildiği gibi daha kolay ayrışabilen veya adsorpsiyon ile uzaklaştırılabilen ara ürünlere de dönüştürülürler. Kimyasal oksidasyon süreçleri genelde katalizör içermelerine göre katalitik veya katalik olmayan süreçler olarak iki grupta sınıflandırılabilirler gibi kullanılan oksitleyici maddenin cinsine göre de ozonlama, hava oksidasyonu (wet air oxidation) ve H₂O₂ ile oksidasyon gibi isimler de alabilirler.

3.1.1.Ozonlama

Normal sıcaklık ve basınçta gaz halinde olan ozonun suda çözünürlüğü, sıcaklığa, gaz fazındaki kısmi basıncına ve pH'a bağlıdır. Kararsız bir gaz olan ozonun kendi kendine bozunma hızı sıcaklık ve pH'a bağlı olup, OH⁻ iyonu, radikal bozunma ürünleri, çözünen organik maddelerin bozunma ürünleri, alkali geçiş metalleri, metal oksitler ve karbon gibi maddeler ile katalizlenir.

Ozonlama dezenfeksiyon, renk ve kalıcı kararlı organik madde gideriminde kullanılır. Ozonlama sonucu kalıcı organikler daha kolay parçalanmış organiklere dönüşür. Pratik olarak doymuş hidrokarbonların ve halojenli alifatik maddeler gibi

reaktif olmayan maddelerin tam parçalanması sadece O₃ ile mümkün olmaz. Ozon ses veya ultraviyole gibi harici bir enerji kaynağı ile birlikte kullanıldığında kararlı maddelerin parçalanması sağlanır (Öztürk ve diğ., 2005). Ultraviyole (UV), ozon moleküllerini ve organik maddeleri aktive ederek organik madde giderimini artırır. Bu yolla pestisitlerin CO₂ ve H₂O' ya parçalanması mümkün olmaktadır.

Organik maddelerin ozonla oksidasyon mekanizması şöyledir.

1. Alkollerin aldehitlere ve sonradan organik asitlere oksidasyonu:



2. Oksijen atomunun aromatik halkaya girmesi

3. Karbon çift bağının açılması

Ozona hidrojen peroksitin eklenmesi ozonun bozunmasını hızlandırır, OH radikalinin oluşumunu hızlandırır (Öztürk ve diğ., 2005). Sulu çözeltide hidrojen peroksit kısmen hidroperoksit anyonlarına ayrışmaktadır, ozonla reaksiyona girer, bu bozunur ve hidroksil radikallerinin çökmesiyle artan zincir reaksiyonlarını oluşturur. Bu sistemin en büyük avantajı bulanık atık sular ile problemsiz çalışma kabiliyetindedir.

Toplam reaksiyonda iki ozon molekülü iki hidroksil radikalini üretir.



3.1.2. H₂O₂ Oksidasyon Süreci

Bu süreç Fenton oksidasyon süreci olarak da isimlendirilir. Hidrojen peroksit demir katalizörlü ortamda (OH[•]) radikali oluşturur. Hidroksil radikali de ozon gibi organik maddelerle reaksiyona girer.

Fenton oksidasyonu reaksiyon hızı iki önemli faktörden etkilenmektedir: Hidrojen peroksit miktarı ve katalizör (Fe⁺² tuzu) konsantrasyonudur (Aydın ve Sarıkaya,

2002). Katalizör konsantrasyonu reaksiyon kinetiği açısından önemli olmasına karşın, peroksit miktarı da daha iyi bir oksidasyon verimi sağlaması açısından önemlidir. Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikallerinin (OH[•]) oluşumunu destekleyen ve aşağıdaki denklemle ifade edilen kimyasal mekanizmalar içermektedir (Aydın ve Sarıkaya, 2002).



Ortamdaki Fe⁺² hidroksil radikallerin diğer bir reaksiyonu ile Fe⁺³e yükseltgenir.



Fe⁺³ 'ün katalitik etkisiyle aşağıda belirtilen hidroksil ve hidroperoksil (HO₂[•]) radikal oluşum mekanizmaları ile H₂O₂ bozunur.



Hidrojen peroksit ile ilgili bu reaksiyonların mekanizmaları çok karmaşık olup, reaksiyon şartları ve kullanılan katalitik maddeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilir.

Fenton oksidasyonu süreci genel olarak dört ana bölümde gerçekleştirilir (Aydın ve Sarıkaya, 2002). Bunlar sırasıyla; pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu,

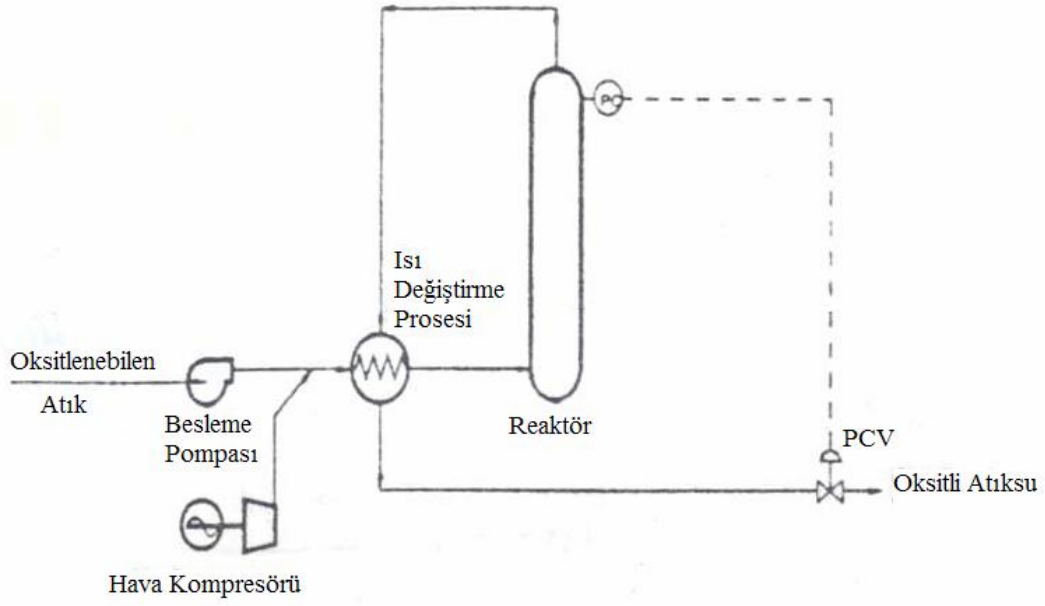
nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir. Organik maddenin oksidasyonu ve koagülasyonu iki aşamalıdır.

Sülfürlü ve siyanürlü toksik atık suların hidrojen peroksitle oksidasyonu oldukça başarılıdır, toksisite ile birlikte organik madde miktarı da azalır (Aydın ve Sarıkaya, 2002). Ancak klorlu alkanlar, n-parafinler ve kısa zincirli karboksilik asitler (maleik, oksalik, asetik asit vs.) gibi organik kirleticiler fenton oksidasyonuna direnç gösterdiklerinden bu tür kirleticiler için bu süreç ile problemler yaşanmaktadır.

3.1.3. Hava Oksidasyonu Süreci (Wet Air Oxidation)

Hava oksidasyonu süreci (WAO), yüksek sıcaklık ve basınçta oksijen veya hava ile sulu çözelti veya süspansiyondaki organik ve inorganik maddelerin oksidasyonudur. WAO' nun koşulları 180- 315°C sıcaklık ve 2-15 MPa basınçtır. Reaksiyon süresi 15-120 dakikadır, KOİ giderilmesi yaklaşık % 75-90'dır (Luck,1999). Çözünmeyen organik maddeler, daha basit çözünen organik bileşiklere dönüşmektedir. Bu organik bileşikler tamamen oksitlenmekte ve NO_x, HCl, dioksin vb. olmadan karbondioksit ve suya dönüşmektedir.

Şekil 3.1' de WAO sürecinin örnek bir akış diyagramı görülmektedir. Süreç yüksek basınç pompası, hava veya oksijen kompresörü, ısı değiştiricisi, aşağı akış separatöründen oluşmaktadır(Luck,1999).



Şekil 3.1. Hava oksidasyonu süreci akış diyagramı (Luck,1999)

Petrokimya, kimya ve ilaç endüstrisi gibi değişik işletmelerde atık su arıtımında hava oksidasyonu ticari olarak uygulanmaktadır. Bu işletmelerde organik kirlilikler tamamen oksitlenmekte veya düşük moleküler ağırlıklı bileşiklere kısmi oksidasyonu sağlanmaktadır. Zimpro ve VerTech süreçleri ticari olarak bilinen hava oksidasyonu ile atık su arıtım süreçleridir (Luck,1999).

Hava oksidasyon sürecinin yüksek sıcaklık ve basınç gibi zor çalışma koşullarından dolayı alternatif olarak süreçte katalizörlerin kullanılması yönünde gelişmeler olmuş ve katalitik hava oksidasyon (CWAO) süreçleri geliştirilmiştir. Bunlar da kendi aralarında homojen ve heterojen katalizörlü sistemler olarak iki kısımda incelenmektedir.

Homojen katalizörlü sistemlerde Fe ve Cu gibi geçiş elementlerinin suda çözünen tuzları homojen katalizörler olarak kullanılmaktadır (Luck,1999). Homojen katalizörlü sistemlerde çalışma koşulları, 160-225 °C sıcaklık, 0.5-3.5 MPa. basınçtır. Ciba Geigy, Loprox ve WPO süreçleri ticari olarak bilinen homojen katalizörlü hava oksidasyonu süreçleridir.

Katalitik hava oksidasyon süreçleri katalitik olmayan hava oksidasyon süreçleri ile kıyaslandığında daha düşük enerji gerekmektedir ve daha yüksek oksidasyon kabiliyetine sahiptirler. CWAO süreci ile asetik asit ve amonyak gibi dayanıklı bileşikler WAO'ya göre daha düşük sıcaklıkta oksitlenmektedir (Renard ve diğ., 2004). Ancak CWAO sırasında heterojen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal kararlılıkları ile ilgili sorunların çözülmesi gereklidir. Bu sorunlar aktif fazın sızması, sinterleşmesi ve desteğin yüzey alanı kaybıdır (Luck,1999). Sızma katalitik metal ve metal oksitlerin çözünme bilgilerine göre nitelikli seçilmesiyle ve CWAO sırasında pH kontrolü ile büyük ölçüde kontrol edilebilir. Aynı parametreler katalizör taşıyıcısının hidrotermal kararlılığının kontrolünde de önemlidir.

