

**JET LOOP REAKTÖRDE FENOL  
VE Dİ KLORO FENOLÜN OZONLAMA  
İLE GİDERİMİ**

**Melahat Semin BARLAK**

**Y. Lisans Tezi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Prof. Dr. Ergün YILDIZ  
2010**

**Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y. LİSANS TEZİ

JET LOOP REAKTÖRDE FENOL VE Dİ KLORO FENOLÜN  
OZONLAMA İLE GİDERİMİ

Melahat Semin BARLAK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2010

Her Hakkı Saklıdır



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

Jet Loop Reaktörde Fenol ve Dikloro Fenolün Ozonlama İle Giderimi

Prof. Dr. Ergün YILDIZ danışmanlığında, Melahat Semir BARLAK tarafından hazırlanan bu çalışma 21/01/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.


Başkan : Prof. Dr. Ergün YILDIZ


İmza : 

Üye : Doç. Dr. Enes Öpçü

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Osman Kiri Ağa

İmza : 

  
Prof. Dr. Ömer AKBULUT

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projeleri kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No:107Y298

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Y. LİSANS TEZİ

### JET LOOP REAKTÖRLERDE FENOL VE Dİ KLORO FENOLÜN OZONLANARAK GİDERİLMESİ

Melahat Semin BARLAK

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ergün YILDIZ

Jet loop (JLR) ve kabarcıklı kolon reaktörlerde (KKR) ozonlama ile fenol ve klorlanmış fenollerin uzaklaştırılması test edilmiştir. Kesikli ve sürekli beslemeli şekilde işletilen JLR ve KKR'lerde kesikli çalışmalarda; pH, sıcaklık, ozon gaz konsantrasyonu, gaz debisi, sirkülasyon hızı ve başlangıç fenol konsantrasyonları çalışılırken, sürekli beslemeli deneylerde besleme fenol konsantrasyonu, hidrolik kalış süresi ( $t_h$ ) ve ozon gazı konsantrasyonlarının fenolik madde giderim üzerine olan etkileri incelenmiştir.

JLR ve KKR'lerde 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için yapılan kesikli deneylerde her iki reaktörde de 0,5 saat içinde fenolü tamamen parçalanırken, 1000 mg/L fenol konsantrasyonu söz konusu olduğunda bu süre kabarcıklı kolon reaktörde 6,6 saat, jet loop reaktörde ise 4,5 saat olmaktadır. JLR'de fenollü bileşiklerin ve oluşan ara ürünlerin KKR'lere göre daha hızlı bir biçimde parçalandığı reaksiyon hız sabitleri ile ortaya konulmuştur. Artan ozon gaz konsantrasyonları ile reaksiyon hız sabitlerinin ( $k$ ) arttığı, artan fenol konsantrasyonları ile de azaldığı gösterilmiştir. 2-klorofenolün fenole göre 1,7 kat daha hızlı parçalandığı belirlenmiştir.

Sürekli beslemeli deneylerinde ise  $t_h = 1$  saat için 100 mg/L fenol içeren suların %100 oranında rahatlıkla arıtılabildiği görülmüştür. 500 mg/L gibi daha yüksek fenol besleme konsantrasyonlarında ise  $t_h = 2, 4$  ve 8 saatlik sonunda fenol için sırasıyla %80, 97 ve 100 arıtma verimleri elde edilmiştir. Aynı  $t_h$  artışı ile KOİ'de %36'dan %77'ye, TOK bakımından da %14'den %46'ya arıtma verimleri yükselmiş ve sonuç olarak JLR'lerin ozonlama proseslerinde KKR'lere göre daha etkin maliyetli bir reaktör olarak kullanılabilceği kanaatine varılmıştır.

**2010, 121 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Fenol giderilmesi, ozonlama, jet loop reaktör, kabarcıklı kolon reaktör

## ABSTRACT

MS Thesis

### REMOVAL OF PHENOL AND DI CHLORO PHENOL BY OZONATION IN JET LOOP REACTORS

Melahat Semin BARLAK

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Environmental Engineering  
Supervisor: Prof. Dr. Ergün YILDIZ

The removal of phenol and chlorinated phenol were tested in Jet loop reactor (JLR) and bubble column reactor (BCR) and results were evaluated in a comparative manner. While the pH, temperature, ozone gas concentration, gas flow rate, circulation flow rate, initial phenol concentration were among the parameters for batch studies performed in JLR and BCR, hydraulic retention time, feed phenol concentration and ozone gas concentration were parameters tested for the continuous-regime studies.

Initial phenol concentration for 100 mg/L was removed completely in both JCR and BCR at 0,5 h. but 1000 mg/L of initial phenol concentration was removed in BCR at 6.6 h and in JCR at 4.5 h. Reaction rate constants indicated that phenolics and intermediates were degraded rapidly in JLR than BCRs. It was also found that increasing ozone gas concentrations increase the reaction rate constants and increasing phenol concentrations lowered the rate constants. 2-chlorophenol was degraded 1.7 times greater than phenol.

For  $t_h = 1$  hour and 100 mg/L of phenol concentration, complete removal was attained under the continuous operation. For greater phenol concentrations such as 500 mg/L, 80%, 97% and 100% removal rates were obtained under the hydraulic retention times of 2, 4 and 8 hrs, respectively. Applying the same hydraulic retention time, COD removal rates increased from 36% to 77% and TOC removal rates increased from 14% to 46%.

**2010, 121 pages**

**Keywords:** Phenol and chlorinated phenol removal, ozonation, jet loop reactor, bubble column reactor

## ÖNSÖZ

Tüm çalışmalarım boyunca rehberliği ve desteğini esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ergün YILDIZ'a teşekkür ederim. Bir bilim adamı ve hoca olarak derinliğini, özgün bakış açısını, öğrencilerine gösterdiği hoşgörüyü, samimiyeti ve teşviki yaşamak; kişisel ve profesyonel eğitimim açısından çok kıymetli bir deneyimdi.

Bu süreçte yanımda olan, tez aşamam boyunca ve hayatımın her alanında özgün bakış açısı ve eleştirisiyle beslendiğim, engin birikiminden faydalanma ayrıcalığına sahip olduğum değerli hocam ve teyzem Sayın Yrd. Doç. Dr Necla BARLIK'a sabır ve hoşgörüsü için teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması sırasında fikirleri ve desteğiyle yardımlarını gördüğüm hocalarım, Sayın Yrd. Doç. Dr. Handan UCUN ve Sayın Arş. Gör. Aysun ÖZEN ALTIKAT'a değerli katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK, 107Y298 nolu proje ile araştırmayı desteklemiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tübitak projesi boyunca birlikte çalıştığım, bilgi birikiminden faydalanma olanağı bulduğum değerli hocam Sayın Uzman Nejdet DEĞERMENCİ'ye göstermiş olduğu sabır ve hoşgörüden dolayı, proje boyunca deneyleri birlikte yürüttüğüm değerli arkadaşım Sayın İbrahim CENGİZ'e katkılarından dolayı teşekkür ederim

Duyduğum minneti ifade edebilecek kelime bulamadığım, yaptığım her işte sınırsız teşvik, destek ve sevgilerinden güç aldığım sevgili aileme teşekkür ederim.

Melahat Semin BARLAK

Aralık, 2010

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	5
2.1. Ozonun Tanımı ve Önemi.....	5
2.2. Ozonla Oksidasyon.....	9
2.3. Su ve Atıksu Arıtımında Ozonun Kullanım Alanları.....	12
2.3.1. Renk giderimi .....	13
2.3.2. Tat ve koku giderimi.....	14
2.3.3. Mikrobiyal kontrolde ozon kullanımı.....	14
2.3.4. Alg kontrolü.....	15
2.3.5. İnorganik kirleticilerin oksidasyonu.....	15
2.4. Fenolün Tanımı ve Önemi.....	16
2.5. Fenolün Toksik Etkisi.....	17
2.6. Endüstriyel Kirletici Olarak Fenol.....	18
2.7. Fenol Giderme Yöntemleri.....	19
2.8. Fenol ve Klorlu Türlerinin Ozonlama ile Giderimi.....	21
2.9. Yeni Tip Reaktörler.....	26
2.10. Jet Loop Reaktörler (JLR).....	29
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	32
3.1. Deneysel Sistem.....	32
3.2. Ozon Gazının Üretilmesi ve Sisteme Verilmesi.....	38
3.3. Kabarcıklı Kolon Reaktörde Deneylerin Yapılışı.....	38
3.4. Fenol ve 2-Klorofenolün Konsantrasyonlarının Belirlenmesi.....	39
3.5. Çözünmüş Ozon Gazı Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	40
3.5.1. Kullanılan Reaktifler.....	41

3.5.2. Yöntem.....	42
3.6. KOİ ve TOK Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	44
3.7. BOİ Konsantrasyonlarının Belirlenmesi.....	44
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>45</b>
4.1. Kabarcıklı Kolon Reaktörde Kesikli Yapılan Denemelerle Fenol Giderimi.....	45
4.1.1. pH'nın etkisi.....	45
4.1.2. Ozon gazı konsantrasyonunun etkisi.....	53
4.1.3. Başlangıç fenol konsantrasyonunun etkisi.....	55
4.2. Jet Loop Reaktörde Kesikli Yapılan Denemelerle Fenol Giderimi...	59
4.2.1. Jet loop reaktörde pH'nın fenol giderimine etkisi ve kabarcıklı kolon reaktör denemeleri ile karşılaştırılması.....	59
4.2.2. Jet loop reaktörde ozon gazı besleme konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi ve kabarcıklı kolon reaktör denemeleri ile karşılaştırılması.....	67
4.2.3. Jet loop reaktörde başlangıç fenol konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi ve kabarcıklı kolon reaktör denemeleri ile karşılaştırılması.....	74
4.3. Jet Loop Reaktörde Sürekli Yapılan Denemeler ile Fenol Giderimi.....	78
4.3.1. Hidrolik kalış süresinin etkisi.....	78
4.3.2. Besleme fenol konsantrasyonunun etkisi.....	86
4.3.3. Ozon gazı konsantrasyonunun arıtma verimleri üzerine etkisi.....	90
4.4. Jet Loop Reaktörde Kesikli Denemelerle 2-Klorofenolün Giderimi.....	93
4.4.1. 2-Klorofenol başlangıç konsantrasyonunun etkisi ve aynı koşullarda fenol giderimi ile karşılaştırılması.....	93
4.4.2. Ozon gaz konsantrasyonunun 2-Klorofenol giderimi üzerine etkisi ve aynı koşullarda fenol giderimi ile karşılaştırılması.....	104
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....</b>	<b>111</b>
KAYNAKLAR.....	117



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$k_{LA}$	Kütle Transfer Katsayısı
$t_h$	Hidrolik Kalış Süresi
T	Sıcaklık (°C)

### KISALTMALAR

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (mg/L)
HKR	Hava Kaldırılmalı Reaktör
JLR	Jet Loop Reaktör
KKR	Kabarcıklı Kolon Reaktör
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
TOK	Toplam Organik Karbon (mg/L)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Fenolün moleküler yapısı.....	16
Şekil 2.2	Fenol indirgenmesinde reaksiyon yolu.....	22
Şekil 2.3.	2-klorofenol indirgenmesinde reaksiyon yolu.....	23
Şekil 2.4.	2,4,6-triklorofenolün ozonla reaksiyon şeması ve diklorobenzokinon oluşumu.....	23
Şekil 2.5.	Hava ile karıştırılan biyoreaktör tipleri.....	26
Şekil 2.6.	Jet loop reaktör tipleri.....	31
Şekil 3.1.	Denemelerde kullanılan jet loop reaktör sisteminin akış şeması.....	32
Şekil 3.2.	Denemelerde kullanılan kabarcıklı kolon reaktör sisteminin akış şeması.....	33
Şekil 3.3.	JLR'ün şematik resmi ve boyutları.....	34
Şekil 3.4.	Püskürtme başlığının şematik görünümü.....	35
Şekil 3.5.	Fenol için kalibrasyon eğrisi.....	39
Şekil 3.6.	2-Klorofenol için kalibrasyon eğrisi.....	40
Şekil 3.7.	İyodimetrik yöntem ile çözülmüş ozon metrenin okuduğu değerlerin karşılaştırılması.....	43
Şekil 4.1.	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda pH kontrolünün giderim üzerine olan etkisi.....	46
Şekil 4.2.	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişimi.....	47
Şekil 4.3.	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu içeren kabarcıklı kolonda zamanla pH'nın değişimi.....	48
Şekil 4.4	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda Fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi.....	48
Şekil 4.5.	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda pH kontrolünün giderim üzerine olan etkisi.....	49
Şekil 4.6	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişimi.....	49

<b>Şekil 4.7</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişimi.....	51
<b>Şekil 4.8.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişimi.....	51
<b>Şekil 4.9.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişimi.....	52
<b>Şekil 4.10.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı pH değerlerinde kabarcıklı kolonda 90 dakikalık bekleme süresi sonunda elde edilen TOK giderim yüzdelerinin değişimi.....	52
<b>Şekil 4.11.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında kabarcıklı kolonda zamanla fenol konsantrasyonlarının değişimi.....	53
<b>Şekil 4.12.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında kabarcıklı kolonda zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	54
<b>Şekil 4.13.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında kabarcıklı kolonda zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi.....	54
<b>Şekil 4.14.</b>	Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda zamanla fenol konsantrasyonlarının değişimi.....	55
<b>Şekil 4.15</b>	Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	56
<b>Şekil 4.16.</b>	Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi.....	56
<b>Şekil 4.17.</b>	Kabarcıklı kolonda farklı pH değerlerinde fenolün tamamen bitmesi için gereken yaklaşık ozonlama sürelerinin değişimi.....	57

<b>Şekil 4.18.</b>	Kabarcıklı kolonda fenolün tüketimi ile çözünmüş ozon ve oksijenin artışı.....	58
<b>Şekil 4.19.</b>	Kabarcıklı kolonda farklı başlangıç fenol konsantrasyonları için çözünmüş ozon konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	58
<b>Şekil 4.20.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde jet loop reaktörde zamanla fenol değerlerinin değişimi.....	60
<b>Şekil 4.21.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=2 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	60
<b>Şekil 4.22.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=7 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	61
<b>Şekil 4.23.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	61
<b>Şekil 4.24.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde jet loop reaktörde zamanla KOİ değerlerinin değişimi.....	63
<b>Şekil 4.25.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde jet loop reaktörde zamanla TOK değerlerinin değişimi.....	63
<b>Şekil 4.26.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=2 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	64
<b>Şekil 4.27.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=7 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	64
<b>Şekil 4.28.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	65

<b>Şekil 4.29.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=2 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	65
<b>Şekil 4.30.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=7 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	66
<b>Şekil 4.31.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	66
<b>Şekil 4.32.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında jet loop reaktörde zamanla fenol konsantrasyonlarının değişimi.....	67
<b>Şekil 4.33.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında jet loop reaktörde zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	68
<b>Şekil 4.34.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında jet loop reaktörde zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi.....	68
<b>Şekil 4.35.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 4,4 g/m <sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	69
<b>Şekil 4.36.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 21,2 g/m <sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	70
<b>Şekil 4.37.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 53,5 g/m <sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	70
<b>Şekil 4.38.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 4,4 g/m <sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	71

<b>Şekil 4.39.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 21,2g/m <sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	71
<b>Şekil 4.40.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 53,5 g/m <sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	72
<b>Şekil 4.41.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 4,4 g/m <sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	72
<b>Şekil 4.42.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 21,2 g/m <sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	73
<b>Şekil 4.43.</b>	100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 53,5 g/m <sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	73
<b>Şekil 4.44.</b>	Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla fenol konsantrasyonlarının değişimi.....	75
<b>Şekil 4.45.</b>	Jet loop ve kabarcıklı kolonda farklı başlangıç fenol değerlerinde fenolün tamamen bitmesi için gereken yaklaşık ozonlama sürelerinin değişimi.....	75
<b>Şekil 4.46.</b>	Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	76
<b>Şekil 4.47.</b>	1000 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	77
<b>Şekil 4.48.</b>	Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi.....	77
<b>Şekil 4.49.</b>	1000 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması.....	78

<b>Şekil 4.50.</b>	$t_h=1$ saat için 100 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi.....	79
<b>Şekil 4.51.</b>	$t_h=2$ saat için 100 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi.....	79
<b>Şekil 4.52.</b>	$t_h=4$ saat için 100 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi.....	80
<b>Şekil 4.53.</b>	Hidrolik kalış süresi ile 100 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	80
<b>Şekil 4.54.</b>	Kararlı halde hidrolik kalış süresi ile birim kirletici başına gönderilen ozon gazı kütlelerinin değişimi.....	82
<b>Şekil 4.55.</b>	$t_h=2$ saat için 500 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi.....	83
<b>Şekil 4.56.</b>	$t_h=4$ saat için 500 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi.....	83
<b>Şekil 4.57.</b>	$t_h=8$ saat için 500 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi.....	84
<b>Şekil 4.58.</b>	Hidrolik kalış süresi ile 500 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	85
<b>Şekil 4.59.</b>	Kararlı halde hidrolik kalış süresi ile birim kirletici başına gönderilen ozon gazı kütlelerinin değişimi.....	85
<b>Şekil 4.60.</b>	$t_h=2$ saat için farklı fenol besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki fenol konsantrasyonlarının değişimi.....	86
<b>Şekil 4.61.</b>	$t_h=2$ saat için farklı fenol besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	87
<b>Şekil 4.62.</b>	$t_h=2$ saat için farklı fenol besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki TOK konsantrasyonlarının değişimi.....	87
<b>Şekil 4.63.</b>	$t_h=2$ saat için farklı fenol besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki fenol, KOİ ve TOK giderim verimlerinin değişimi.....	88

<b>Şekil 4.64.</b>	Kararlı halde giriş suyu fenol konsantrasyonu ile birim kirletici başına gönderilen ozon gazı kütlelerinin değişimi.....	89
<b>Şekil 4.65.</b>	Farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki fenol konsantrasyonlarının değişimi.....	90
<b>Şekil 4.66.</b>	Farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	91
<b>Şekil 4.67.</b>	Farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki TOK konsantrasyonlarının değişimi.....	91
<b>Şekil 4.68.</b>	Farklı başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla 2-klorofenol konsantrasyonlarının değişimi.....	93
<b>Şekil 4.69.</b>	Farklı başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	94
<b>Şekil 4.70.</b>	Farklı başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi.....	94
<b>Şekil 4.71.</b>	2-Klorofenol ve fenolün tamamen diğer ara ürünlere dönüşmesi için gereken sürelerin başlangıç fenol bileşikleri konsantrasyonları ile değişimi.....	95
<b>Şekil 4.72.</b>	Farklı başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonlarında elde edilen 2-klorofenol, KOİ ve TOK giderim verimlerinin değişimi.....	97
<b>Şekil 4.73.</b>	2-klorofenolün ozonla parçalanma hız sabitlerinin bulunması.....	98
<b>Şekil 4.74.</b>	2-klorofenolün ozonla parçalanma hız sabitlerinin KOİ cinsinden bulunması.....	99
<b>Şekil 4.75.</b>	KOİ cinsinden 2-klorofenolün hızlı ve yavaş parçalanma bölgelerine ait hız sabitlerinin başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonu ile değişimi.....	100
<b>Şekil 4.76.</b>	Fenolün ozonla parçalanma hız sabitlerinin bulunması.....	101
<b>Şekil 4.77.</b>	Fenolün ozonla parçalanma hız sabitlerinin KOİ cinsinden bulunması.....	101
<b>Şekil 4.78.</b>	Fenol ve 2-klorofenolün jet loop ve kabarcıklı kolonda ozonlanma ile parçalanma hız sabitlerinin fenolik madde konsantrasyonu ile değişiminin karşılaştırılması.....	102



<b>Şekil 4.79.</b>	KOİ cinsinden fenol ve 2-klorofenolün jet loop ve kabarcıklı kolondaki parçalanma hız sabitlerinin fenolik madde konsantrasyonları ile değişimlerinin karşılaştırılması.....	102
<b>Şekil 4.80.</b>	Farklı ozon gazı konsantrasyonları için jet loop reaktörde zamanla 2-klorofenol konsantrasyonlarının değişimi.....	105
<b>Şekil 4.81.</b>	Farklı ozon gazı konsantrasyonları için jet loop reaktörde zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	105
<b>Şekil 4.82.</b>	Farklı ozon gazı konsantrasyonları için jet loop reaktörde zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi.....	106
<b>Şekil 4.83.</b>	2-Klorofenolün farklı ozon gazı konsantrasyonlarında ozonla parçalanma hız sabitlerinin bulunması.....	107
<b>Şekil 4.84.</b>	2-Klorofenolün farklı ozon gazı konsantrasyonlarında ozonla parçalanma hız sabitlerinin KOİ cinsinden bulunması.....	108
<b>Şekil 4.85.</b>	Fenol ve 2-klorofenolün jet loop ve kabarcıklı kolonda ozonlanma ile parçalanma hız sabitlerinin ozon gazı konsantrasyonu ile değişiminin karşılaştırılması.....	109
<b>Şekil 4.86.</b>	KOİ cinsinden fenol ve 2-klorofenolün jet loop ve kabarcıklı kolondaki parçalanma hız sabitlerinin ozon gazı konsantrasyonu ile değişimlerinin karşılaştırılması.....	110

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 4.1.</b>	Kararlı halde giriş suyu fenol konsantrasyonu ile arıtma verimleri ve birim kirletici başına gönderilen ozon kütleleri.....	89
<b>Çizelge 4.2.</b>	Farklı ozon gazı konsantrasyonlarında elde edilen kararlı hal çıkış suyu arıtma verimleri.....	92
<b>Çizelge 4.3.</b>	Farklı 2-Kloro fenol konsantrasyonlarında 6 saatlik ozonlama süresi sonunda elde edilen giderim yüzdeleri.....	96
<b>Çizelge 4.4.</b>	Birinci derece ozonlama hız sabitlerinin başlangıç konsantrasyonları ile değişimi.....	103
<b>Çizelge 4.5.</b>	Hız sabitlerinin konsantrasyonlarla değişimlerini veren ifadelerin karşılaştırılması.....	104
<b>Çizelge 4.6.</b>	Birinci derece ozonlama hız sabitlerinin ozon gaz konsantrasyonları ile değişimi.....	110

## 1. GİRİŞ

Sanayileşme ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak kentlerin büyümesi ve nüfusun artması ile gelişen plansız şehirleşme sonucu çevre kirliliği sorunları gittikçe artmaktadır. Sanayi ve çevre arasında çok yönlü ve birbirlerini etkileyici nitelikte çok sıkı bir ilişki olup, çevre koruma açısından önlemler alınmadığı ve uygun teknolojiler kullanılmadığı için çevre üzerinde olumsuz sonuçlar doğuran sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Bunun sonucunda da kaynaklar giderek tahrip olmakta, çevre hızla kirlenmektedir. Sanayinin gelişmesi ile özellikle son 30 yılda kimyasal ve toksik madde kullanımında önemli artış olmuştur. Birçok teknoloji dalında hammadde ve ara ürün olarak bu maddelerin kullanılması sonucu üretilen atıksuların toksik etkileri çevreyi ciddi şekilde tehdit etmektedir. Oluşan atıksuların arıtılmasında klasik arıtma metotları oldukça yetersiz kalmaktadır.

*Su* kirliliği, günümüzde karşılaşılan çevre sorunlarının en önemlilerinden birisini oluşturmaktadır. Canlı yaşamının sürmesi için gerekli bileşiklerden biri olan su, tüm canlılardaki metabolizmanın büyük kısmını oluşturmaktadır. Dünya yüzeyinin %70'ten fazlası sularla kaplı olmasına rağmen, bu miktarın çok az bir kısmı (%0.5) içme, kullanım ve zirai amaçlar için uygundur. Su kirlenmesinin ana kaynakları; evlerden gelen kullanılmış sular ile sanayi kuruluşları tarafından alıcı ortamlara verilen atıklardır. Kirleticiler, alıcı su ortamında; estetik kirlenmeye, zehirli reaksiyonlara veya su canlılarının yaşam şartlarını bozan taban birikmelerine yol açmakta, bunun yanında biyolojik olarak ayrışarak veya çürüyerek oksijen sarfına ve böylece bu su çevresinden yararlanan insan grupları ve diğer canlı hayatı için tehlikeli durumların doğmasına sebep olmaktadır.

Fenol çok yönlü endüstriyel organik kimyasallardan birisidir. Evsel ve endüstriyel alanda kullanılan bir çok ürünün başlangıç noktasıdır. Fenolün dünyadaki ve Türkiye'deki başlıca ticari uygulamalarından ikisi Bisfenol A ve fenol-formaldehit reçine üretimidir. Klorofenoller ise boya ve ilaç sanayisinde yaygın olarak kullanılan

maddeler arasında yer almaktadır. Klorlanmış fenoller, fenole göre daha toksiktir ve fenole bağlanan klor sayısına bağlı olarak bu toksisite değeri artmaktadır. Klorlu aromatik bileşikler parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Çökeltide ve biyotada akümülyasyona uğrarlar. Bu bileşiklerin bir kısmı bazı toprak ve akuatik mikroorganizmalar tarafından yavaş olarak parçalanabilmekte, diğerleri bunlara oranla daha hızlı metabolize olabilmektedir.