Son yıllarda destekli ve desteksiz metal oksitler esas alınarak farklı heterojen katalizörlerin CWAO süreçlerinde kullanılması ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır (Luck,1999, Renar ve diğ.,2004, Gomes ve diğ.,2004) Destekli metal katalizörler özellikle asetik asit ve amonyak gibi çeşitli kirliliklerin oksidasyonunda fazla aktiflik göstermektedirler (Luck,1999).

Özellikle Japonya'da birkaç ticari CWAO sistemlerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmış, titanyum oksit, titanyum oksit-zirkon dioksit taşıyıcılarının yer aldığı değerli metalleri içeren heterojen katalizörlerin kullanıldığı üç CWAO teknolojisi 80'lerin ortalarında geliştirilmiştir. Bu süreçler asetik asit ve amonyak gibi iki dayanıklı bileşiği oksitleyebilmektedir. Bu süreçler NS-LC Süreci, Osaka Gaz Süreci ve Kunta Süreci olarak isimlendirilmektedir (Luck,1999).

4. KATALİZÖRLER

Reaksiyon hızını arttıran ya da yavaşlatan ama reaksiyon sonunda harcanmadan kalan maddelere katalizör denir. Reaksiyon hızını arttıran katalizörlere pozitif, azaltanlara negatif katalizörler denir. Her ikisi de önemlidir. Azotla hidrojenin amonyak meydana getirmelerinde demir tozları pozitif katalizör olarak rol oynar. Buna karşılık kauçuğun bozulmaması ve ömrünün uzatılması için kullanılan antioksidanlar negatif katalizörlerdir (Berkem ve diğ., 1984).

Katalizör ancak termodinamik bakımdan olanaklı olup başlamış bir reaksiyonu hızlandırır, termodinamik açıdan olanaklı olmayan bir reaksiyonu başlatamaz.

Katalizörleri iki gruba ayırmak mümkündür. Tepkime ortamındaki fazdan farklı faz oluşturmadığı durumda kullanılan katalizöre homojen katalizör, farklı faz oluşturduğu durumda kullanılan katalizöre heterojen katalizör denir. Homojen katalizörler; (i) gaz fazda (örnek:SO₂ oksidasyonu için kullanılan NO katalizörü), (ii) sıvı fazda (örnek: glikoz üretimi için kullanılan asit ve baz katalizörleri), (iii) katı fazda (örnek: potasyum klorat bozunması için kullanılan mangandioksit katalizörü) bulunabilirler. Heterojen katalizör durumunda ise Tablo 4.1'de görüldüğü gibi fazların çeşitli kombinasyonları oluşabilir. Heterojen katalizörlü tepkimelerde katalizör fazı tepkime fazından farklı halde bulunur. Genellikle katalizör katı halde iken tepkimeye giren maddeler gaz ya da sıvıdır (Ullman, 1986)

Tablo 4.1. Heterojen katalizörler için faz kombinasyonu (McKetta, 1978)

Katalizör	Reaktant	Örnek
Katı	Gaz	Alkan polimerizasyonu (Katalizör: fosforik asit)
Katı	Sıvı	Hidrojen Peroksit bozunumu (Katalizör: Au)
Katı	Gaz	Amonyak sentezi (Katalizör Fe)
Katı	Sıvı +gaz	Nitro benzenin aniline hidrojenasyonu (Katalizör: Pd)

4.1. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler modern endüstri için çok önemlidir. İlk heterojen katalitik sürecin endüstriyel uygulaması 1875 yılında sülfürik asit üretim sürecinde SO_2 'nin SO_3 'e oksitlenmesi süreci için platin katalizörü kullanılmasıyla başlamıştır. Nitrik asit ve amonyak üretim süreçleri ile de heterojen katalizörlerin kullanımı artmıştır. 1923 yılında CO ve H_2 'den metanol sentezi ve 1930'lu yıllarda ise CO ve H_2 'den Fischer-Tropsch süreci ile hidrokarbon sentezi gerçekleştirilmesi heterojen katalizörlerin kimya endüstrisindeki önemini perçinlemiştir. Petrol endüstrisinde ise ilk katalitik süreç 1937 yılında katalitik kraking işlemi için kullanılmıştır (LePage, 1987).

Heterojen katalizörler kompozit malzemelerdir. Karakteristik özellikleri ise;

- Bileşenlerin miktarına (aktif merkez, destek maddesi, fiziksel ve/veya kimyasal etkin maddeler)
- Şekil, boyut, gözenek hacmi ve dağılımına
- Yüzey alanına bağlıdır.

4.2. Katalizör Hazırlama

Katalizörlerin sahip oldukları fiziksel özellikler ve tepkime ortamındaki etkinlik ve seçicilikleri, hazırlama yöntemine ve içerdikleri etkin metallerin nitelik ve

miktarına bağılı olarak büyük farklılıklar gösterir. Katalizör üretiminde yaygın kullanımı olan yöntemler hazırlama yöntemi çöktürme ile emdirme yöntemleridir (Akın,1996).

Katalizörün hazırlanması sanat olarak tanımlanır. Katalizör sanatı katalizörün hazırlanmasında uygulanan işlem ve deney tekniklerini içerir. Etkin bir katalizör hazırlamak için özellikleri daha önceden belirlenmiş ve deneysel olarak uygulanmış yöntemleri kullanmak büyük önem taşır. Bir katalizör hazırlarken izlenen basamaklar şunlardır.

- Uygun metal tuzlarının emdirme, iyon değişimi ya da çöktürme yöntemleri kullanarak destek üzerine dağılımının sağlanması
- Kurutma ve katalizörün kalsinasyonu
- İndirgeme yardımıyla etkin metal faza geçişi

Endüstriyel alanda kullanılacak olan katalizör için kimyasal yapının dışında fiziksel özellikler de büyük önem taşır. Birim hacim ya da birim kütle başına yüksek etkinlik istendiğinde katalizörün yüzey alanının fazla olması istenir. Ayrıca sertlik, dış etkenlere karşı direnç göz önünde bulundurulması gereken diğer hususlardandır.

4.2.1. Çöktürme Yöntemi

Çöktürme endüstride oksit temelli katalizörlerin üretiminde kullanılmaktadır. Çöktürme basit olarak sıvı bir çözeltiden katı elde etme yöntemidir. Bu yöntem çoğunlukla tek ve çok bileşenli katalizörlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Çöktürülecek bileşiklerin çok dikkatli seçilmesi gerekir. Ticari olarak sulu çözeltilerin kullanımı ekonomik bir gerekliliktir. Katalizör bileşimindeki maddelerin tuzları sudaki çözünürlük dereceleri ve elde edilebilirlik derecelerine göre seçilir. Ayrıca elde edilen katalizördeki istenmeyen maddeleri içermemeleri de önemlidir. Örneğin halojenler zehir etkisi yaparken sodyum ise sinterleşmeye neden olur (Pernicone ve Traina,1984). Metallerin nitrat tuzları ucuz olmaları, elde edilebilir olmaları ve en önemlisi suda çözünürlük etkilerinin yüksek olması nedeniyle tercih edilirler. Sülfatlar ekonomik sebeplerden dolayı bazen gerekli olduğu zaman

kullanılır. Katyon olarak çoğunlukla alkali bileşikler kullanılmaktadır, katalizör için zehirli olacak kalıntı bırakmaması nedeni ile de en çok tercih edilen alkali amonyum hidroksittir (Akın,1996).

Çöktürme metodunun sonunda katalizör parçacıkları arasında kararlı bir yapı oluşması, etkin yüzeylerin dağılımının kararlı olması, istenen büyüklüklerde oluşum sağlanabilmesi yönünden avantajlıdır. Ayrıca gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı daha fazla kontrol edilebilir (Akın,1996). Çökelme işleminden sonra süzme, yıkama, kurulama, şekil verme ve ısıtma işlemleri uygulanır. Süzme işleminin amacı katı fazı sıvı fazdan ayırmaktır. Süzme işleminden sonra yıkama ve kurutma işlemleri uygulanır.

4.2.2. Emdirme Yöntemi

Emdirme yöntemi, katalizör üretiminde çok sık kullanılan bir yöntemdir. Katalizör hazırlamanın en kolay yoludur. Emdirme yöntemi destek üzerine bir çözülden uygun bir bileşen dağılımı esasına dayanır (Yıldız, 2002). Bu yöntem katalizör için önceden belirlenmiş bir gözenek yapısı bulunduğu ya da etken maddenin fiyatı çok yüksek olduğunda tercih edilir. Genellikle gözenekli olan destek, bir ya da iki metal bileşen içeren ve genellikle sulu olan bir çözelti ile etkileştirilir. Destek daha sonra kurutulur ve aynı çökelme işleminde olduğu gibi muamele edilir. Emdirme süzme ve şekil verme basamakları içermediğinden ve yıkama işlemine bazı durumlarda gerek duyulmadığından çöktürme işlemine göre daha az donanım gerektirir.

Kuru emdirme ve yaş emdirme olmak üzere iki çeşit emdirme yöntemi vardır. (Akın,1996). Kuru emdirme yöntemi genellikle metal içeriği kontrol edilebilir katalizörler ve düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip destekler istendiği zaman kullanılır. Yaş emdirme yöntemi ise metal tuzlarının destek ile tam bir etkileşim içinde olması istendiğinde kullanılır. Kuru emdirmede metal bileşenin istenen miktarını içeren bir çözelti gözenek hacmini doldurmak için tablet şeklindeki desteğe bağlanır. Destek toz halinde olduğu zaman gözenek hacminin sahip olduğundan daha fazla çözelti hacmi uygulanabilir. Bunun sebebi toz halindeki desteğin dış yüzeyinin

küçük parçacıklar içermesi ve etken maddenin dış yüzeydeki bu küçük partiküller üzerine toplanırken küçük yüzeyler oluşturmaktadır. Emdirilen madde kurutulur, kalsine edilir ve tepkime için kullanılmadan önce indirgenir.

Bu yöntem kolaylık, düşük maliyet, kontrol edilebilirlik ve tekrar elde edilebilir metal içerik yönlerinden avantajlıdır. Bu yöntemin dezavantajı metal bileşenin sınırlı çözünebilirlik özelliği ve bu nedenle çoklu emdirme basamağının gerekmesidir. Yaş emdirme yönteminde destek maddesi ya bir çözelti ile muamele edilerek ya da kuru olarak kullanılır. Etken bileşenin istenen özelliklerini elde edebilmek için destek maddeleri metal bileşenin çözeltisine daldırılır. Belirlenen zaman süresinde bulamaç karıştırılır, süzülür, ürün kurutulur, kalsine edilir ve tepkimeden önce indirgenir.