Fenoller ve klorlanmış türleri oldukça toksik olmaları ve çevrede birikme ihtimallerinden dolayı EPA'nın (Environmental Protection Agency) birincil kirletici olarak listelediği kirleticilerdendir. Günümüzde çeşitli endüstriyel atıksularda mevcuttur. Klorlanmış aromatik bileşikler, aromatik çözücüler, organik kükürt, azot bileşikleri, siyanürler, pestisitler ve ağır metaller zararlı bileşiklerin başlıcalarıdır. Aromatik bileşikler sınıfına dahil olan fenol ve türevleri endüstriyel atıksularda bulunan en önemli kirleticiler arasındadır. Fenol ve fenolik bileşiklerin düşük konsantrasyonları, kirleticilerin çok seyreltiği alıcı sularda bile, balıkların ve diğer su ürünlerinin kalite ve tadını bozmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda fenol içeren atıksular özellikle petrol rafineleri, kağıt üretim tesisleri, reçine üretimi ve kömür sıvılaştırma tesislerinde ortaya çıkar. 1 mg/L ya da daha yüksek fenol konsantrasyonları sudaki organizmaları etkiler. Bu yüzden çoğu durumda sıkı çıkış suyu limitleri uygulanır. EPA (ABD Çevre Koruma Ajansı), yüzey sularının 1 ppb'den az fenol içerebileceğini belirtmiştir. Türk içme suyu standartlarına göre (TSE 15266) yüzey suyu kriterlerinde fenol için izin verilen maksimum değer 0.002 mg/L iken, alıcı ortam dışarı standartlarında fenol için bu sınır değer 5 mg/L'dir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu standartlarına göre izin verilen fenol sınır değeri 0.002 mg/L'dir.

Yüksek fenol kirliliği içeren atıksulardan fenölü gidermek için çeşitli arıtım işlemleri vardır ve çoğu zaman bu metotların uygulanması birbiri içine girmektedir. Hem fizikokimyasal hem de biyolojik arıtım yöntemleri endüstriyel ölçekli tesislerde başarıyla uygulanmakta ve oldukça iyi arıtım verimlerinin elde edildiği bildirilmektedir. Fenöllü atıksular için genellikle, biri yıkma-yok etme prosesi prensibine, diğeri geri kazanım veya rejenerasyona dayanan iki tip arıtım prosesi uygulanmaktadır.

Fenolün giderimi için kullanılan bazı metotlar; ekstraksiyon, adsorbsiyon, membran ayırma, biyolojik indirgeme, ozonlama ve termal bozunma olarak sayılabilir. Bu çalışmada fenol ve di kloro fenol giderimi için ozonlama prosesi kullanılmıştır. Ozon gazı, üretimi pahalı ve çabuk bozulan kararsız bir gazdır. Bu nedenle ozonlama prosesinde ozon gazı üretildiği gibi kullanılır ve bu kullanımda ozonu etkili bir biçimde kullanmak önemlidir. Ozonlama esnasında üretilen ozon gazı, gaz fazdan sıvı faza transfer edilir. Bu transfer esnasında ozon gazı sıvı içerisinde disperse hale getirilir ve bu durum kütle transferini artırır. Ozonun kütle transfer hızı sıvı fazda oluşan kabarcıklarının boyutuna ve buna bağlı olarak oluşan gaz sıvı arayüzey alanının büyüklüğüne bağlıdır. Kabarcıklı kolon reaktör gibi gaz transferi için kullanılan bazı reaktörler yetersiz kütle transfer yetenekleri nedeniyle ilave olarak türbin tipi karıştırıcılarla donatılabilirler. Tüm bunlar zaten pahalı bir gaz olan ozonun maliyetlerine yansımaktadır. Bu nedenle ozon gazının daha etkili bir biçimde suya transferinde kullanılacak çeşitli tip reaktörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Son yıllarda loop (çevrim) reaktörler üzerindeki ilgi özellikle fermantasyon, biyoteknoloji ve atıksu arıtım sistemleri alanlarında oldukça artmıştır. Loop reaktörlerin farklı bir tipi olan jet-loop reaktörler performansları artırılmış loop reaktörlerdir. Jet loop reaktörler (JLR) yüksek kütle transfer yetenekleri ile bilinmektedir. Yeni nesil çevrimli (loop) reaktörler, mimarilerinden dolayı, sisteme verilen gazları daha uzun süre reaktör içerisinde tutabilmeleri ve yüksek gaz – sıvı ara yüzey oluşturmaları dolayısıyla kütle transferini artırmaktadırlar. Bu nedenle son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Bu çalışma kapsamında, klasik sistemlere göre yüksek kütle transfer yeteneği, az alan ihtiyacı ve kompakt yapısı gibi pek çok avantaja sahip olan jet loop reaktörde fenol ve klorofenol içeren atıksuların arıtılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada sentetik olarak hazırlanan farklı derişimlerdeki fenollü ve klorlanmış fenollü atıksuların jet loop reaktörde ozon gazı verilerek giderimi incelenmiş ve benzer koşullarda kabarcıklı kolon reaktörde aynı deneyler tekrarlanarak klasik ve jet loop reaktörlerin fenollü ve klorlanmış fenollü atıksuların giderimindeki performanslarının karşılaştırması yapılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Ozonun Tanımı ve Önemi

Ozon, üç adet oksijen atomunun birbirlerine açılı ve simetrik bir şekilde bağlanması sonucunda oluşan son derece yüksek enerjili, oksijenin allotropik bir şeklidir. Özel bir oksidasyon maddesidir. Açık mavimsi renkli, keskin kokulu ve kararlı olmayan bir gazdır. Bu nedenle kullanılacağı zaman imal edilir. En ucuz imal yolu hava içinden elektrik akımı geçirmektir. Ozonun en etkili dezenfektanlardan biri olduğu kanıtlanmış olup, özellikle Avrupa'da içme suyunda zararlı mikroorganizmaları etkisiz hale getirmek için yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir (Langlais *et al.* 1991).

Klorlama neticesinde ortaya çıkan kanserojen yan ürünler sebebiyle, klorla dezenfeksiyon halk sağlığı açısından potansiyel bir tehlike olduğundan dezenfeksiyon amaçlı olarak ozon kullanımına olan ilgi son yıllarda artmıştır. Belirli süre sonunda hiçbir atık bırakmadan ana hammaddesi olan oksijene dönüşen ozon gazı, bu özelliğinden dolayı öncelikle tercih edilen bir dezenfeksiyon yöntemidir. Ozon; su arıtımında dezenfeksiyon, suyun genel özelliklerinin iyileştirilmesi, demir ve mangan giderilmesi, kalıcı kirleticilerin ileri oksidasyonu ve flokleştirmeyi kolaylaştıran bir reaktan olarak kullanıldığı gibi, çeşitli endüstriyel proseslerde de etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Rice 1980; Langlais 1991; Traversay 2001; Beltran 2001; Gunten 2003).

Mikrop öldürücü olarak ozon deneyleri ilk olarak 1886'da Fransa'da Meritenler tarafından yapılmıştır. Bu deneyler seyreltik ozonlanmış havanın kirli suyun sterilizasyonuna etkisini göstermiştir. 1891 yılında Frölich tarafından ozonun bakterisidal özelliklere sahip olduğu Martinkeyfeld'deki içme suyu arıtım pilot tesisinde yapılan testlerle rapor edilmiştir. Batı Almanya'da 1893'de içme suyu arıtım tesisinde çöktürme ve filtrasyondan sonra, ilk olarak ozon kullanılmıştır. Bir grup Fransız St Moure kentinde pilot testler yaptıktan sonra, dezenfeksiyon amaçlı olarak 19 mL/gün ozon kapasiteli tesisi Fransa'nın Nice şehrinde kurmuşlardır. Bon Vayaye tesisi, 1906'da çalışmaya başladığından beri ozon sürekli olarak Nice'de kullanılmıştır.

Avrupa'da pek çok tesis, ozon kullanımına ön ayak olmuştur. Klorlama halk sağlığı açısından tehlike yarattığından, ABD'de de dezenfeksiyon amaçlı olarak ozon kullanım ilgisi artmıştır. Amerika'daki tasarım mühendisleri 1970'lerin başında, atıksu dezenfeksiyonu için ozonu değerlendirmeye başlamışlardır.

1916'ya kadar Avrupa'da çalışmakta olan 318 ml/gün kapasiteli 49 adet su arıtım sisteminin olduğu belirtilmektedir. Bunların 26 tanesi Fransa'da bulunmaktadır. 1940'a kadar tesis sayısı bütün dünyada 119'a çıkmıştır. 1977'de en azından 1039 tesisin ozon kullandığı belirlenmiştir. Tat ve koku giderim amaçlı olarak ise 8 tane içme suyu arıtma tesisinde ozon kullanılmaktadır (Rice 1980).

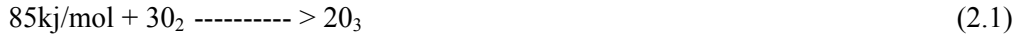
Ozon güçlü bir oksidant olup, alkali çözeltideki potansiyeli 2,07 V'dir. Atıksu içinde bulunan organik ve inorganik maddeleri oksitleme özelliğine sahiptir. Oksidasyon işlemi hem çift hem de tek bağ içeren moleküllere saldırmaktadır. Kararlı olmayan bir gaz olup atmosfer basıncında, -113°C'de kaynar ve suda kısmen çözünür. Koku giderme özelliğine sahiptir. Atmosferde 0,01 ile 0,05 ppm gibi düşük konsantrasyonlarda bulunabilir. Venosa ve Opatken, Henri Kanunu sabitleri arasındaki ilişkiyi dikkate alarak, 0-30°C sıcaklık derecelerinde sudaki ozonun çözünürlüğünün oksijenden 13 kat daha fazla olduğunu ifade etmişlerdir. Sanayide üretilen düşük ozon konsantrasyonlarının (havada %1-3) hiçbir patlayıcı özelliği yoktur. %15-20-konsantre ozon karışımları yada daha fazla karışımlar patlayıcı olmaktadır. Ancak mevcut jeneratörler böyle yüksek konsantrasyonlarda ozon üretmezler.

Ozon zehirli bir gaz olup düşük konsantrasyonlarda bile, insan sağlığı açısından zararlı olabilir. Sulu çözeltide ozon kararlı değildir ve damıtık suda 20°C'de yarılanma süresi 165 dakikadır. Oksidasyon gereksinimi olan maddeler çözelti içerisinde mevcut olursa, yarılanma ömrü daha da düşük olur. Bu özelliğinden dolayı ozon uzun süreli dezenfektan değildir. Diğer yönden ozon özellikle kuru havada sudan daha kararlıdır. Bu nedenle ozon kuru hava ve oksijenden üretilir. Ozonun atmosfer çevresinde yarılanma süresinin 13 saat olduğu EPA tarafından belirlenmiştir.

Fiziksel anlamda ozon üreten ortam veya plazma, elektron sıcaklığı ve elektron konsantrasyonu ile karakterize edilir. Ozon üreten plazmalar genellikle elektrik korona deşarjı ile yaratılır ve 1-14 ev arasında ortalama bir enerjiye sahip elektronlar içerirler. Böyle plazmalara soğuk plazmalar denilmektedir. Ozon, birbirleri arasında yüksek

alternatif akım uygulanan iki elektrot arasından hava veya oksijen geçirilerek üretilir. Düz bir deşarj sağlamak için, elektronların biri (veya her ikisi) bir dielektrik tablası ile örtülür. Elektronlar arasında uygulanan potansiyel fark; kullanılan dielektriğin yapısına ve kalınlığına, deşarj boşluğu genişliğine ve işletme basıncına bağlıdır. Bu fark genelde, 6000-18000 V arasındadır. Verilen bir potansiyel farklılık için, ozon jeneratör verimliliği; geometrik şekle, sıcaklığa ve soğuk plazma basıncına bağlıdır. Korona deşarjı metodu en yaygın kullanılan metottur (Langlais 1991; Tchobanoglous 2003).

Termodinamik olarak ozon oluşumu aşağıdaki denklemle ifade edilmiştir.



Yaklaşık olarak 143 kJ/mol enerjiye sahip olan ozon, oksijenin sahip olduğu enerjiden daha fazla bir enerji içermektedir. 1 g ozon üretebilmek için 2960 joule'lik bir enerji gereklidir.

Ozon, elektriksel olarak oksijeni tahrik ederek elde edilen kararsız bir gazdır. Bu nedenle kullanılacağı zaman imal edilir. Bu işlem, bir elektrik alanı üretmek için yüksek bir voltaj uygulayarak yapılır. Elektrik alanı, serbest elektronların kinetik enerjisini artırır ve onların çarpışmalarını sağlayarak oksijen tahrik edilir ve çözünmesi sağlanır. Parçalanmış oksijen atomları daha sonra ozon oluşturmak üzere moleküler oksijenle birleşir.



Parçalanmış oksijenin ortamda bulunmasından dolayı ozon oldukça reaktif bir maddedir.