4.2.3. Kalsinasyon ve İndirgeme İşlemleri

Kalsinasyon ve indirgeme bir katalizör hazırlama işleminin son basamaklarını içerir. Genelde kuru katalizör kalsine edilmekte ve reaksiyonda istenilen sıcaklıkta kullanılmaktadır. Kalsinasyon işlemi şekil verme işleminden önce ya da sonra gerçekleştirilebilir. Hava ortamında, katalitik tepkimenin gerçekleştiği ve katalizör geri kazanımının sağlandığı sıcaklıklardan daha yüksek bir sıcaklık kullanılır. Kalsinasyon sırasında gözenek boyut dağılımında değişiklik, mekanik özelliklerin dengelenmesi, etkin faz oluşumu, kimyasal olarak su ve karbondioksit bağlarının kopması gibi olaylar gerçekleşir (Yıldız, 2002).

Destekli metal katalizörün son etkinlik kazandığı basamak metal tuzlarının ya da oksitlerinin hidrojen ve bazen de karbon monoksit ile metalik hale indirgenmesidir. İndirgeme hızı P_{H_2O}/P_{H_2} kısmi basınçlarının oranına, indirgeme sıcaklığına bağlıdır (Akın,1996). Faz değişimi, katalitik bileşimin sinterleşmesi ve metal ile destek arasındaki etkileşim indirgeme sıcaklığına bağlı olarak gerçekleşir.

Termodinamik hesaplamalar 570 ve 770 K aralığındaki sıcaklıklarda tüm geçiş elementleri, bakır, gümüş, altın ve renyum için yüksek bir metal indirgeme sağlandığını gösterir (Akın,1996). Tungsten ve molibden oksitleri bu koşullarda

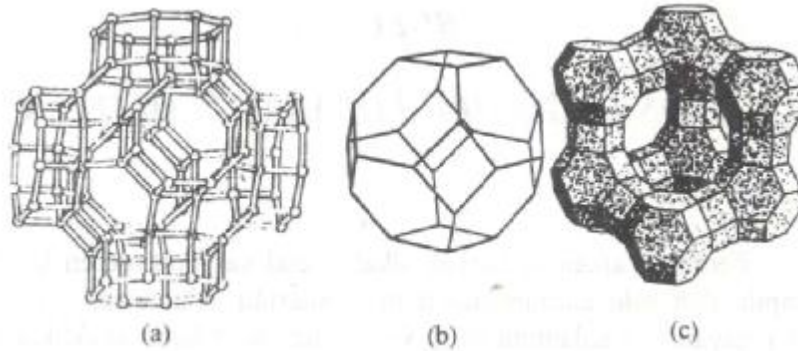
metalik forma indirgenabilir, ancak VIII B grubu elementlerine göre indirgeme oranı daha azdır.

5. ZEOLİTLER

Zeolitler kanal ve boşluklardan oluşan üç boyutlu bir ağ yapısına sahip kristal sulu alümina silikatlar olup gözenekleri şekil, boyut ve büyüklük açısından farklılık göstermektedir. Zeolitler alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren kristal yapıya sahip olan sulu alüminosilikat minerallerdir. Yunanca zeolitos (kaynayan taş) anlamına gelir. Gerçekten de yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında bu olay gözlenebilir. Zeolitlerin ayırteci özellikleri, iyon değişimi, yapısındaki suyu tersinir olarak kaybetme ve kazanabilmesi, moleküler eleme olarak sıralanabilir (Orhun,1997).

Zeolitin kristal yapısı, Şekil 5.1 de görüldüğü üzere, köşelerdeki oksijen atomları iki dörtyüzlü tarafından paylaşılan $(SiO_4)^{-4}$ ve $(AlO_4)^{-5}$ dörtyüzlülerin üç boyutta dizilmeleriyle oluşur (Orhun,1997). Zeolit yapısında, metal katyonları ve su molekülleriyle dolu, birbiriyle kanallarla bağlanmış boşluklar bulunabilir.

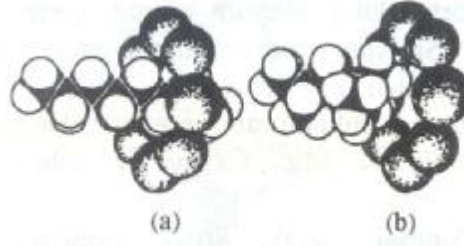
Bütün dörtyüzlüler silisyum atomu içerseydi, kristal örgü nötr olurdu. Silisyum yerini alüminyumun alması bir yük dengesizliğine sebep olur ve yapıdaki büyük boşluklarda başka metal katyonlarının bulunmasını gerektirir. Doğal zeolitlerde bu metal katyonları, Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Ba^{+2} gibi katyonlardır (Kayaalp,1991).



Şekil 5.1. (a) Silika ve alümina dörtyüzlülerinin oluşturduğu kesik kübik sekizyüzlü çatısının stereoskopik görünümü. (b) Yalnızca dörtyüzlü merkezlerini birleştirerek elde edilen kesik kübik sekizyüzlü seçimi. (c) Kesik kübik sekizyüzlülerin birleştirilmesi sonucu oluşan fojasit yapısı. (Orhun,1997)

Suyun yapıya sıkı bağı olduğu zeolitlerde, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder (Orhun,1997). İyon değişiminin hızı ise, boşluk büyüklüğüne ve aralarındaki kanal bağlantısına bağlıdır. Bu yüzden bazı iyonlar yapıya giremezler.

Zeolitler 350-400 °C' da birkaç saat ısıtılırsa, su gözenekleri terk ettiğinde, kanallardan geçebilecek çaptaki moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Bu olaya moleküllerin moleküler eleme özelliği denir. (Orhun,1997). Şekil 5.2'de 4,5 °A çaplı gözeneklere sahip CaA tipi sentetik zeolitin kanallarından birine pentan gibi 4,3 °A çaplı hidrokarbon girebilmekte, 5 °A çaplı izopentan ise girememektedir.



Şekil 5.2 (a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi. (b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması (Orhun,1997)

5.1 Zeolitlerin Kristal Yapıları ve Sınıflandırılması

Zeolitler yapısal olarak, kristal örgüyü oluşturan yapı birimlerinin tipine göre (halka, çokgen v.b) sınıflandırılırlar (Orhun,1997). Yapıdaki boşluklar 2-8 °A arasında değişir. Bu durum katyonların boşluklar arasında kolayca hareket edebilmesini sağlar.

İyonların ve suyun kristal örgüde kolay hareket etmesi, tersinir su kaybına ve iyon değişimine yol açar. Bu özellikler kimyasal ve yapısal farklılıklara bağlı olarak değişir.

Moleküler elekler kristal zeolit olarak bilinen bileşiklerdir. Moleküler elekler doğal ve sentetik kristallerde, hidratlı alümina silikat grup I ve grup II elementlerinde kullanılan bir terimdir. Özellikle sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum ve baryum, bunlar bazen $M_{2/n}.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$ 'nun temel formülünde kristal zeolitler olarak da isimlendirilir(Kayaalp,1991). M; n değerliğindeki katyondur. Bu oksit formülünde x genellikle AlO_4 tetrahedra için 2'ye eşit veya daha büyüktür ve sadece SiO_4 tetrahedrayla bağlanır.

Kristal zeolitler SiO_4 tetrahedrayla bileşik oluşturur, Si iyonu tetrahedranın merkezine yerleşmektedir. SiO_4 tetrahedra AlO_4 tetrahedra ile yer değiştirmektedir. Komşu gruplarla oksijen atomlarının paylaşılması nedeniyle SiO_4 grubu elektriksel olarak nötrdür, halbuki her AlO_4 grup negatif yük taşımaktadır. Bu yük zeolit yapısında belirli noktalarda yerleşmiş metallerin pozitif iyonları ile karşılaşmaktadır. Bu metal iyon yüklerinin sayısı, alüminat gruplarının sayısına eşit olmalıdır. Bu zeolitler oksijenlerin paylaşılmasıyla her biri diğeriyle AlO_4 ve SiO_4 tetrahedra bağlantısının üç boyutlu ağ yapısını oluşturur. Mikro gözenekli yapı gözenek boyutu dağılımı olmadan kristal kafes ile belirlenir.(Kayaalp,1991)

Zeolitin yapısal formülü en iyi $M_{x/n}.[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$ kristal yapısında ifade edilmektedir; burada M, n değerlikli katyon, w su molekülünün sayısı, y/x yapısı genellikle yapıya bağlı 1-5 değerindedir, x+y birim yapıdaki toplam tetrahedra sayısıdır. (Kayaalp,1991)

Doğal zeolitlerin az olması nedeniyle sentetik zeolitler yapılmıştır. Sentetikler, alkali alüminatların (özellikle sodyum alüminatların) ve silikatların sulu çözeltisi karışımıdır. Sentetikler, ısıtılmakta ve yavaş kristalize edilmektedir. Sentetik kristal zeolit çeşitlerinden A ve X ABD'de sınırlı bulunmaktadır. Y zeolitinin ticari üretimine 1954' te başlanmıştır.

5.1.1. Zeolit A

Zeolit A, dört ve altı halkalı olarak adlandırılan sodalit yapı biriminin sekiz oksijen iyonu içeren pencerelerinin dört köşesine yerleşmesiyle ortaya çıkan üç boyutlu gözenek sistemine sahiptir. Zeolit A'nın kinetik çapı yaklaşık 5 °A'dur. Fakat zeolit A, Na⁺ kanyonları içerdiğinden, bu kanyonların bazıları pencere yakınlarında yer alırlar ve pencere yakınlarında yer alması nedeniyle pencereleri bir ölçüde kapatarak etkin pencere boyutunu 4 °A'a indirirler. Bu durumda bu çeşit moleküler elek A, 4A olarak isimlendirilir ve Na₁₂[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂].H₂O formülü ile gösterilir (Kayaalp, 1991). Eğer Na⁺ iyonları K⁺ iyonları ile yer değiştirirse bu iyonlar sodyumdan daha büyük boyutlu oldukları için etkin pencere çapı 3 °A'a iner. Bu kanyonlar kalsiyum iyonları ile yer değiştirdiği zaman, bunların sadece yarısı çift yük ihtiyacında olduğu için, pencere etkin çapı yaklaşık 5A'a çıkmaktadır ve moleküler elek A'nın kalsiyum yapısı 5A olarak belirtilmektedir. Formülü ise Ca_{4,5}Na₃[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂].30H₂O'dur (Kayaalp, 1991, Şenorkyan, 1995). Sodyum iyonları diğer metallerin iyonları ile de yer değiştirebilir, ancak bazı durumlarda bu kristal kafesin bozulmasına sebep olabilir.

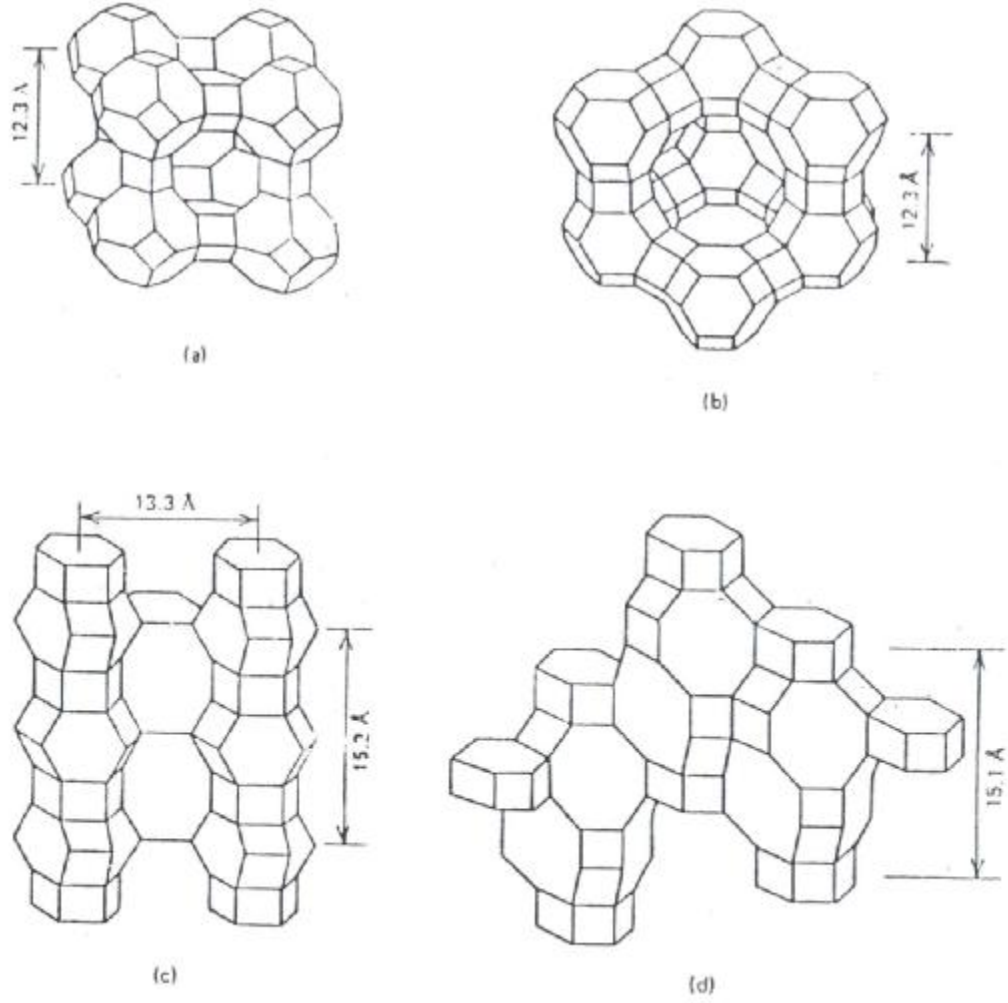
Zeolit 5A'nın moleküler elek özelliğini kullanan süreçlerin en önemlilerinden biri normal parafinlerin i-parafinlerden ve diğer hidrokarbonlardan ayrılmasıdır. Normal parafinlerin etkin pencere çapı 4,3 °A, dallanmış hidrokarbonların etkin pencere çapı ise 5°A veya daha büyüktür. Bu durum normal parafinlerin i-parafinlerden ayrılmasını sağlamaktadır (Şenorkyan,1995).

5.1.2 Zeolit X ve Y

Sentetik zeolit X, Y ve doğal zeolit hepsi aynı iskelet yapısına sahiptir. Bu şekil 5.3'de gösterilmektedir. Sodyum oluşumunda X tipi moleküler eleğin kimyasal bileşimi A çeşidinkiyle aynı, fakat X çeşidinin kristallografik yapısı farklıdır. Elek X, A çeşidindeki gibi aynı oktahedra bileşimindedir. Bu oktahedranın her biri altı oksijen halkasıyla dört komşu kübik-oktahedraya bağlanmaktadır (Kayaalp, 1991).

Zeolit X ve Y oldukça büyük boşluklarla açık yapıya sahip olup altı-sekiz-oniki üyeli halkalardan oluşan pencerelerle birleşmişlerdir. Bu şekilde bir iskelet yapısı oluşur ve pencerenin aralığı kadar boyutlardaki moleküllerin boşluklara girmesine olanak verir (Koroğlu, 2002). Zeolit X ve Y yapılarında kesik kübik sekizyüzlüler, altıgen (hekzagonal) prizmalarla birleşmişlerdir. Bu şekilde oluşan yeni boşluklarla zeolit A'nın α -kafesi şeklinde boşluğundan daha büyük bir boşluk ve daha büyük bir pencere oluşmaktadır. Verilen bu zeolit yapılarında ortak olan β kafesidir. β kafeslerinin birbirine bağlanma şekilleri ile çeşitli gözenekler oluşmaktadır. Zeolit X ve Y'nin pencere boyutu $7-8^0\text{A}$ civarındadır(Koroğlu, 2002).

Moleküler elek Y, kristalografik bakımdan X tipine benzer, fakat ondaki metal katyonlarının sayısı alüminate grubuna göre daha düşüktür. Si/Al oranındaki X ve Y elekleri arasındaki fark 1-1,5 arasındadır (Kayaalp, 1991).



Şekil 5.3. a) zeolit A b) zeolit X ve Y c) erionite d) chabazite şematik iskelet yapısı (Kayaalp,1991)

5.1.3 Zeolit H-ZSM5

1970'li yılların başlarında Argauer ve Landoit Si/Al oranı yüksek olan ZSM-5'i sentezlemişlerdir(Kaloonra, 1995). İlk sentezlenen hidrofobik zeolit olması nedeniyle önemlidir.

ZSM-5'in genel formülü $\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) \sim 16\text{H}_2\text{O}$ formülü ile tanımlanır, Si/Al oranları 5- ∞ arasında değişebilir. Düşük Al içeriği nedeniyle hidrofobik ve organofilik özellik gösterir. ZSM'in kristal yapıları 10 üyeli oksijen halkalarının

oluşturduğu, birbirini kesen düz ve sinüzoidal, üç boyutlu kanallar içerir. Bu kanallar 6 °A çapa kadar olan molekülleri adsorplayabilecek genişliktedir(Kalaonra, 1995).

ZSM-5 katalitik uygulamalarda en fazla ilgi çeken katalizördür. Aktiviteyi sağlayacak yeterlilikte ve hidrofobik yapının korunabileceği miktardaki silisyum içeriği ve 6 Å'luk pencere boyutu, reaksiyon esnasındaki yüksek stabilitesi ile bir çok katalitik dönüşüm reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.(Lomberti ve diğ.,1999)

5.1.4 Mordenit Zeolitleri

Mordenit yüksek silika içeren, katalizör desteği olarak kullanılan zeolitlerden biridir. Mordenit'in kimyasal bileşimi $\text{Na}_8 \text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96} \text{nH}_2\text{O}$ 'dır (Oliveira ve diğ.,2004).

Mordenit, sıcaklığa ve asite dayanıklı olduğu için endüstride önemli zeolittir, sıvı ve gaz karışımlarının adsorplanarak ayrılmasında ve hidrokraking, hidroizomerizasyon, alkilasyon , reforming, parafinini alma reaksiyonlarında ve dimetilamin sentezinde kullanılmaktadır. Ayrıca mordenit zeolitler yarı iletken maddelerin, kimyasal sensörlerin ve nonlinear optik maddelerin uygulamalarında düşünülmektedir (Lu ve diğ., 2006).

5.2. Ticari Zeolitler ve Uygulamaları

Doğal ve sentetik zeolitlerin çeşitli uygulama alanlarında önemi artmaktadır. Zeolitlerin en önemli niteliği; endüstriyel uygulamalarda iyon değişimi kabiliyetine sahip olmaları, sıvı ve gazları adsorbe edebilmeleri, moleküler elek özellikleri ve reaksiyonları katalizlemeleridir. Zeolitlerin büyük bir kısmı ayrıştırma, saflaştırma, kurutma süreçlerinde ticari amaç için kullanılmaktadır.

Yaklaşık 40 doğal zeolit mineralleri, farklı jeolojik bölgelerde ve onların pek çoğu da tortul taşlarında bulunmaktadır. Tortul taşlarında bulunan doğal zeolit mineralleri Tablo 5.1' de görülmektedir. Onların 9'u hariç diğerleri nadir bulunur. Bunlar analcime, chabazite, clinoptilolite, erionite, ferrierite, heulandite, laumontite,

mordenite, ve phillipsite,. Bunlar zeolit taşlarının büyük miktarını içeren zeolit mineralleridir.

Tablo 5.1 Tortu taşlarında bulunan doğal zeolitler (Kayaalp, 1991).

Zeolit Tipi	Formülü
Analcime	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$
Chabazite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolite	$(\text{Na}_2\text{K}_2, \text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Epistilbite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Erionite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_{4,5}\text{Al}_{19}\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Faujasite	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_{1,75}\text{Al}_{3,5}\text{Si}_{8,5}\text{O}_{24} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Ferrierite	$(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Ca})_2\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Gismondine	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Gonnardite	$\text{Na}_2, \text{CaAl}_4\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Harmotome	$(\text{Ba}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Heulandite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Leumontite	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Mordenite	$(\text{Na}_2; \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Natrolite	$\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Phillipsite	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Scolecite	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Stilbite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Thomsonite	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Wairakite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Yugawaralite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Sentetik moleküler elek adsorbentlerin üretimi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmak amacıyla 1950 lerden beri yapılmaktadır (Kayaalp, 1991). En iyi bilinen moleküler adsorbentler 3A, 4A, 5A ve 13X'dir. Tablo 5.2 moleküler eleklerin bu dört çeşidinin özelliklerini ve adsorbe ettikleri maddeleri göstermektedir.