Ozon prosesini sınırlayan en büyük etken, ozonun yarılanma ömrünün çok kısa olmasıyla birlikte üretiminin pahalı olmasıdır. Bu yüzden büyük ölçekte atıksulara



uygulanması ekonomik olmamaktadır. Dolayısıyla üretilen ozondan en etkili şekilde faydalanılmalıdır. Üstelik proses verimi, ozonun sulu çözeltilerde düşük çözünürlüğü yüzünden oldukça güçlüklerle başarılabilen gaz sıvı kütle transfer verimine bağlıdır. Ayrıca ozonun suda çözünebilmesi için suyun sıcaklığının düşük, uygulanan basıncın yüksek olması gerekmektedir. Su arıtımında istenen fonksiyonu yerine getirmesi için ozon, gaz fazından sıvı faza transfer edilmelidir. Ozon transfer verimi; hem küçük ozon kabarcıklarını sağlayarak temas yüzey alanının artırılması hem de gaz-sıvı arasındaki temas süresinin artırılması ile artırılabilir. Küçük kabarcık çaplarıyla arayüzeyi artırmak için poroz disk ve poroz difüzörler, seramik membranlar; temas yüzeyini artırmak içinde daha derin karıştırıcılar kullanılmaktadır. Ancak difüzör sisteminin en önemli dezavantajı askıda katılarla ve okside olan çökeltilerle tıkanması ve ozon transferini kısıtlamalarıdır. Enjeksiyon akımlar iyi karışım sağlamak ve tıkanma problemini ortadan kaldırmak için tercih edilirler. Fakat bunların dezavantajı da düşük temas süresi, paslanma gibi problemlerdir. Ekonomik bakımdan bir temas ettirme ünitesinin ozon transferini, istenen amaç için maksimum düzeyde tutması gerekir. Çeşitli ozonlama uygulamaları için ozon sağlayan temas üniteleri; tip, işletme şartları ve temas odalarının dizaynına göre değişiklik göstermektedir. Arıtılacak sıvıda ozonun çözünmesi için çeşitli teknikler mevcuttur. En yaygın olarak kullanılan teknik klasik ince kabarcık kolon, paket ve plaka kolonlar, statik karıştırıcılar, sprey temas odaları ve mekanik karıştırıcılı reaktör gibi teknikler mevcuttur (Arslan 2000; Traversay 2001; Beltran-Heredia 2001; Gogote 2004).

## **2.2. Ozonla Oksidasyon**

Ozon C-C, C-O, O-H gibi basit yapılarla yüksek hızda reaksiyona giremese de, çoklu bağ içeren pek çok türle (C=C, C=N, N=N vb.) reaksiyona girebilen çok güçlü (potansiyeli 2,07 V) bir oksidanttır. Hem organik hem de anorganik maddeler ozonla oksitlenebilir (Muthukumar 2003).

Atıksu arıtımında ozon, biyolojik veya kimyasal-fiziksel ön arıtmadan geçirilmiş atıksuların yanı sıra özel atıksuların ve atıksu içeriklerinin kimyasal oksidasyonunda kullanılmaktadır (Ruppert 1994; Wu 2000; Beltran 2001).

Ozonun oksitleme yeteneği aşağıdaki yıkım reaksiyonlarıyla açıklanabilir



Flor gazından sonra ikinci güçlü oksitleyici gaz olan ozon, bu özelliğinden dolayı içme suyu ve atıksu arıtımında önemli bir yer tutmaktadır. Oluşan serbest radikaller olan  $HO_2$  ve  $HO$  oksitleme gücü oldukça yüksek ve muhtemelen dezenfeksiyonda aktif olan yapılardır. Biyolojik arıtmadan geçirilmiş atıksuların ozonla dezenfekte edilmesi halinde, mikroorganizma ile virüs sayısında 100-1000 kat azalma gözlenmektedir. Virüslerin ve bazı bakteri türlerinin aktivitesinin düşürülmesinde, ozon klordan daha etkin ve bununla birlikte klor oranla çok daha düşük dezenfeksiyon süresine gereksinim duymaktadır. Ozonla dezenfeksiyon işleminin başarısı öncelikle ozon konsantrasyonuna, tesir süresine, organik yüke, atıksuyun içeriğine bağlıdır (Traversay 2001; Gunten 2003; Tchobanoglous 2003).

Ozonun etkili bir şekilde atıksuyu arıtabilme yeteneği kirleticinin yapısına bağlıdır. Ozon bir boya çözeltilisinin rengini kolayca giderebilir. Ancak, dirençli bir maddenin biyolojik oksijen ihtiyacını azaltması biraz daha zordur.

Yüksek oksidasyon kabiliyetine sahip olan ozon, çevrede bulunan kirleticilerin gideriminde pek çok sahada kullanılmaktadır. Ozon; su ve atıksuda bulunan aromatik kirleticiler ile doğrudan (moleküler olarak) ve dolaylı (radikal zincir reaksiyonu) olmak üzere iki farklı şekilde reaksiyona girmektedir. Ozonlama reaksiyonlarına; arıtılacak

atıksuyun pH'sı, kirletici konsantrasyonu ve çözelti ortamında bulunan diğer maddeler önemli ölçüde etki etmektedirler.

Hem organik ve hem de anorganik maddeler ozonla oksitlenebilir. Anorganik maddelerin reaksiyonlarında; elektron alışverişi sebebiyle indirgen ve yükseltgen elementler kolayca belirlenebilir. Oysa organik moleküllerin oksidasyonunda indirgen ve yükseltgen maddelerin belirlenmesi kolay olmamaktadır. Ozonlama reaksiyonlarının çoğu; organik yapı içeren molekülün içerdiği fonksiyonel grubun oksidasyonu esasına dayanır. Bu fonksiyonel grup C=C çift bağı olabildiği gibi daha farklı çift bağlar da olabilir.

Ozonla arıtım sonucunda UV absorpsiyonu, belirgin bir şekilde gerilemektedir. Dolayısıyla 250-300 nm aralığındaki dalga boyunda spektral absorpsiyonda çok büyük bir düşüş gözlenmektedir. Bu aralıkta rahatlıkla ozonun saldırısına uğrayabilen ve parçalanabilen C=C çift bağları, diğer bir deyişle aromatik sistemler yer almaktadır. Öncelikle çift bağı sistemlerin saldırıya uğraması, yani ozonun seçici saldırısı, ozonun renk gidermedeki etkisinin nedenini açıklamaktadır. Söz konusu niteliklerine bağlı olarak ozon, özellikle tekstil endüstrisi atıksularının renginin gideriminde kullanılmaktadır. Ozon, çok sayıda renkli atıksuyun rengini giderebilmektedir. Bu olay, ozonun atıksu üzerindeki en belirgin etkilerinden birisidir. Ozonla kimyasal oksidasyon, atıksularda renk gideriminde uygulanan en yaygın ve etkin yöntemler arasında yer almaktadır. Ozonun renk veren maddelerle girdiği tepkimeler, genelde onların tümüyle oksitlenmesini değil, görünür ışığı absorplayan kromorf gruplarının parçalanmasını sağlar. Ozon, C=C çift bağı parçalamakta ve metalleri oksitlemektedir. Böylece görünür ışığı absorplayan yapılar, parçalara ayrılır. Ozon, gerek ham gerek arıtılmış atıksularda, uç pH değerlerine gereksinim duymadan oldukça yüksek verim sağlar. Ozonlama işleminde renk gideriminin etkinliği, atıksuyun içerisindeki kirleticilere bağlı olarak azalmaktadır (Rupper 1994).

Atıksuyun ozonla arıtımı, biyolojik arıtılabilirliğini iyileştirmektedir. Ozonun seçici reaksiyonu sayesinde, özellikle biyolojik ayrışmayı güçleştiren molekül yapıları

parçalanmaktadır. Ozon, bazı organik maddeleri kısmen parçalamaktadır. Meydana gelen reaksiyon ürünleri, ozonla daha fazla okside olmaktadır. Buna karşın çoğu oksidasyon ürünü, başlangıca oranla biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilir hale dönüşmektedir.

Organik moleküller ozonla oksitlenirken, değişik mekanizmalar üzerinden ilerleyerek ürünlere çevrilirler. Organik içerikli moleküllerin oksidasyonunda; organik moleküller oksitlenebilme kolaylığına göre üç grupta incelenirler;

- 1- Yüksek reaktivite gösterenler; bu sınıfta fenoller, aldehitler, aromatikaminler ve organik sülfürlü bileşikler mevcuttur.
- 2- Orta reaktivite gösterenler; bu sınıfta alkoller, alkil grubu içeren aromatikler, nitrolu aromatikler, doymamış alkil grupları, karbonhidratlar, alifatik ketonlar, asitler, esterler ve aminler mevcuttur.
- 3- Düşük reaktivite gösterenler; bu sınıfta halohidrokarbonlar, doymuş alifatik bileşikler ve benzen bulunmaktadır.

Doğal organik maddelerin oksidasyonunda, oksitleyici maddelerle organik maddelerin girişimi, hem oksitleme kapasitesi ve hem de dezenfektan etkinliğini azaltıp organik ve anorganik dezenfektan yan ürünlerin oluşumuna neden olur. Oysa kimyasal oksitleyici olarak ozon kullanıldığında yukarıda bahsedilen riskler söz konusu olmamaktadır. Ozonlama reaksiyonları iki temel mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir. Bunlardan birincisi moleküler ozon üzerinden yürüyen ozonit oluşum mekanizması, ikincisi ise hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^0$ ) üzerinden yürüyen radikalik zincir mekanizmasıdır.

Ozon, kuvvetli oksidatif etkisine bağlı olarak atıksudaki organik maddeleri parçalara ayırmaktadır. Söz konusu maddeler içerisinde bazı indirgenen maddeler de bulunmaktadır. Değişik yüzey aktif renge, kokuya neden olan maddeler ve süspansiyon maddeler, ozonun etkisiyle bir ölçüde giderilmektedir. Böylelikle oluşan ara ürünler biyolojik olarak ayrışabilmektedir. Yüksek moleküler bileşiklerin parçalanması; mikroflokuların oluşumuna ve buna bağlı olarak da çıkış suyunun bulanıklaşmasına yol

açabilmektedir. Bu durum; filtrasyonun, son arıtma olarak uygulanması sonucunu doğurmaktadır.

### 2.3. Su ve Atıksu Arıtımında Ozonun Kullanım Alanları

Ozon, hem su ve hem de atıksu arıtımında kullanılan ileri oksidasyon metotlarından biri olmuştur. Arıtımda ozon kullanımı, özellikle klorlama neticesinde ortaya çıkan kanserojen yan ürünler sebebiyle ve ozonlamada bu tür yan ürünlerin oluşmamasından hareketle son yıllarda artmıştır. Ozon su ve atıksuda bulunan virüs, bakteri ve protozoaların inaktivasyonunda, çözülmüş organik maddelerin gideriminde, cyanide'ler ve pestisitlerin yıkımında hatta demir ve mangan gibi metallerin gideriminde de yüksek kapasiteyle kullanılabilir (Sheffer and Esterson 1982). Ozonlama ayrıca mikrobiyal kontrolde (Von Gunten 2003), koku ve tat giderimi, renk giderimi, alg kontrolü, inorganik kirleticilerin ve organik mikro ve makro kirleticilerin eliminasyonunda (Langlais *et al.* 1991; Von Gunten 2003) ve bunun yanında içme suyu arıtımında koagülasyon-flokülasyon veya aktif karbonlu biyolojik filtrasyon gibi diğer arıtım ünitelerinin performansını artırmada da (Beltran *et al.*, 2001) kullanılabilir.

Jintawat *et al.* (2009), eş zamanlı olarak ozon ve farklı gözenek yapılarına sahip karbonu adsorbent olarak kullanılarak sulu çözeltilerden fenol giderimini amaçlamışlardır. Yapılan deneyler sonucu bu sistemlerin ayrı ayrı kullanılması yerine birlikte eş zamanlı olarak kullanılmasının çok daha yüksek verim sağladığını belirtmişlerdir.

Tawabini *et al.* (2010), UV ve Ozon kullanılarak atıksulardan fenol ve bromat giderimini amaçlamışlardır. Ozon ve ileri oksidasyon teknikleri bir arada kullanılarak fenol giderimi yapılmış ve 1 L/dk ozon gazı konsantrasyonunda, 50 ppm fenol konsantrasyonuna sahip atıksuyun 5 dakikadan daha kısa sürede arıtıldığını belirtilmişlerdir.

#### 2.3.1. Renk giderimi

Renkli sular, görünür ışığı absorblayan, kolloidal ve partiküler madde içeren çözünmüş organik maddeleri ihtiva eden sulardır. Çözünmüş maddeler gerçek rengin nedenidir. Organik maddeler 200-400 nm arasındaki ışığı absorblarlar ve suda görünür renk oluşumuna neden olurlar. Bu maddeler aromatik halkalar içeren organik maddelerdir. Humik ve fulvik asitler bu grupta sayılabilirler.

Ozon renk gideriminde kullanılan en etkili oksidanttır. Ozon su içerisinde doymamış gruplarla reaksiyona girer, organik maddedeki C=C çift bağlarını kırar ve reaksiyona girdiği gruba, ozon dozajına ve etkileşim şartlarına bağlı olarak aldehitlerin, ketonların ve asitlerin oluşumuna neden olur. Oluşan bu oksitlenmiş diğer ürünler farklı ışık absorblama özelliklerine sahiptirler. Kolloidal ve partiküler organik maddeler filtrasyonla azaltılabilir. Ozonun mikroflokülasyon etkisi, organik kolloidal ve partiküler maddelerin koagülasyonuna yardımcı olur ve böylelikle filtrasyon verimi artırılabilir.

Oksidasyona ilave olarak organik kaynaklı renk gideriminde diğer teknolojiler de kullanılabilir. Bu teknolojiler koagülasyon, aktif karbon adsorbsiyonu ve membran filtrasyon teknolojisidir. Membran filtrasyon teknolojisi, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozu da kapsamaktadır.

### **2.3.2. Tat ve koku giderimi**

Atıksuların çoğu hoş olmayan kokular içermektedir. Bazen atıksu arıtım sistemleri bile kendi kendine kokulu bileşikler oluşturabilmektedir. Bir çok atıksu arıtım sistemi; hidrojen sülfür, ketonlar, amonyum, merkaptanlar, aminler, aldehitler, skatoller ve indoller gibi koku oluşumuna neden olan bileşikler içerisinde bulundurmaktadır. Bu pis kokular, azot ve sülfür içeren bileşiklerin oksijensiz (anaerobik) parçalanması sonucu ortaya çıkar. Yongwoo *et al.* (1994), kirletilmiş havadan pis kokulu bileşikler gidermek için aktif karbon adsorbsiyonu, yanma, asit-alkali giderimi ve farklı fiziksel ve kimyasal arıtım proseslerini kullanmışlardır.

### 2.3.3. Mikrobiyal kontrolde ozon kullanımı

1890'da Ohlmler tarafından ozonun bakteri öldürücü özelliği ve sudaki bakterilerin parçalanmasındaki yeteneği keşfedilmiş ve böylelikle ozonun dezenfektan olarak mikrobiyal kontrolde kullanımının kapıları açılmıştır (Rutherford 2003). Ozon biyosidal özellikli bir gaz olduğundan neredeyse 100 yıldan fazla bir zamandır içme suyunun dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır (Geering 1999; Carlson and Amy 2001).

Windsor şehri içme suyu Detroit nehrinden karşılanmakta, ancak bu nehir de Ontario'nun tarımsal ve yüksek oranda kirletici içeren endüstriyel sularıyla kirletilmekte ve yüksek sağlık risklerine neden olmaktadır. Bu nedenle 2001 yılında A.H. Weeks Water Treatment Plant kurulmuş ve *Cryptosporidium* inaktivasyonu ve dezenfeksiyon amaçlı olarak ozonlama kullanılmasına karar verilmiştir (Jasim *et al.* 2003).

### 2.3.4. Alg kontrolü

Ozon bakteri ve virüs inaktivasyonunda olduğu gibi algler üzerinde de oldukça etkili bir oksidanttır (Hordern *et al.* 2003; Langlais *et al.* 1991; Von Gunten 2003). İçme suyunun göl veya barajlardan temin edildiği alanlarda bazı mikroorganizma ve alg türleri kötü kokuya neden olmaktadır. Klor ilavesiyle bu mikroorganizma ve algler dezenfekte edilebileceği halde koku daha da kötüleşebilir. Bu nedenle klor dışında bir dezenfektan arayışına gidilmiştir (Matsumoto and Yorioka 2003).

Suthaker and Drachenberg (2003), tarafından yapılan bir çalışmada ön ozonlamanın alg floklarının sağlamaştırılmasında etkili olduğu ve böylelikle sedimentasyon tankında verimi arttığı görülmüştür. Ayrıca *Giardia* cyst'in inaktivasyonunda da etkili olduğu, ancak dezenfeksiyon yan ürünlerinin gideriminde tek başına etkili olmadığını da ortaya koymuşlardır.

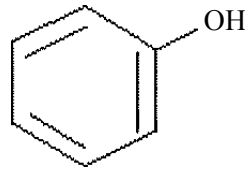
Ervin *et al.* (2003), tarafından yapılan bir başka çalışmada da UV ve ozon alg oluşumundan kaynaklanan kokunun gideriminde kullanılmış ve sonuç olarak bu kombine tekniğin oldukça etkili olduğu anlaşılmıştır.

### 2.3.5. İnorganik kirleticilerin oksidasyonu

Ozonlama pek çok kirleticinin gideriminde olduğu gibi inorganik kirleticilerin oksidasyonunda da kullanılmaktadır. Muthukumar *et at.* (2003) tarafından sodyum karbonat, sodyum klorid ve sodyum sülfat isimli inorganik tuzların ozonla giderimi incelenmiş ve sodyum karbonat, sodyum klorid ve sodyum sülfat için sırasıyla %52, %58 ve %61 KOİ giderimi ve %28, %32 ve %33 TOK giderimi elde edilmiştir.

## 2.4. Fenolün Tanımı ve Önemi

Fenoller bir benzen ya da benzenoid halkasına direkt olarak bağlanmış hidroksil grubu içeren organik bileşikler sınıfının en basit üyesidir. Fenol, bu grubun ana bileşiği olan monohidroksibenzen'e ( $C_6H_5OH$ ) verilen spesifik bir isimdir ve aynı türden bileşiklerin toplam konsantrasyonu olarak ifade edilmektedir. Fenolün moleküler yapısı Şekil 2.1'te verilmiştir.



**Şekil 2.1.** Fenolün moleküler yapısı

Fenol ilk olarak 1839 yılında F. Runge tarafından kömür katranından ayrılmış ve “karboksilik asit” olarak adlandırılmıştır. Bu tarihten sonra I. Dünya Savaşı yıllarında fenolün, benzene sülfonlanması ve sülfonun hidrolizi yoluyla ilk defa sentetik olarak elde edilmesine kadar geçen sürede kömür katranı fenol elde edilmesinde tek kaynak



olma özelliğini korumuştur. Bugün fenol tamamen sentetik yöntemlerle elde edilmektedir.

Saf fenol renksiz, hoş kokulu, iğnemsiz görüntülü, havada kırmızılaşan, beyaz kristal yapıda bir kimyasal maddedir. 43°C civarında erir ve kaynama noktası 182°C'dir. Kaynama noktaları aromatik hidrokarbon ve halojen bileşiklerinden daha yüksektir. Teknik saflık dereceleri %82-84 ve %90-92 dir. Kristalleşme noktası 40-41°C ve yoğunluğu 1,066'dır. Fenol sudan daha yavaş buharlaşır ve sudaki çözünürlüğü 20°C'de 60 g/L'dir. Fenolün sıvı çözeltisi zayıf asit gibi davranır (Anonim 1985; Schwartz 2002).

Fenol en eski dezenfektanlardan biridir. Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup, bu özellik halkada alkil grubu olduğu zaman daha da artar. Alkil zincirindeki karbon sayısı 6 iken öldürücü etki maksimuma erişir. Bir antiseptiğin mikroorganizmaları öldürücü özelliği fenolünkine göre ölçülür ve mikrop öldürücü ilacın öldürme gücü fenol katsayısı adı verilen bir katsayı ile belirtilir. Fenollerin klor türevleri özellikle bakteri ve mantarlara karşı çok etkindir. Örneğin pentaklorfenol mantarlara, kalas ve tahtaları çürümelerden ve termitlerden korumak için kullanılır. Klor bağlanmış difenol bileşiklerinden 2, 2-dihidroksi-3, 3-5, 5-6, 6-hekzaklordifenil metan (hekzaklorofen) mikrop öldürücü sabunların, diş macunlarının ve çeşitli koku gidericilerin yapımında kullanılır (Uyar 1983).

Fenol çok yönlü endüstriyel organik kimyasallardan biridir. Evsel ve endüstriyel alanda kullanılan bir çok ürünün başlangıç noktasıdır. Fenolün dünyadaki ve Türkiye'deki başlıca ticari uygulamalarından ikisi Bisfenol A ve fenol-formaldehit reçine üretimidir. Fenolik reçineler kağıt endüstrisi, kauçuk işleme endüstrisi ile izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzeme imalinde kullanılmaktadır. Bisfenol A (difenil propan) epoksi, polikarbonat, fenoksi ve polisülfonat reçineler ile korozyona dayanıklı poliester üretiminde kullanılmaktadır. Boya ve ilaç endüstrisinde kullanılan klorofenoller, reçineler, antioksidan ve plastikleştiricilerde kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler, pestisitler, plastikleştiriciler ve antioksidan üretiminde kullanılan oktik

fenoller yine fenolden elde edilen önemli bileşiklerdir. Ayrıca çeşitli fenol türleri olan salisilikasit; aspirin, boya ve ilaç sanayisinde, anisol; insektisit ve parfüm yapımında çözücü olarak, pikrikasit; boya, ilaç ve patlayıcı endüstrisinde, fenilfosfatlar; plastikleştiriciler ve hidrolik akışkan üretiminde, anilin ise; boya, kauçuk, ilaç sanayisi ve izosiyanatların üretiminde geniş ölçüde kullanılmaktadır (Anonim 1985; Ferreira *et al.* 2005).

## 2.5. Fenolün Toksik Etkisi

Fenoller protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenol ve homologlarının hayvansal dokular üzerinde yakıcı etkileri vardır. Bu nedenle kullanılırken deriye temas ettirilmemeli ve buharları solunmaktan kaçınılmalıdır. 0,01-0,1 mg/L fenol içeren içme suyunda fenol varlığı tat ve koku olarak anlaşılabilir. Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliğe sahiptir. Fenollerin öldürücü dozları deri tarafından adsorplanabilir. Deriyi acısız beyazlatması yada aşınmayla kızartması lokal etkileri arasında sayılabilir. Yüksek konsantrasyonların deri ile teması durumunda derinin maruz olunan yerinde ağrılar başlar, duyarsızlaşır ve deri beyazdan kırmızı üzerinden kahverengiye dönen bir renk alır. İleri aşamalarda fenol kangreni meydana gelir. Fenolün solunması halinde iştahsızlık, kilo kaybı, baş ağrısı, baş dönmesi gözlenir. Ağız yoluyla alınması halinde ağız, yemek borusu ve midede ağır tahribatlara yol açar. Bir insanı öldürmede rapor edilen en düşük fenol dozu 4,8 g'dır ve 10 dakikada ölüm meydana gelir. Birkaç dakika havadaki fenolün yüksek konsantrasyonlarına maruz kalan hayvanlarda akciğer tahribatı gözlenir. Bazı durumlarda ölüm gerçekleşir. Plankton balık ve sıcak kanlı hayvanlara toksik etkisi kanıtlanmıştır. Küçük memeli hayvanlar için zararlılık konsantrasyonu 420-1300 mg/kg; balıklar için 1-63 mg/L; algler için 40 mg/L; küçük yengeçler için 16 mg/L'dir. Tatlı su organizmaları için de oldukça toksik olan fenolün 0,1-0,2 mg/L'si balıkların tadını bozmaktadır. 3-7 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda ise öldürücü olabilir (Anonymous 1998; Yener ve Aksu 1999; Yang *et al.* 2006).

## 2.6. Endüstriyel Kirletici Olarak Fenol

Fenoller ve klorlanmış türleri oldukça toksik olmaları ve çevrede birikme ihtimallerinden dolayı EPA'nın (Environmental Protection Agency) birincil kirletici olarak listelediği kirleticilerdendir. Günümüzde çeşitli endüstriyel atıksularda mevcuttur. Ham petrol ve petrokimya, kömür koklaştırma ve fenol üretim endüstrisinden deşarj edilen yaygın bir kirleticidir. Rafinerilerden 6-500 mg/L, koklaştırma operasyonlarından 28-3900 mg/L, kömür proseslerinden 9-6800 mg/L ve petrokimya endüstrisinden 2,8-1220 mg/L değerlerinde atıksu çıkmaktadır. Fenoller kömür gazlaştırma ve sıvılaştırma proseslerinin yoğun çıkış akımlarında mevcut esas organik içeriklerdendir. Fenollerin endüstride kullanım alanı çok geniş olduğundan çıkış sularında fenol içeren diğer kaynaklar, ilaç ve kozmetik sanayi, plastik ve sentetik reçine, kereste üretimi, boya, kağıt hamuru ve kağıt endüstrileri, tekstil ve zeytinyağı endüstrisi (0,1-1600 mg/L) gibi endüstrilerden de deşarj edilmektedir. Deri ve fotoğraf endüstrisi atıksularında da trihidroksifenol olan prigallol bulunur ve bu atıksular demir içeren yüzeysel sulara deşarj edildiklerinde; mürekkebimsi demir III prigallat oluştururlar. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşur. Klor içermeyen sulara maksimum izin verilen fenol konsantrasyonu 0,1 mg/L iken klorlu sular için bu değer 0,001-0,002 mg/L olmaktadır. İçme sularında ve besin endüstrisi sularında fenolün varlığı suların tadını bozar. Su kaynakları için kabul edilen bazı standartlar 1-2 ppb kadar düşüktür. EPA yüzey sularının 1 ppb'den fazla fenol içermemesi gerektiğini belirtmektedir (Kumaran and Paruchuri 1997; Garcia Garcia *et al.* 2000; İleri 2000; Aggelis *et al.* 2003; Gonzalez-Munoz *et al.* 2003; Li *et al.* 2004; Ferreira *et al.* 2005; Yang *et al.* 2006).