Moleküler eleğin 3A çeşidinin ana uygulaması kurutmadır. Bu nedenle 3A eleği petrokimya endüstrisinde çok kullanılmaktadır. 4A çeşidi de kurutma için kullanılmaktadır, ayrıca daha düşük ve daha yüksek parçalarda hidrokarbon

karışımlarının ayrılması için kullanılmaktadır. 5A çeşidi halka hidrokarbonlar ve izoparafinlerden n-parafinlerin ayrılmasında kullanılır. Ayrıca 5A kromatografik desteklerde dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Moleküler elek ABD ve İngiltere'nin yanında Çekoslovakya, Sovyetler Birliği, Almanya, Fransa'da üretilmektedir, fakat Türkiye'de üretilmemektedir. Bu memleketlerden sentetik moleküler eleklerin ithal edilmesine rağmen Türkiye Anadolu'nun bazı kısımlarında doğal zeolit mineralleri kaynağına sahiptir. (Kayaalp1991).

Tablo 5.2 Ticari moleküler elek adsorbent çeşitleri (Kayaalp, 1991)

	3A	4A	5A	13X
Yaklaşık gözenek açılımı (A°)	3	4.2	5	10
Adsorbe moleküller	Sulu amonyak	3A moleküller CO ₂ Asetilen Oksijen Hidrojen sülfür Metanol Metan	3A, 4A moleküller Etilen Propilen n-parafinler Alkoller Amidler	3A,4A,5A moleküller. Dallanmış hidrokarbon zinciri Propilenin üstünde doymamış hidrokarbonlar Basit halkalı yapılar.

6. MAYA ENDÜSTRİSİ ATIK SUYU ARITIMI İÇİN YAPILAN LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Literatürde karşılaşılan maya endüstrisi atık suyun arıtımı için yapılan çalışmaların büyük bir kısmı Türk araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmalar daha çok anaerobik-aerobik arıtma işlemlerinden oluşmaktadır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Çiftçi ve Öztürk (1993), yüksek miktarda organik ve inorganik maddeler içeren ekmek mayası endüstrisi atıksuyunu incelemiştir. Ekmek mayası endüstrisi atıksuyuna anaerobik işlem uygulamışlardır. Bu atık maya suyunun KOİ'si 10000/30000 mg/l'dir. Atıksuda yüksek konsantrasyonda sülfat (1000-2700 mg/l) ve amonyak (400-900 mg/l) görülmüştür.

Çiftçi ve Öztürk (1995), şeker pancarı melasından ekmek mayası üreten Pakmaya İzmit Fabrikası'nda atıksuyun anaerobik-aerobik arıtma işlemlerini çalışmışlardır. Anaerobik reaktörlerde, mezofilik anaerobik adımlarda ortalama % 75 KOİ giderilmiştir. Günlük biyogaz üretim hızı 20000 m³ /gün'dür. Biyo gaz dönüşüm verimi giderilen KOİ'nin kilogramı başına 0,65 m³'tür. Kazan dairelerinde kullanılan biyo gaz enerji üretimi, fabrikanın toplam enerji ihtiyacının % 35'idir. Aerobik adım uygulandığında ve aktif çamur sisteminin havalandırması olarak çalıştırıldığında % 60-75 KOİ giderilmiştir.

Yılmaz ve Öztürk (1995), ekmek mayası endüstrisi atık suyunda inert KOİ'yi belirlemek için çalışmalar yapmışlardır. Ham ekmek mayası endüstrisi atıksuyunda inert KOİ oranı (S_1/S_0) 0,1 bulunmuştur. Bu oran anaerobik işlemler için 0,2-0,3 olarak bulunmuştur. Aerobik işlem yapılmış atıksu için 0,18-0,48 bulunmuştur.

Arhan ve diğ. (1996), ekmek mayası endüstrisi atıksuyu çamurundan su çıkartma ve çökeltme çalışmalarını yapmışlardır. Anaerobik, aerobik ve anaerobik-aerobik olmak

üzere üç tip çamur üzerinde çalışılmıştır. Anaerobik reaktörlerin daha düşük miktarlarındaki çamurda uçucu katı içeriği daha düşük bulunmuştur. Çökeltme ve havalandırma deneyleri çamurun üç çeşidiyle oluşturulmuştur. Çamurun koyulaşması ve polimerle su çıkarma Pakmaya Fabrikaları'nda başarıyla ve ekonomik olarak uygulanmıştır. Çamur kekinde % 18-22 kuru ağırlık bulunmuştur.

Van der Merwe ve Britz (1993), yüksek miktarda organik ve inorganik maddeler içeren ekmek mayası atıksuyunun mezofilik koşullarda çalışan hibrid ve anaerobik filtre ile arıtımını çalışmışlardır. Atık KOİ'si 11000–88000 mg/l ve yüksek sülfat konsantrasyonlarına sahiptir. Anaerobik filtre için KOİ giderimi ve metan giderimi % 67 ve 0,207 m³/kg KOİ_{giderilen}'dir. Hibrit için % 65 ve 0.208 m³/kg KOİ_{giderilen}'dir.

Mutlu ve diğ. (2001), farklı moleküler ağırlıktaki mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon(UF) ve nanofiltrasyon (NF) membranlarla atık maya suyunun arıtımı için çalışma yapmışlardır. Membran süreci ile optik yoğunluk (OY), KOİ ve renk giderimine çalışılmıştır. 100 kPa basınç ve 25°C sıcaklık koşullarında çalışma yapılmıştır. 0.8 µm mikrofiltrasyon membran ve 400 Da nanofiltrasyon membran kullanıldığında % 94 OY, % 89 renk ve % 72 KOİ giderilmiştir.

Sevimli ve diğ., (2001), ekmek mayası endüstrisi atık suyuna membran ve ozon teknolojisi yöntemini uygulamışlardır. Membran çalışmalarından ultrafiltrasyon ve ters osmoz sisteminin KOİ, renk NH₃-N ve iletkenliğin giderilmesinde çok etkili olduğu görülmüştür.

Altınbaş ve diğ. (2003), ekmek mayası endüstrisi biyolojik işlem görmüş atıksuyunun ozonasyon ve Fenton oksidasyonu ile arıtımını çalışmışlardır. Ozonasyon çalışması 15 psi basınçta ve oda sıcaklığında pH 8 alınarak oluşturulmuş ve reaksiyon 80 dk. sürmüştür. Ozonasyon çalışmasında % 43 KOİ ve % 96 renk giderilmiştir. Fenton oksidasyonu çalışması ise oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve reaksiyon 30 dk. sürmüştür. pH, % 98'lik sülfirik asitle 4'e ayarlanmıştır. Reaksiyon sonunda % 96 KOİ ve % 94 renk giderilmiştir.

Pala ve Erden (2005), biyolojik işlem yapılmış atıksuda rengin ve çözülmüş organik karbonun (DOC) giderilmesi için Fenton oksidasyonu sürecini uygulamışlardır. Bunun için pH'ı 7,28 olan ekme mayası atıksuyu % 95-98'lik H₂SO₄'le pH 4'e ayarlanmıştır. Reaksiyon 30 dk sürmüş ve 120 rpm. de karıştırma yapılmıştır. Reaksiyon 20°C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda % 99 renk, %90 DOC ve % 88 KOİ giderilmiştir.

Çatalkaya ve Şengül (2006),ekme mayası endüstrisi atıksuyunda hidrojen peroksit ve foto-fenton'da UV'nin kullanılmasıyla ileri oksidasyon sürecini uygulamışlardır. Deneysel çalışmada süreç değişkenlerini (pH, oksidant miktarı, irradiation zamanı) belirlemede Box-Wilson deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. UV/H₂O₂ sürecinde optimum hidrojen peroksit konsantrasyonu 5 mM ve irradiation zamanı pH 3'te 50 dk. olarak alınmıştır, % 54,5 renk giderilmiştir. Foto-fenton prosesi uygulamasında ise maksimum renk giderme % 96,4'tür.

Can, (2003), fotooksidasyon süreci ile ekme mayası endüstrisi atıksuyunda renk giderimini ve atıksuyun biyoparçalanabilirliğine etkisini incelemiştir. En yüksek renk giderim verimi UV/ H₂O₂/TiO₂ ' de % 60.98 olarak gözlenmiştir. UV/ TiO₂'de ışınlanma süresi ve katalizör miktarının optimizasyonu BOİ/KOİ oranına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Biyolojik olarak arıtılabilirlikteki iyileşme (BOİ/KOİ) 2 saat sonra 0.11'den 0.18'e çıkmıştır. Ham atıksuyun reaksiyon hız sabiti başlangıçta 0,167 gün⁻¹ iken 3 saat fotokatalizlenmiş atık suda 0,201 gün⁻¹'e çıkmıştır.

7. DENEYSEL MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada yapılan deneysel çalışmalar Fe-5A, Fe-13X, Fe-FM8, Fe-AW300, Fe-ZSM-5 katalizörlerinin emdirme yöntemiyle hazırlanması ve bu hazırlanan katalizörlerle ekme mayası üretim fabrikasından alınan atık suyun ileri oksidasyon yöntemlerinden H₂O₂ oksidasyonu ile arıtımının yapılmasını içerir.

Atık suyun arıtılması için değişen parametreler; katalizörlerdeki destek malzemesi, Fe yüzdesi, oksidasyon sıcaklığı, oksidasyon pH'sı ve hidrojen peroksit miktarıdır. Oksidasyon sürecinde amaç atık sudaki organik kirleticilerin giderilmesi olduğundan oksidasyon reaksiyonunun verimi atık suda ölçülen toplam organik karbon (TOK) miktarı üzerinden hesaplanmıştır.

7.1 Araştırmada Kullanılan Kimyasallar:

Katalizör hazırlamak ve katalizör özelliklerini belirlemek için kullanılan kimyasallar Tablo 7.1' de gösterilmiştir.