Fenol, kömür katranının bir parçası olduğundan organik materyallerin doğal olarak ayrışması sırasında da oluşur. Orman yangınlarına bağlı olarak atmosfer ve topraktaki konsantrasyonlarında önemli artışlar söz konusudur. Ayrıca fenolün 0,3-2,0 mg/L konsantrasyonları egzoz gazlarından ortaya çıkmaktadır. Sigara içilmesinin bir parçası olarak kapalı ortamlarda tespit edilen fenol düzeyleri genellikle 10 ppb'nin altındadır (Montizaan 1994; Kumaran and Paruchuri 1997).

## 2.7. Fenol Giderme Yöntemleri

Yüksek fenol kirliliği içeren atıksulardan fenölü gidermek için çeşitli ayırma işlemleri vardır ve çoğu zaman bu metotların uygulanması birbiri içine girmektedir. Hem fizikokimyasal hem de biyolojik arıtım yöntemleri endüstriyel ölçekli tesislerde başarıyla uygulanmakta ve oldukça iyi arıtım verimlerinin elde edildiği bildirilmektedir. Fenollü atıksular için genellikle, biri yıkma-yok etme prosesi prensibine, diğeri geri kazanım veya rejenerasyona dayanan iki tip arıtım prosesi uygulanmaktadır.

Klorlanmış fenoller, fenole göre daha toksiktir ve fenole bağlanan klor sayısına bağlı olarak bu toksisite değeri artmaktadır. Klorlu aromatik bileşikler parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Çökeltide ve biyotada akümülyasyona uğrarlar. Bu bileşiklerin bir kısmı bazı toprak ve akuatik mikroorganizmalar tarafından yavaş olarak parçalanabilmekte, diğeri bunlara oranla daha hızlı metabolize olabilmektedir.

Fenölün giderimi için önerilen bazı metotlar;

- Ekstraksiyon,
- Adsorbsiyon,
- Membran ayırma,
- Biyolojik indirgeme,
- Ozonlama,
- Termal bozunma

olarak sıralanabilir (Xu *et al.* 2006).

Fenollerin geri kazanımı yerine arıtımı için kullanılan arıtım teknolojileri incelendiğinde, fenollü atıksuların genellikle biyodegradasyon, termal bozunma ve adsorpsiyonla arıtıldığı görülmektedir. Fenol konsantrasyonu düşük olduğu zaman, kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır (Yener 1999; Gonzalez-Munoz 2003; Li 2004).

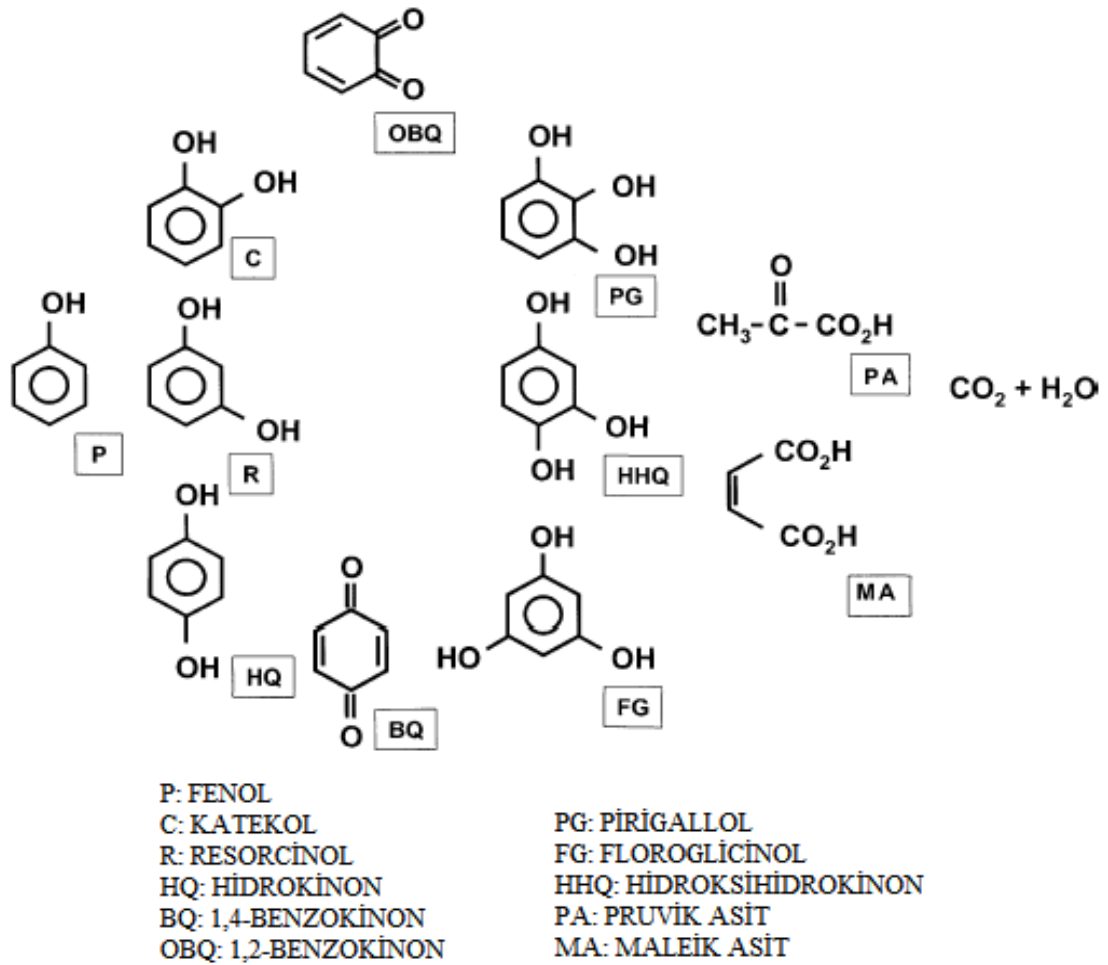
Fenol ve klorlu fenoller oldukça toksik oldukları için biyolojik arıtımda etkili arıtım performanslarına ancak paket yatak reaktörler gibi biofilm sistemleri (Kim, 2002) ve JLR'lerle (Tübitak-İçtaş 103I015) ulaşabilmiştir. Bu da paket yatak reaktörlerde mikroorganizma konsantrasyonunun artışı ile ve JLR'de ise sisteme etkin bir O<sub>2</sub> transferiyle sağlanabilmiştir. Biyolojik yöntemler kimyasal oksidasyon yöntemlerinden daha ekonomik ve doğal bir süreç olarak tercih edilmekle beraber zor parçalanan bileşiklerin ozonlama prosesi yardımıyla arıtımı da çokça çalışılan bir konudur

## **2.8. Fenol ve Klorlu Türlerinin Ozonlama ile Giderimi**

Fenol ve klorlu türlerinin ozonlama ile giderimine dair pek çok çalışma mevcuttur. Fenolün ozonlanması için kabul edilmiş mekanistik yollar Şekil 2.2'de verilmektedir. Fenolün ozonlanması sırasında nihai ürünler oluşuncaya kadar pek çok ara ürün oluşmaktadır. Resorcinol (R), katekol (C) ve hidrokinon (HQ) birincil oksidasyon ürünleridir. Diğerleri, çoğu türlere ve son oksitlenme ürünü CO<sub>2</sub> ve suya oksitlenmektedir. Mekanizma arıtımın doğasına bağlıdır. Fenolün ozonlanması sırasında mukonik asit meydana gelmektedir. İleri ozonlama ile fenol; mukonik asit, fumarik asit ve okzalik asit gibi türevlere dönüşmektedir. Ozonlamaya devam edilmesi durumunda mineralize olması, yani CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşmesi mümkündür (Wua 2000; Villesenor 2002, Canton 2003; Zhu 2004).

2-klorofenolün ozonlanması için direkt ozon reaksiyonları altında reaksiyon yolu ise Şekil 2.3'de verilmektedir. Bu halka açılması reaksiyon sonucu oluşan çoğu ürünün tespit edilen miktarına bağlı olarak önerilmiştir. Halka açılması ile pek çok ürün oluşmaktadır. Bunlar, klorohidrokinon, 3-klorokatekol, mukonik asit, maleik asit, tartarik asit, dihidroksimaleik ve okzalik asittir. Birde bilinmeyen reaksiyon yolu mevcuttur.Çoğu çalışmada ozonla arıtım veriminin artırılması için ultrasonik/UV ışınlama, hidrojen peroksit gibi diğer oksidasyon teknikleri ile kombinasyonlarla ve katalizörlerle ozon kullanılmıştır (Beltran 1996a; 1996b; Villesenor 2002; Canton 2003).

Mokrini (1997), ileri oksidasyon metotları kullanarak farklı pH değerlerinde çalışmışlardır. Asidik pH değerlerinde (2, 8) tek başına ozonlama ve ozona  $H_2O_2$  ilavesiyle 1 saatlik reaksiyon sonuçlarında sırasıyla %54 ve %71 giderim verimleri elde edilmiştir. Nötral (6,8-7,2) ve bazik (9,3-9,5) pH değerlerinde ise yine 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %85 ve %99 giderim verimleri elde edilmiştir.

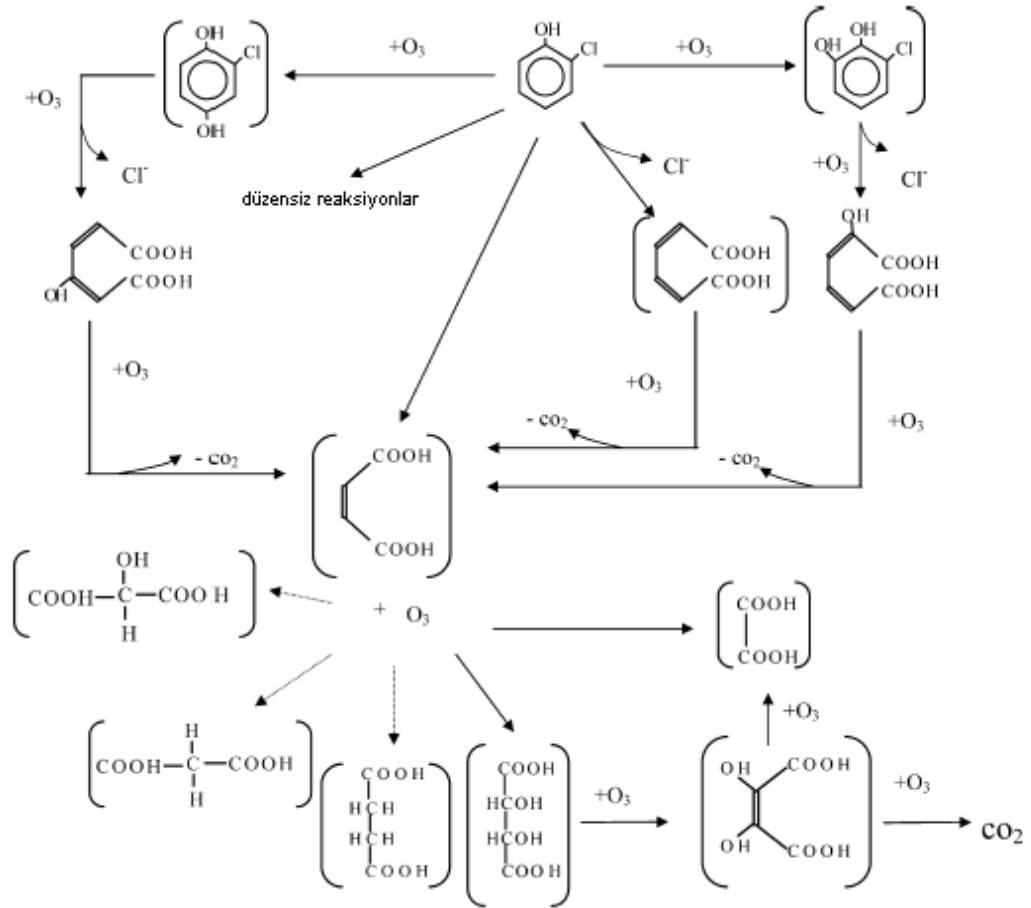


**Şekil 2.2.** Fenol indirgenmesinde reaksiyon yolu (Villesenor 2002)

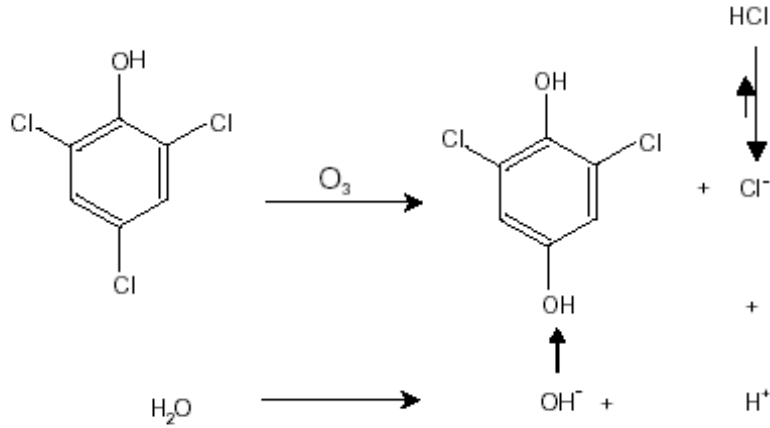
Zhu and Xu (2004), tarafından Fe(III) katalizörlüğünde yapılan ozonlama çalışmasında ise; ozonun tek başına ve katalizör ile bir arada kullanımında benzer fenol giderim verimlerine ulaşıldığı, katalizör varlığında ise KOİ gideriminin daha yüksek olduğu

ortaya çıkmıştır. Ayrıca katalizörsüz asidik şartlarda yapılan ozonlama çalışmalarında 20 dakikalık reaksiyon süresinde %48 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.

Jin *et al.* (2006), yaptıkları çalışmada klorofenollerin atıksulardan uzaklaştırılması için ozonlama prosesini kullanmışlardır. Ozonlama prosesi için, ortam sıcaklığında ve pH=7'de deneyler yürütülmüş ve deneyler sonucunda 2,3,5,6, tetrakloro fenollerin ozonlama prosesi ile çok iyi bir verimle giderildiğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.3. 2-klorofenol indirgenmesinde reaksiyon yolu (Sung and Huang 2007)



**Şekil 2.4.** 2,4,6-triklorofenolün ozonla reaksiyon şeması ve diklorobenzokinon ara ürün oluşumu (Graham 2003)

Şekil 2.4'te ise 2,4,6-triklorofenolün ozonlanma reaksiyonunu göstermektedir. Bu halka açılmasında da ara ürün oluşumları meydana gelmektedir. Oluşan HCl bağlı olarak pH düştüğü bildirilmektedir (Graham 2003). 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenollerin ozonlanmasında ana molekülün hidroksilasyonu ile daha az klorlu kloro ve diklorobenzendioller oluşur. Klorodifenollerin yanı sıra, bazı 3 hidroksilli ürünlerde monoklorotrihidroksibenzen, dikloro-trihidroksibenzen ve triklorotrihidroksibenzen örneklerde belirlenmiştir (Hirvonen 2000).

Noriaki *et al.* (2006), eş zamanlı olarak ozon-silika jel ve ozon-zeolit ikilisini bir arada kullanarak fenol giderimi üzerine çalışmışlardır. Ozonlama prosesinde silika jel ile birlikte  $Al_2O_3$  yada  $TiO_2$  kullanıldığında giderim veriminin önemli ölçüde arttığını ve zeolit ile birlikte kullanılan ozonlama proseslerinde ise daha yüksek giderim verimlerinin elde edildiğini belirtmişlerdir.

Turhan *et al.* (2007), aromatik bileşikler sınıfında olan fenolün parçalanma mekanizmasını araştırarak ozonlama prosesi ile giderimini amaçlamışlardır. Yapılan deneyler belirli zaman aralıklarında ve değişik fenol konsantrasyonları kullanılarak yapılmış ve deneyler sonucunda %99 fenol giderimi elde etmişlerdir.



Goido *et al.* (2008), yeni teknolojiler ile ilerleyen fenol giderim mekanizmalarını incelemişlerdir. Ayırma teknolojilerinde; distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, aktif karbon adsorpsiyonu, polimerik ve inorganik adsorbentler, membran porları ve membran çözücü ekstraksiyonları ve farklı çözücülerin kullanıldığını, yıkma proseslerinde; katalitik reaksiyonlar, katalitik ıslak hava oksidasyonları, ozonlama prosesleri, katalitik ve enzimatik ıslak peroksit oksidasyonları, elektrokimyasal ve fotokimyasal oksidasyonlar, süper kritik ıslak gaz prosesleri, gaz formdaki fenolün giderimi için ise; sıvılaştırma, sıvı ve çözücülerde adsorpsiyon, membran filtrasyon, termal, biyolojik, katalitik ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinin uzun sürelerdir başarıyla uygulandığını belirtmişlerdir.

Rashmi *et al.* (2009), 20, 300,520 KHz ultrasonik reaktörlerde, hidrojen peroksit, sıfır valan metaller ve ozon kullanılarak, fenol giderimi için çalışmışlardır. Fenol oksidasyonu için demir ve bakır metallerini kullanmışlar ve ayrıca hidrojen peroksit miktarını belirleyebilmek için, OH<sup>-</sup> radikalleri ile birçok deney yapmış ve en iyi performansı sağlayan miktarı seçmişlerdir. OH<sup>-</sup> radikalleri ile en iyi verimi, 300 KHz'de çalışan reaktör için sağlamışlardır. Yapılan deneylerde 300 KHz ultrasonik reaktörde hidrojen peroksit ile birlikte demir metalleri kullanarak, sistemde 25 dk'da %100 fenol giderimi ve %37 TOC giderimi sağlamışlardır. 20 KHz ultrasonik reaktörde yapılan deneylerde ise fenolün tamamen tükenmesi 45 dakika almış ve bu sürede %39 TOC giderim verimi elde etmişlerdir. Yapılan deneylerde, demir metalleri yerine bakır metali kullandıklarında ise %10~98 arasında fenol giderimi ve %26 TOC giderim verimi elde edebilmişlerdir. Aynı deneyleri hidrojen peroksit yerine ozon kullanarak ta yapmışlardır ve hidrojen peroksit için daha yüksek verimler elde etmişlerdir.

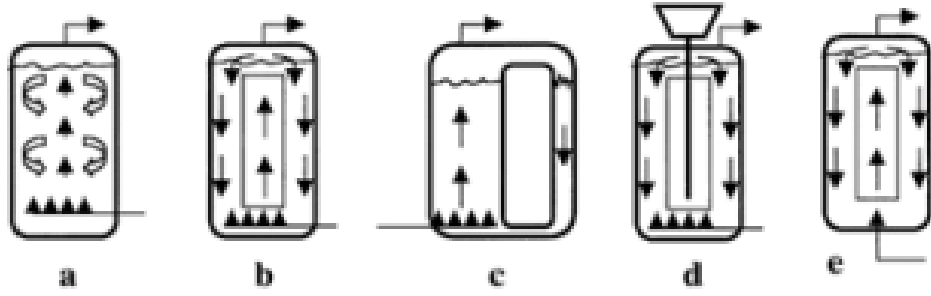
Aishan *et al.* (2010), kombin zeolit-ozon sistemlerinde fenol ve KOİ giderimi için çalışmışlardır. Yapılan çalışmada değişik fenol konsantrasyonu içeren çözeltiler için, farklı pH' larda , farklı sıcaklıklarda, farklı reaksiyon zamanlarında ve farklı miktarlarda ozon gazı geçirilerek deneyler yapılmış ve yapılan deneyler sonucunda, zeolit ve ozon kombinasyonunun fenol ve KOİ 'nin her ikisini de etkili bir biçimde giderdiği

belirtilmiştir.Yapılan deneyler sonucunda 100 ppm fenol konsantrasyonu için %80 giderim verimi elde etmişlerdir.

Gholomreza *et al.* (2010), tuzlu atıksularda bulunan fenolün MgO kristalleri kullanılarak ozonlama prosesi ile giderimi için çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada doğal magnesitten hazırlanan MgO kristallerini kullanmışlar ve giderim üzerine etkisi olduğunu düşündükleri pH, MgO kristallerinin boyut ve miktarı, tuz konsantrasyonunun fenol giderimindeki etkisi parametrelerini ayrı ayrı incelemişlerdir. pH=7 'de, 4 g/L MgO ve 80 dk'lık bekleme süresi sonunda %96 fenol, %70 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Başlangıç fenol konsantrasyonunun 1100 mg/L ve başlangıç KOİ konsantrasyonunun ise 2500 mg/L olduğunu belirtmişlerdir.

## 2.9. Yeni Tip Reaktörler

Kütle transferi, proseslerin işletilmesinde aktiviteyi, proses verimini ve enerji maliyetini etkileyen en önemli hidrodinamik parametredir. Evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında uzun yıllardan beri kullanılmakta olan klasik arıtma sistemleri, artık istenilen miktarda ve verimde kütle transferine olanak sağlayamamaktadır. Son yıllarda geliştirilen yeni ve modern reaktörler daha etkin ve düşük maliyette atıksu arıtımı sağlamaktadır. Bu reaktörlerin göze çarpanları “hava kaldırmalı” (air-lift) ve kompakt reaktörler olarak bilinen “jet loop” reaktörlerdir. Bu reaktörlerin “kabarcık” (bubble) kolonlar ile başlayan gelişimleri; gaz sirkülasyon reaktörleri, hava kaldırmalı ve aşağı veya yukarı akışlı jet loop reaktörler ile devam etmektedir. Bu tip reaktörlerin şematik gösterimi Şekil 2.5'de verilmektedir (Sajc 2000).



**Şekil 2.5.** Hava ile karıştırılan reaktör tipleri:

a) kabarcık kolon, b) merkezlenmiş emme tüplü iç çevrimli hava kaldırmalı reaktör, c) dışdan çevrimli hava kaldırmalı reaktör, d) pervaneli loop reaktör e) Jet loop reaktör (Sajc 2000)

Şekil 2.5.a'da gösterilen kabarcık kolonlar, günümüzde hali hazırda kullanılan ince kabarcıklı havalandırma sistemleri gibi, reaktörün altından hava verilmek suretiyle, hem oksijen transferinin hem de karışımın sağlandığı reaktörlerdir. Kabarcık kolon reaktörler basit inşaları ve işletimleri ile endüstride geniş ölçüde kullanılmakta olup hidrodinamik özellikleri nedeniyle dizaynları oldukça zordur. Önemli uygulamaları oksidasyon, hidrojenasyon, halojenasyon, ozonlama, karboksilasyon vb., fermantasyon ve atıksu arıtımını içermektedir (Sajc 2000; Dhotre 2004).

Yeni nesil reaktörlerin birincisi olan hava kaldırmalı looplü reaktörlerde (HKR) karışımın sağlanması ve katıların süspansiyon hale getirilmesi yalnızca havalandırma ile sağlanır. HKR'ler oldukça büyük boyutlarda inşa edildiklerinde bile yüksek oksijen ihtiyacını karşılayabilecek kapasiteye sahiptirler. Bu nedenle yüksek kirlilik içeren kentsel ve endüstriyel atıksu arıtımında ve biyoteknoloji endüstrisinde oldukça fazla dizayn avantajlarına sahiptirler. HKR'ler havanın sisteme alttan verildiği ve yukarı yönde akışın olduğu bir yükseltici (riser) ve hava olmayan bölgedeki statik basınçtan dolayı aşağı yönde sıvı akışının meydana geldiği bir aşağı çevirici (downcomer) bölgeden oluşmaktadır. Aşağı çevirici bir perde yapısı olabileceği gibi, Şekil 2.5.b ve c'de gösterildiği gibi iç çevrim ve dış çevrim oluşturacak şekilde de inşa edilmektedir. Bu reaktörlerde yükseltici ve aşağı çevirici bölgeler arasında meydana gelen yoğunluk farkından dolayı sürekli bir sirkülasyon meydana gelmektedir. Ancak asıl sürücü kuvvet sisteme gönderilen gaz debisidir (Couvert 2004; Jin 2006). HKR'lerde kesme kuvveti düşük olduğundan biyofilm sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Quan 2004; Kermanshahi 2005).

Hava kaldırmalı reaktörler, kabarcık kolonların bir sonraki adımıdır. Bu reaktörlerde karışımın sağlanması ve katıların süspansiyon hâle getirilmesi yalnızca havalandırma ile sağlanır. Hava kaldırmalı reaktörler oldukça büyük boyutlarda inşa edildiklerinde bile yüksek oksijen ihtiyacını karşılayabilecek kapasiteye sahiptirler. Bu nedenle yüksek kirlilik içeren kentsel ve endüstriyel atıksu arıtımında ve biyoteknoloji endüstrisinde oldukça fazla dezavantajlarına sahiptirler (Verlaan *et al.* 1989; Chisti and Moo-Young 1993).

Yeni tip reaktörlerin ikinci versiyonunu yüksek performanslı jet loop reaktörler (JLR) oluşturmaktadır. Bu reaktörlerin hava kaldırmalı reaktörlerden en önemli farkı, sisteme verilen enerjinin sıvının kinetik enerjisinden sağlanmasıdır.