Tablo 7.1. Araştırmada kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formülü	Özelliği	Kaynak	Molekül ağırlığı (g/mol)
Demir sülfat	FeSO ₄ .7H ₂ O	saf	Riedel de Haen	278,01
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	saf	Merck	98
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	saf	Merck	66
Demir nitrat	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	saf	Merck	404

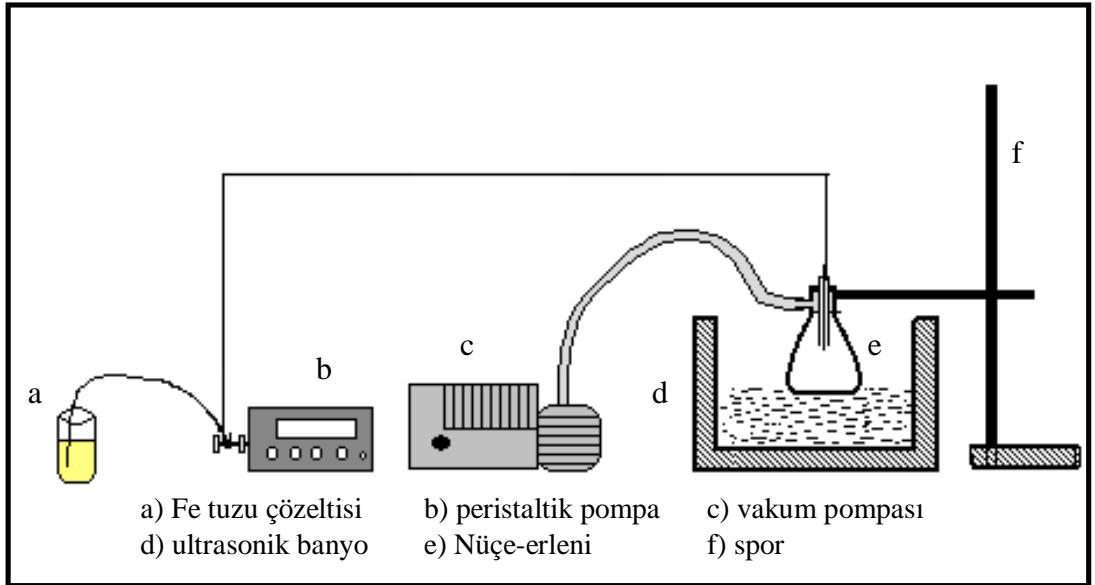
Katalizörün hazırlanması için kullanılan 5 zeolit çeşidinden 13-X ve 5A Altek Metal Ticaret A.Ş. (Türkiye)'den, FM-8 ve AW-300 Zeochem EU ve Aldrich, HZSM-5 ise Süd-Chemie ürünü olarak sağlanmıştır.

7.2. Araştırmada kullanılan cihaz ve aletler

Yapılan çalışmada deneysel sistem başlıca iki grupta toplanabilir.

- 1.Katalizör hazırlama sistemi; emdirme yöntemi ile katalizör hazırlanmıştır.
- 2.İleri Oksidasyon Sistemi; atık su katalizörler varlığında H_2O_2 ile reaksiyona sokulmuştur.

Katalizör hazırlama sistemi ultrasonik banyo (Bandelin Super RK 106), peristaltik pompa (Masterflex L/S), spor, demir tuzu çözeltisi kabı, Vacuubrand Diaphragm vakum pompası, emdirme borusundan oluşmaktadır. Fe-13X, Fe-5A, Fe-AW300, Fe-FM8, Fe-ZSM-5 katalizörlerinin hazırlanması sırasında kullanılan deney düzeneği şekil 7.1’de gösterilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin kurutulma ve kalsinasyon işlemlerinde de sırasıyla NÜVE FN-500 etüv ile NÜVE MF 120 kül fırını kullanılmıştır.



Şekil.7.1. Emdirme yöntemiyle katalizör hazırlama düzeneği

İleri oksidasyon sistemi olarak Parr 4843 otoklov (maksimum sıcaklık $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, maksimum basınç 140 bar) kullanılmıştır. Atık suyun pH'sı Thermo Orion 410 model pH metre ile ölçülmüştür.

TOK ölçümleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Kimya ve Çevre Enstitüsünde yaptırılmıştır.

7.3. Araştırmada kullanılan yöntemler

7.3.1. Katalizör hazırlama

%2 demir içeren Fe-13X, Fe-5A, Fe-AW-300, Fe-FM-8, Fe-ZSM-5 katalizörleri kuru emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Demir sülfat ve demir nitrat olmak üzere farklı iki tuz çözeltisi kullanılarak toplam 10 farklı katalizör hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin hazırlanması için kullanılan HZSM-5, 13-X, FM-8, AW-300, 5A zeolitleri kırılıp öğütüldükten sonra parçacık boyutları 120 µm ve üzeri olacak şekilde elenmişlerdir.

Kuru emdirme yöntemi ile katalizör hazırlamak için öncelikle desteğin ne kadar su tuttuğu saptanır. Belirli miktar destek üzerine su eklenir. Daha sonra santrifüj cihazı kullanılarak ıslak destek ve fazla miktardaki su iki ayrı faz olarak ayrılır ve su karışımdan çekilir. Islak örnek ile işlem öncesi tartılan destek arasındaki fark tutulabilecek sıvı miktarını gösterir. Bu sıvı miktarı içinde katalizörün içermesinin istendiği oranda demir tuzu çözülür. Hazırlanan bu çözelti şekil 7.1'de görülen sistemde destek üzerine emdirilir.

Nüçe erlenine konan destek vakum altında tutulur. Burada amaç destek malzemesinin gözeneklerinin tamamen açık olmasını sağlamaktır. Örneğin iyice karışmasını ve vakumun örneği etkilemesini sağlamak için ultrasonik banyoda yapılan karıştırma işlemi 15 dak. devam eder. Bu süre sonunda hazırlanan demir tuzu çözeltisi peristaltik pompa ile sisteme damla damla akıtılır. Gelen çözelti desteğe emdirilir. Tüm çözelti destek üzerine aktarıldıktan sonra vakum altındaki karıştırma işlemine 45 dak. daha devam edilir. İşlem sonrasında örnekler 105 °C'de 16 saat etüvde tutulduktan sonra nüçe erleninden alınıp porselen krozeeye konur ve 5 saat 500 °C'de kül fırınında kalsinasyona tabi tutulur.

7.3.2. Katalitik Oksidasyon Reaksiyonu

Oksidasyon reaksiyonlarının bir kısmı, oda sıcaklığında olanlar, magnetik karıştırıcı ile cam beher kullanılarak, bir kısmı da, yüksek sıcaklıktaki reaksiyonlar ise (75-125 °C), otoklovda gerçekleştirilmiştir. 300 ml atık su içine % 30'luk 1 ml H₂O₂ ve 0,5 gr. katalizör eklenir. Karıştırıcı hızı 500 rpm'e ayarlanır. Sıcaklık istenilen değere ulaştıktan sonra 1 saat sonunda reaksiyona son verilir. Katalizör süzülerek atık sudan uzaklaştırılır. Oksidasyon öncesi ve sonrası atık suyun pH ve TOK değerleri ölçülür.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İnsan ve canlı yaşamında hayati öneme sahip olan suyun kullanılabilir olması için tehlikeli kimyasallardan arıtılmış olması gerekir. Ekmek mayası üretim endüstrisi atık sularının neden olduğu organik kirlilikler çevreyi olumsuz etkilemektedir.

Atıkta bulunan önemli organik kirlilikleri elimine etmek için atıklara biyolojik işlemler uygulanmaktadır. Eğer atık sular dayanıklı organik maddeler içeriyorsa klasik biyokimyasal ayrıştırma metotları yeterli olmayabilir. Bundan dolayı daha etkili süreç olan ileri oksidasyon süreçleri kirli sudaki pek çok organik bileşiklere uygulanmaktadır.

Bu çalışmamızda 10 farklı katalizör hazırlanarak heterojen fenton oksidasyonu ile ekmek mayası üretim endüstrisi atık suyu arıtımı yapılmıştır. Literatürde ekmek mayası üretim endüstrisi atık suyu arıtımında Fe/zeolit katalizörleriyle bugüne kadar yapılmış herhangi bir çalışma mevcut değildir.

Atık suyun arıtılması için değişen parametreler; katalizörlerdeki destek malzemesi, Fe yüzdesi, demir tuzu cinsi, oksidasyon sıcaklığı, oksidasyon pH'sı ve hidrojen peroksit miktarıdır. Demir nitrat kullanılarak hazırlanan katalizörlerle yapılan çalışmalarda atık suyun arıtımı ile ilgili olumlu sonuçlar alınamamış, arıtma sağlanamamıştır. Bu nedenle çalışmaya demir sülfat ile hazırlanan katalizörlerle devam edilmiştir.

8.1. Atık Suyun Konsantrasyonunun Etkisi

İki farklı konsantrasyonda endüstriyel atık su temin edilmiş olup her ikisi de aynı koşullarda oksidasyon tepkimesine sokularak arıtma işlemi uygulanmıştır. Atık suyun özellikleri Tablo 8.1. de görülmektedir. Atık su A olarak tanımlanan örnek endüstriyel arıtma tesislerinde anaerobik+aerobik işlemler uygulandıktan sonra elde

edilen su olup Tablo 8.1 de de görüldüğü gibi düşük TOK değerine sahiptir. Atık su B olarak tanımlanan örnek ise arıtma tesisine girmeden elde edilen yüksek TOK değerlerine sahip sudur.

Tablo 8.1: Ekmek Mayası Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri

Atık su	TOK(ppm)	Renk	pH
A	421	beyaz	5,61
B	1520	sarı	4,73

500 mg %2Fe/ HZSM-5 katalizörü ile 125 °C sıcaklık ve pH 4 de 25 ml hidrojen peroksit kullanarak yapılan 300 ml atık suyun oksidasyon tepkimesi sonucunda Tablo 8.2 den de görüleceği üzere atık su B ile yapılan çalışmada giderilen toplam organik karbon miktarı daha çok olmasına rağmen deşarj edilebilmesi için çok yüksek değerdedir. Oksidasyondan önce 1520 ppm olan TOK miktarı oksidasyondan sonra ancak 685 ppm'e düşürülebilmştir. Reaksiyondan sonra atık suyun rengi ise sarıdır. Atık su A ile yapılan çalışmada ise daha düşük oksidasyon verimi elde edilmesine rağmen deşarj edilecek atık suyun özellikleri daha iyidir.

Tablo 8.2: Ekmek Mayası Endüstrisi Atık Sularının Özellikleri

Atık su	Ham Su TOK(ppm)	Arıtılmış su TOK(ppm)	Organik karbon giderme miktarı (%)
A	421	44,5	11
B	1520	685	45

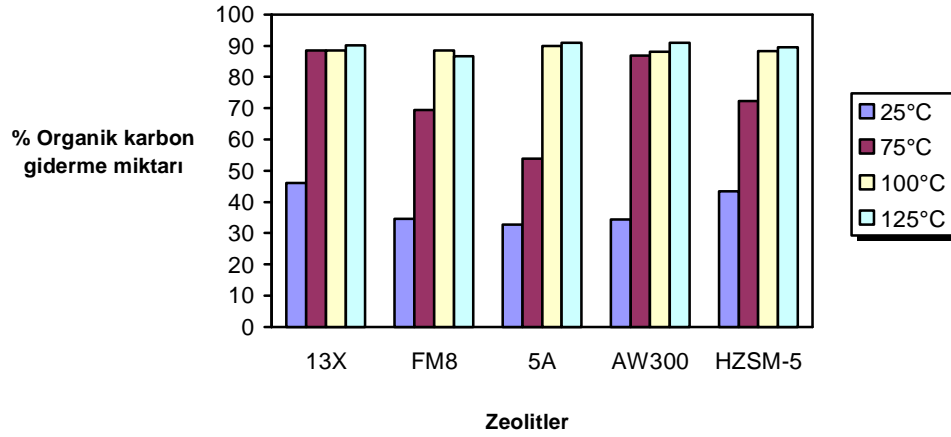
8.2. Zeolitlerin Cinsinin ve Tepkime Sıcaklığının Etkisi

Bu çalışmada Tablo 8.3'de yapısal özellikleri görülen beş farklı zeolit destek maddesi ile hazırlanmış %2 Fe içeren katalizörler hazırlanmış ve atık suyun arıtımında kullanılmıştır. Şekil 8.1'de sonuçlar farklı destek maddeleri için değişen sıcaklıklarda giderilen yüzde organik karbon miktarı olarak görülmektedir. Şekil 8.2 de ise farklı destek maddeleri içeren katalizörlerle yapılan farklı sıcaklıklardaki oksidasyon tepkimeleri sonucunda elde edilen atık sulardaki TOK miktarları görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta(125 °C) tüm katalizörler % 90 civarında organik

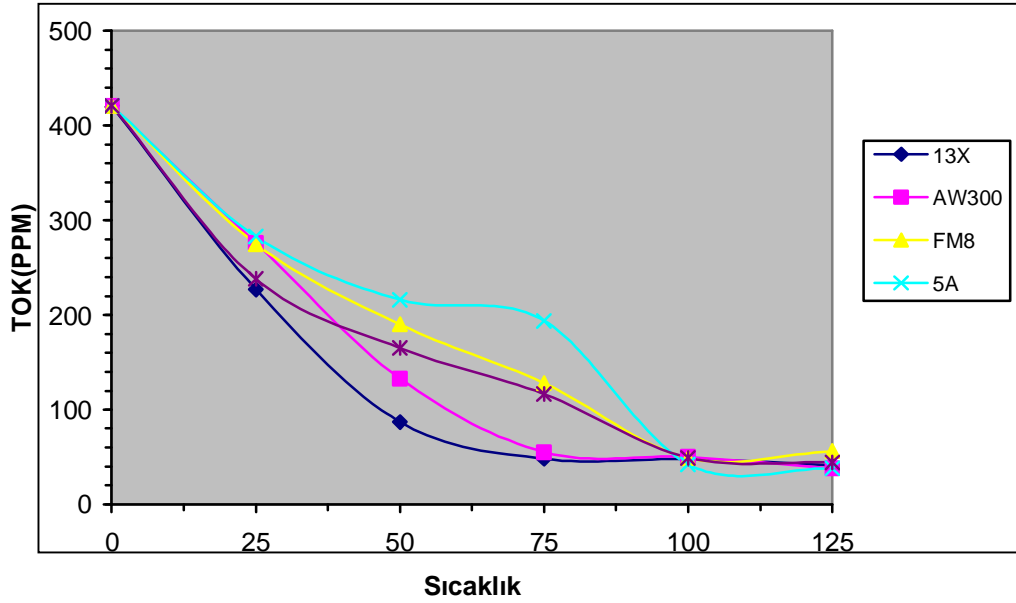
karbon giderme verimi göstererek TOK değerlerini 40 ppm civarına indirmişlerdir. Ancak 25 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde ise en fazla organik karbon giderme miktarı 13X ve HZSM-5 destek maddelerini içeren katalizörler ile yapılan tepkimelerde gözlenmiştir. Daha sonra sırasıyla, FM8 ve 5A aktiflik göstermiştir.

Tablo.8.3. Katalizör hazırlamada kullanılan zeolitlerin özellikleri

Malzeme	Tipi	Önemli kasyonu	Gözenek çapı	Kimyasal Bileşimi
5A	A	Ca ⁺²	5A ^o	Ca _{4,5} Na ₃ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂].30H ₂ O
13X	X	Na ⁺	10A ^o	Na ₈₆ [(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆].276H ₂ O
AW-300	Mordenite	Na ⁺	4A ^o	Na _{0,45} [(AlO ₂) _{0,57} (SiO ₂) _{0,45}].1,64H ₂ O
FM-8	Mordenite	Na ⁺	3A ^o	Na _{0,17} [(AlO ₂) _{1,10} (SiO ₂) _{0,17}].1,34H ₂ O
HZSM-5	-	Al ⁺³	5A ^o	Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂



Şekil 8.1: Sıcaklığın zeolit tipleri üzerine yüzde organik karbon giderme miktarına etkisi



Şekil 8.2: Zeolitlerde değişen sıcaklıklardaki TOK giderimi.

8.3. Atık suyun pH'sının Etkisi

Altınbaş ve diğ. (2003), ekmek mayası endüstrisi atık suyunun Fenton oksidasyonu ile yaptıkları arıtma çalışmalarında pH değerinin arıtma verimi üzerinde etkisi olduğunu bulmuşlardır. pH 4'te en yüksek verim elde edilmiş, % 86 KOİ ve % 94 renk giderilmiştir. Pala ve Erden'in (2005) Fenton oksidasyonu yapılan çalışmalarında da pH'ın etkisi KOİ ve renk parametrelerinin giderilmesi için pH 3 ve 6 arasında incelenmiş ve en iyi sonuçlar pH 4'te bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan atık su A'nın orijinal pH değeri Tablo 8.1 de görüldüğü gibi 5,6 dır. pH değerinin etkisini incelemek amacıyla literatür değerleri temel alınarak pH 4 ve orijinal pH değeri olan 5,6'da deneyler yapılmıştır.

İki farklı pH değerinde 500 mg %2Fe/HZSM-5 katalizörü ile 125°C'de 25 ml H₂O₂ kullanılarak 300 ml atık suyun oksidasyonu yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 8.4. de görülmektedir. pH değeri sülfürik asitle 4'e ayarlandığında TOK değeri 421 ppm'den 44,5 ppm'e kadar inmiştir. Fakat pH'ı değiştirilmediğinde TOK değeri 421 ppm'den ancak 225 ppm'e kadar düşürülebilmektedir.

Tablo 8.4: Farklı pH değerlerinde TOK giderme.

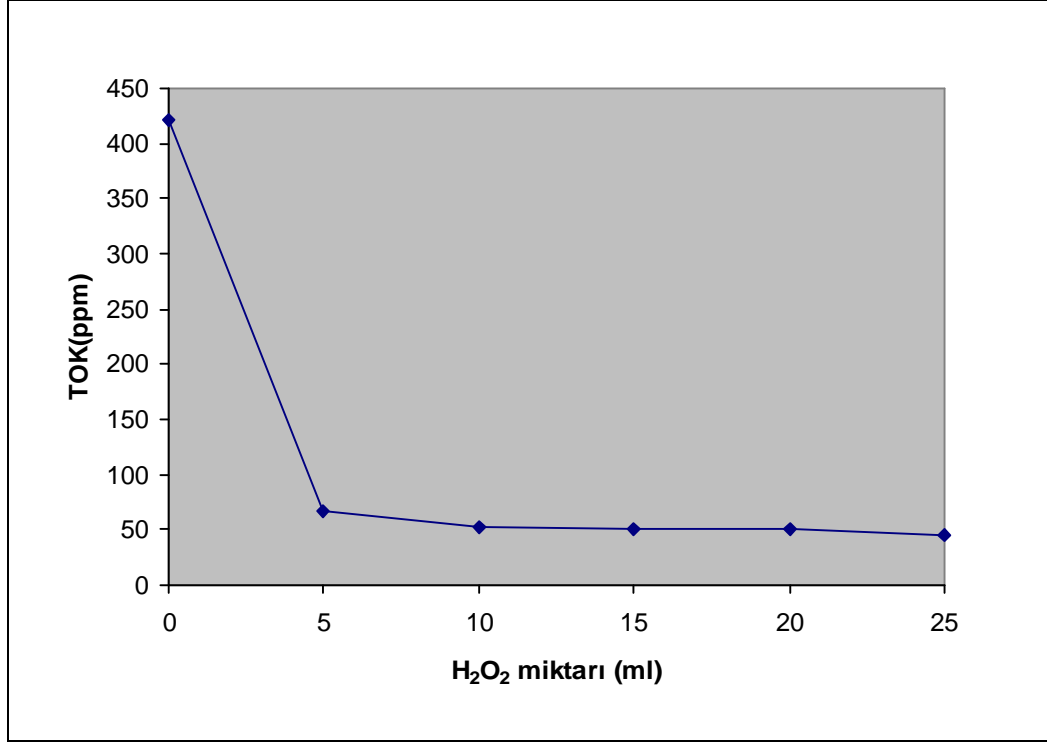
pH	TOK(ppm)	renk
4	44,5	beyaz
5,61	225	koyu sarı

8.4. H₂O₂'in Konsantrasyonunun Etkisi

H₂O₂ miktarının etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde 500 mg %2Fe/HZSM-5 katalizörü kullanılmış ve deneyler 125 °C, pH 4 de değişen H₂O₂ miktarları (1ml, 5ml, 10ml, 20ml, 25ml)ile yapılmıştır. Şekil 8.3'te sonuçlar H₂O₂'nin değişen miktarlarına bağlı olarak görülmektedir. Tablo 8.5'de de görüldüğü gibi 1ml H₂O₂ kullanıldığında atık suyun TOK değeri 219 ppm'e düşerken, H₂O₂ miktarı artırıldıkça atık suyun TOK değeri hızla 50 ppm civarına düşmüştür. Ancak ekonomik nedenler gözönüne alındığında 10 ml H₂O₂ miktarı en uygun miktar olarak görülmektedir. Tablo 8.5'de görülen atık suların renk değişimleri de 5-10 ml H₂O₂ miktarının uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 8.5: H₂O₂'nin değişen miktarlarına göre TOK ve renk giderimi (HZSM-5 zeoliti)

H ₂ O ₂ (ml)	TOK(ppm)	pH	renk
25	44,5	5,61	beyaz
20	50,5	5,80	beyaz
10	52	5,21	beyaz
5	66,8	5,23	beyazımsı
1	219	3,5	koyu sarı



Şekil 8.3: Değişen H₂O₂ miktarına bağlı olarak tepkimeden sonraki TOK değerleri

8.5. Katalizörlerdeki Fe Miktarının Etkisi

Katalizörlerdeki Fe miktarının oksidasyon verimine etkisini incelemek amacıyla HZSM-5 destek maddesi üzerine % 2'lik ve % 5'lik Fe emdirilerek hazırlanan katalizörler deneylerde kullanılmıştır. Sonuçlar hazırlanan katalizörlerde Fe miktarını %2 den %5 e arttırmanın arıtımda çok büyük etkisi olmadığını göstermektedir. % 2 Fe/ HZSM-5 katalizörü ile 125°C, pH 4 ve 25 ml H₂O₂ ile yapılan deneylerde atık suyun TOK değeri 44,5 ppm olurken, % 5 Fe/ HZSM-5 katalizörü ile 43 ppm TOK değeri elde edilmiştir.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ekmek mayası endüstrisi atık suyunun arıtılması için bir katalitik oksidasyon süreci geliştirilmesi amaçlanmış olup, katı katalizörler varlığında maya endüstrisi atık suyu ile H₂O₂ oksidasyon süreci çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Endüstriyel arıtma tesislerinde anaerobik+aerobik arıtma işlemleri uygulandıktan sonra elde edilen su örnekleri ile yapılan çalışmalarda deşarj edilecek suyun TOK değeri 421 ppm'den 40 ppm civarına düşürülmüştür.
2. Oksidasyon tepkimesi sıcaklığı atık suyun arıtılması için önemli bir parametredir ve tüm katalizörler için en iyi sonuçlar 125 °C da elde edilmiştir. 25 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde ise en fazla organik karbon giderme miktarı 13X ve HZSM-5 destek maddelerini içeren katalizörler ile yapılan tepkimelerde gözlenmiştir.
3. Atık suyun pH değerinin oksidasyon verimine etkisi incelenen bir diğer parametredir. Atık suyun pH'sı 4'e ayarlandığında TOK değeri 421 ppm'den 44,5 ppm'e kadar inmiştir. Fakat pH değiştirilmediğinde TOK değeri 421 ppm'den ancak 225 ppm'e kadar düşürülebilmmiştir.
4. H₂O₂ miktarı atık maya suyu arıtımında çok etkilidir. H₂O₂ miktarı arttırıldıkça atık maya suyu arıtımında daha çok verim elde edilmektedir. 1ml H₂O₂ kullanıldığında atık suyun TOK değeri 219 ppm'e düşerken, H₂O₂ miktarı arttırıldıkça atık suyun TOK değeri hızla 50 ppm civarına düşmüştür. Ekonomik nedenler de gözönüne alındığında 10 ml H₂O₂ miktarı en uygun miktar olarak görülmektedir.
5. Hazırlanan katalizörlerde Fe miktarını %2 den %5 e arttırmanın atık suyun arıtımında çok büyük etkisi olmadığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

Akın, A.N., “Development of Coprecipitated Cobalt-Alümina Catalysts for the Production of C₁-C₄ hydrocarbons by carbon monoxide hydrogenation”, Ph.D.Thesis, *Boğaziçi University Chemical Engineering Department*, İstanbul, 1-20, (1996)

Altınbaş, M., Aydın, A., F., Sevimli, M., F., Öztürk, İ., “Advanced Oxidation of Biologically Pretreated Baker’s Yeast Industry Effluents for High Recalcitrant COD and Color Removal”., *Journal of Environmental Science and Health*, Vol.A38, No.10, 2229-2240, (2003)

Apolinarski, M., E., “Anaerobik Treatment of Yeast Plant Effluent in Fermentation Reactor System Compared with an Upflow Filter System”, *Water Science and Technology*, 24, 195-202, (1991)

Arhan, Y., Öztürk, I., Çiftçi, T., “Settling and Dewatering Characteristics of Sludge from Baker’s Yeast Production Wastewater Treatment”, *Water Science and Technology*, 34, 459-467, (1996)

Aydın, F.A., Sarıkaya, H., Z., “Biyolojik Proseslerde Arıtılmış Afyon Alkolidleri Endüstrisi Atık Sularının Fenton Oksidasyonu ile Arıtımı”, *itü dergisi*, 1-9, (2002).

Berkem, A.,R., Baykut, S., “Fizikokimya”, *Fatih Yayınevi*, 814-840, (1984)

Can, E., “Atıkların Biyolojik Arıtılabilirliğine Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinin Etkisi”, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmit, 2003

Çatalkaya, E., Ç., Şengül, F., “Application of Box-Wilson Experimental Design Method for the Photodegradation of Bakery’s Yeast Industry with UV/H₂O₂/Fe(II) Process”, *Journal of Hazardous Materials*, 128, 201-207, (2006).

Çiftçi, T., Öztürk, I., “Anaerobic Treatment of the High Strength Wastes from the Yeast Industry”, *Water Science and Technology*, 28, 199-209,(1993).

Çiftçi, T., Öztürk, I., “Nine Years of Full Scale Anaerobic-Aerobic Treatment Experiences with Fermentation Industry Effluents”, *Water Science and Technology*, 32, 131-139, (1995).

Deveci, N., Çiftçi, G., “A Mathematical Model for the Anaerobic Treatment of Baker’s Yeast Effluents”, *Waste Management*, 21, 99-103, (2000).

Encyclopedia of Chemical Processing and Design, 1978, Ed. McKetta, J., Marcell Dekker Inc., Newyork.

Kalaonra, N., “Zeolit ZSM-5 Katkılı Silikon Kauçuk Membranlarla N-Parafin/İ-Parafin Ayrımı, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,7-14, (1995)

Kalyunzyhi, S., “Integrated Biological (Anaerobic-Aerobic) and Physico-Chemical Treatment of Baker’s Yeast Wastewater”, *Water Science and Technology*, 52, 273-280, (2005).

Kayaalp, C., “Studies on the Sorption of Water Vapor in Molecular Sieve Packed Beds” Ph.D.Thesis, *Boğaziçi University Chemical Engineering Department*, İstanbul, 31-44, (1991)

Köroğlu, H., J.,”Zeolit Y Kristalizasyonuna Polielektrolitlerin Etkisi”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,19-41, (2002)

Lamberti, C., Bordiga S., Zecchina, A., “The Use of Synchrotron Radiation in the Characterization of Zeolites and Zeotype Materials, *Rassegna Scientifica*, 4, 3-14, (1999)

,Le Page, J.F., Cosyns, J., Courty, P., Freund, E., Franck, J.P., Jacquin, Y., Jugun, B., Marcilly, C., Martino, G., Miquel, J., Montarnal, R., Sugier, A., Van Landegham, H., 1987. Applied Heterogeneous Catalysis. Gulf Publishing Company, Houton- Texas.

Lu, B., Yakushi, Y., Oumi, Y., Itabashi K., Sano T., ”Control of Crystal Size of High Silica Mordenite by Quenching in the Course of Crystallization Process”, *Microporous and Mesoporous Materials* ,95, 141-145, (2006)

Luck, F., “Wet Air Oxidation: Past, Present and Future“, *Catalysis Today*, 53, 81-91(1999).

Mutlu, S., H., Yetiş, U., Gürkan, T., Yılmaz, L., “Decolorization of Wastewater of a Baker’s Yeast Plant by Membrane Processes”, *Water Research* 36, 609-616, (2001)

Oliveira, A., M., Crizel, L., E., Silveira R., S., Pergher, S., B., Baibich, I.,M., “NO Decomposition on Mordenite-Supported Pd and Cu Catalysts”, *Catalysis Communications*, 8, 1293-1297, (2007)

Orhun, Ö., “Zeolitlerde İyon Değişimi” *Anadolu Üniversitesi Fen Fkültesi Yayınları*, 19-40, (1997).

Öztürk, İ., Ö., Timur, H., Koşkan, U., “Atıksu Arıtımının Esasları”, *T.C Çevre ve Orman Bakanlığı*, 181-243, (2005)

Pala, A., Erden, G., “Decolorization of a Beaker’s Yeast Industry Effluent by Fenton Oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, 127, 141-148 (2005).

Pernicone, N., Traina, F., Applied Industrial Catalysis, Volume 3, Bruce E. *Leach, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers*, 2-30, (1984)

Renard,B.,Barbier, J., Duprez, D., Durecu, S., “Catalytic Wet Air Oxidation of Acid on Cerium Oxide Supported Noble Metal Catalysts”, *Applied Catalysis*, 55, 1-10, (2005)

Rusten,B., Sandberg, K., “Pretreatment of Yeast Industry Waste Water in an Aerated Balancing Tank and its Effect on the Municipal Treatment Plant Performance”,*Water Science and Technology*, 23,1901-1908, (1991)

Safriet, D., “Yeast Production”, **U.S. Environmental Protection Agency**, 4601-08,1-35, (1994)

Sevimli, M., F., Cıtil, E., Öztürk, I., “Treatment of Biologically Treated Effluents from Baker’s Yeast Industry by Membrane and Ozone Technologies”, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 80,117-132, (2001)

Stone, C., W., “Yeast Products in the Feed Industry”, *Diamond V Mills, Inc. Cedar Rapids, Iowa*, 3-15, (1998)

Şenorkayn, L., “Zeolit A Katkılı Silikon Kauçuk Membranlarla N-Parafin/İ-Parafin Ayrımı”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,1-15, (1995)

Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ed. Gerhaertz, W., Volume A5, Newyork, (1986)

Van de Merve, M., Britz, T., J., “Anaerobic Digestion of Baker’s Yeast Factory Effluent Using an Anaerobic Fitler and a Hybrid Digester”, *Bioresource Technology*, 43, 169-174,(1993)

Van de Merve, M., Britz, T., J., “ Combined Pre-degradation and Anaerobic Digestion for the Treatment of a Baker’s Yeast Factory Effluent, *Water Science and Technology*, 36,295-301, (1997)

Wu, Y., C., Kao,C.,F., “Yeast Plant Wastewater Treatment”, *Journal of the Environmental Engineering Division*, 102, 969-984, (1976)

Yıldız, M., “Kobalt Alümina Katalizörünün Etkinlik kaybı ve etkinliğini kaybetmiş katalizörlerden kobalt metalinin geri kazanım koşullarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmit,1-29, (2002).

Yılmaz, G., Öztürk, I., “ the Effect of Anaerobic Pre-treatment on the Inert Soluble COD of Fermentation Industry Effluents”, *Water Science and Technology*, 32.35-42, (1995)

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında İstanbul/ Ümraniye’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 1987 yılında Yıldız Üniversitesi Müh. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü’ne girmiş, 1991 yılında Yıldız Üniversitesi Müh. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2004 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisansa devam etmektedir.

1994-1997 yıllarında Edirne/Uzunköprü’de Mahalli İdareler Birliği Süt Laboratuvarı’nda sorumlu mühendis olarak görev yaptı. 2000-2003 yılları arasında Kocaeli/İzmit Göker Dershanesinde çalıştı. 2003’den beri Kocaeli Üniversitesi Hereke Ö.İ.U Meslek Yüksek Okulu’nda Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.