Bu reaktörler iyi tanımlanmış akım rejimleri, daha iyi dispersiyon etkileri, nispeten düşük güç tüketimleri ve yüksek kütle transfer performansları nedeniyle uzun yıllardan beri kimya ve ilgili endüstrilerde geniş kullanım alanı bulmuştur. Kimya sanayisinde son yıllarda kullanılan “jet loop reaktörler” (JLR) (Bakopoulos 2006) ve yüksek gaz hızlarının temin edilerek sistem verimliliğinin artırıldığı “gaz kaldırmalı reaktörler”, klasik karıştırılmalı reaktörlerle karşılaştırıldığında büyük avantajlar sağlamaktadır. Bu reaktörler, mekanik karıştırıcı kullanılmadan, büyük spesifik ara yüzey alanları ve yüksek kütle ve ısı transferi sağlayabilmektedirler (Ghirardinı 1992; Fadavi and Chisti 2005). Bu avantajları sağlamaları nedeniyle atıksu arıtımında kullanılmaya başlanmış ve geliştirilmişlerdir.

Fadavi *et al.* (2005), son yıllarda kullanımı oldukça artan loop reaktörlerin kütle transfer özellikleri üzerine çalışmışlardır. Loop reaktörlerin sahip olduğu güçlü sirkülasyon özelliği ile yüksek kütle transfer katsayısına sahip olduğu ve loop reaktörlerin bu özellikleri ile hem homojen bir karışım sağlandığı, hem de diğer reaktörlere göre daha küçük kabarcıklar elde edildiğini belirtmişlerdir. Bu özellikleri ile loop reaktörlerin diğer hava üfleli reaktörlere göre daha yüksek performans sergilediklerini belirtmişlerdir.

Olvier *et al.* (2007), yapılan çalışmada kabarcıklı kolon reaktörler ile yeni nesil püskürtücü başlıklara sahip reaktörlerin kıyaslaması yapılmıştır. Gaz-sıvı transfer mekanizmalarının karşılaştırılması amaçlanmıştır. Yapılan deneyler sonucu püskürtücü başlıkların hacimsel kütle transfer katsayılarının kabarcıklı kolon reaktörlerin hacimsel kütle transfer katsayısından 5 kat daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Fenol çok hızlı oksitlenebilen bir kimyasal olduğu için ozonlama prosesi ile giderilmesinde ozon kütle transfer hızının çok yüksek (%98) olması gerekmektedir. Yapılan çalışmada fenol giderimi için yeni nesil püskürtücü başlıklara sahip reaktörlerin kullanılmasının daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir.

Moon *et al.* (2008), kabarcıklı kolon reaktörde ozonlama prosesi ile fenol giderimi üzerine çalışmışlardır. Yapılan çalışmada pH, fenol konsantrasyonu, sisteme verilen ozon gazı miktarı parametrelerini incelemiş ve 25°C sabit sıcaklıkta deneyleri yürütmüşlerdir. Ayrıca ozonun distile suda daha iyi çözüldüğünü görmüş ve yapılan deneyleri distile su ile yürütmüşlerdir. Yine pH=6'da 25, 50, 100,250 ml/dk ozon gaz konsantrasyonlarında, 500 ppm fenol konsantrasyonunda çalışmışlar ve 240 dakika sonunda 250 ml/dk ozon gaz konsantrasyonunda %70 TOC verimi elde edilirken, 25 ml/dk ozon gaz konsantrasyonunda %5 verim elde edebilmişlerdir. 250 ml/dk ozon gaz konsantrasyonunda 100 dakika sonunda %100 fenol giderimi, 25 ml/dk ozon gaz konsantrasyonunda ise %7 fenol giderim verimi elde etmişlerdir. Yapılan deneylerin son aşamasında kabarcıklı kolon reaktör ile kabarcıklı difüzör reaktörlerin 240 dakika sonundaki giderim verimlerini karşılaştırmışlardır. 240 dakika sonunda kabarcıklı kolon reaktörde %52 giderim verimi, kabarcıklı difüzörde ise %28 giderim verimi elde edebilmişlerdir.

Atıksu arıtımında mekanik karıştırıcı reaktörlerde yaklaşık 1000 m<sup>3</sup>'den daha fazla suyun karıştırılması zordur. Mekanik karıştırıcı reaktörlerin kullanımı karıştırma için gerekli mekanik aksamın zamanla reaktör içeriği ile etkilenmesi, yüksek enerji tüketimleri ve modern reaktörlere göre daha az performansları nedeniyle giderek azalmaktadır. Bu nedenle, atıksuların arıtılmasında kullanılan reaktörlerde, karıştırma

ve oksijen transferi işlemi sisteme alttan hava verilerek yapılmaktadır (Schügerl 1991; Tchobanoglous *et al.* 2003).

### 2.10. Jet Loop Reaktörler (JLR)

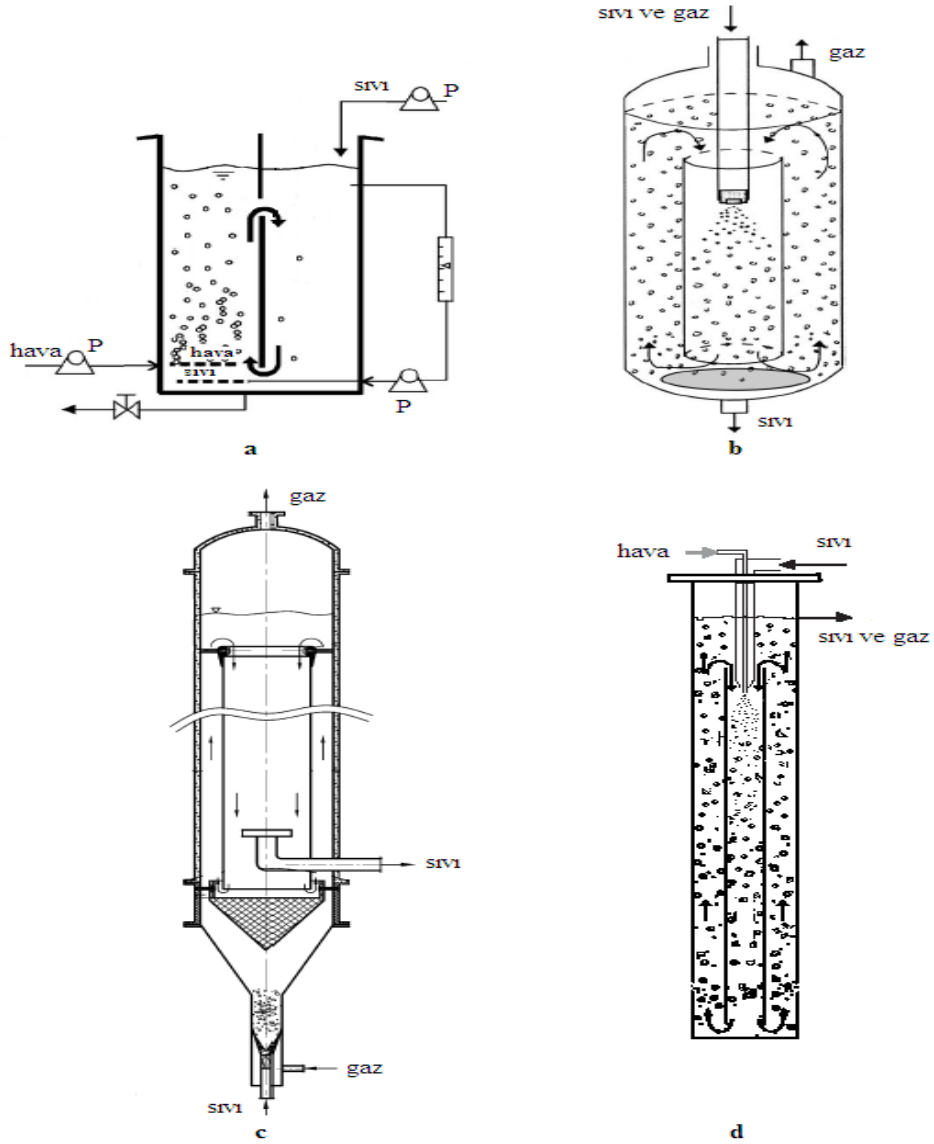
Son yıllarda özellikle fermantasyon, biyoteknoloji ve atıksu arıtma sistemlerinde JLR'ler üzerindeki ilgi oldukça artmıştır. JLR'lerde oluşturulan jet akışın hidrodinamik gücü ile oldukça yüksek derecede sıvı sirkülasyonu ve gaz dispersiyonu sağlanmaktadır. Atıksu arıtımında bu jenerasyonun, iki akışlı bir püskürtme başlığının (nozzle) tabana veya reaktörün üstüne yerleştirildiği, hava kaldırmalı reaktörlerde olduğu gibi perdeli veya emme tüplü çok çeşitli dizaynları kullanılmaktadır. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi jet loop reaktörlerin kare veya dairesel yapıları yanında su çıkışının alttan veya üstten olduğu farklı modifikasyonları mevcuttur. Ancak en yaygın olanı dairesel kesitli, emme tüplü, püskürtme başlığının reaktörün üstüne yerleştirildiği ve çıkışın yine üstten yapıldığı tipleridir (Fakeeha *et al.* 1999; Jamshidi *et al.* 2001; Farizoglu *et al.* 2004; Salehi *et al.* 2005; Fadavi and Chisti 2005; Flores-Cotera and Garcia-Salas 2005; Kouakou *et al.* 2005; Yildiz *et al.* 2005).

Püskürtme başlığının reaktör tabanına yerleştirildiği ve sıvı çıkışının reaktörün üstünden yapıldığı modifikasyonlar, atıksu arıtımında püskürtme başlığının tıkanması ihtimali ve oksijenin yeteri kadar sistemde kalamadan üst çıkıştan reaktörü terk etmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Püskürtme başlığının reaktörün üstüne yerleştirildiği modifikasyonlar jet loop reaktörün geliştirilmiş versiyonudur. Püskürtme başlığının reaktörün üstünde, emme tüpünün içerisine yerleştirilmesi ile sadece püskürtme başlığının tıkanması önlenmekle kalmayıp aynı zamanda gaz kabarcıkları, suyun kaldırma kuvvetinin aksi yönde hareket etmeye zorlandığı için kabarcıkların sistemde kalış süreleri de arttırılmış olmaktadır. Bununla beraber su çıkışının tabandan yapıldığı reaktör tiplerinde, suyun sadece bir kısmı sirkülasyona girmekte ve önemli bir kısmı çıkışa yönelerek sirkülasyona girmeden reaktörü terk etmektedir. Bu nedenle sıvı fazın reaktör içerisinde kalış süresi azalmaktadır. Çoğu çalışmalarda bu çıkışın üstten yapılmasının  $K_{La}$  değerini iyileştirdiği gösterilmiştir (Jain *et al.* 1990; Velan and

Ramanujam 1992; Padmavathi and Rao 1993; Prasad and Ramanujam 1995; Yıldız 1999).

Tüm bu değişimlere göre bir jet loop reaktör (JLR), püskürtme başlığının reaktörün üstüne emme tüpü içerisine doğru yerleştirildiği birbirine merkezlenmiş iki adet silindirik yapıdan oluşmaktadır. Bir sıvı sirkülasyon pompası tarafından reaktörün en üstüne gönderilen sıvı ve ayrı bir hattan gelen hava, bir jet meme içerisinden emme tüpünün içine püskürtülmektedir. Emme tüpünü boydan boya geçen hava ve sıvı karışımı reaktörün dibine ulaştığında iki silindirin arasından tekrar yükselir. Kesitteki değişimden dolayı sıvı hızı değişimi ile reaktörün üst kısmına gelen sıvı ve gaz kabarcıklarının bir kısmı, püskürtme başlığından çıkan sıvının sürüklenme kuvvetlerinden doğan hareket nedeniyle emme tüpüne tekrar girer. Geri kalan kısım ise reaktörün üst tarafındaki çıkıştan sistemi terk eder. Böylece su hava karışımının reaktör içerisindeki kalış süresi ve buna bağlı olarak da  $K_La$  artırılmış olur (Velan and Ramanujam 1992; Gaddis and Vogelpohl 1992; Prasad and Ramanujam 1995).

JLR'ler klasik reaktörlerle karşılaştırıldıklarında gerek performans gerek verim açısından oldukça fazla avantajlara sahiptirler. Bu avantajlar, basit inşaat, düşük yatırım ve işletme maliyetleri, aynı enerji girdisiyle klasik reaktörlere göre daha fazla sirkülasyon, çok iyi seviyede gaz dispersiyonu, klasik karıştırmalı reaktörlere göre yüksek ısı ve kütle transferi, oldukça homojen konsantrasyon ve ısı profilinin sağlanabilmesi, reaktör içerisinde hareketli hiçbir parçanın bulunmaması ve pilot tesis ölçekten endüstriyel ölçeğe rahat geçiş olarak sıralanabilmektedir (Schügerl 1991; Velan and Ramanujam 1991; Prasad and Ramanujam 1995; Yıldız 1999).



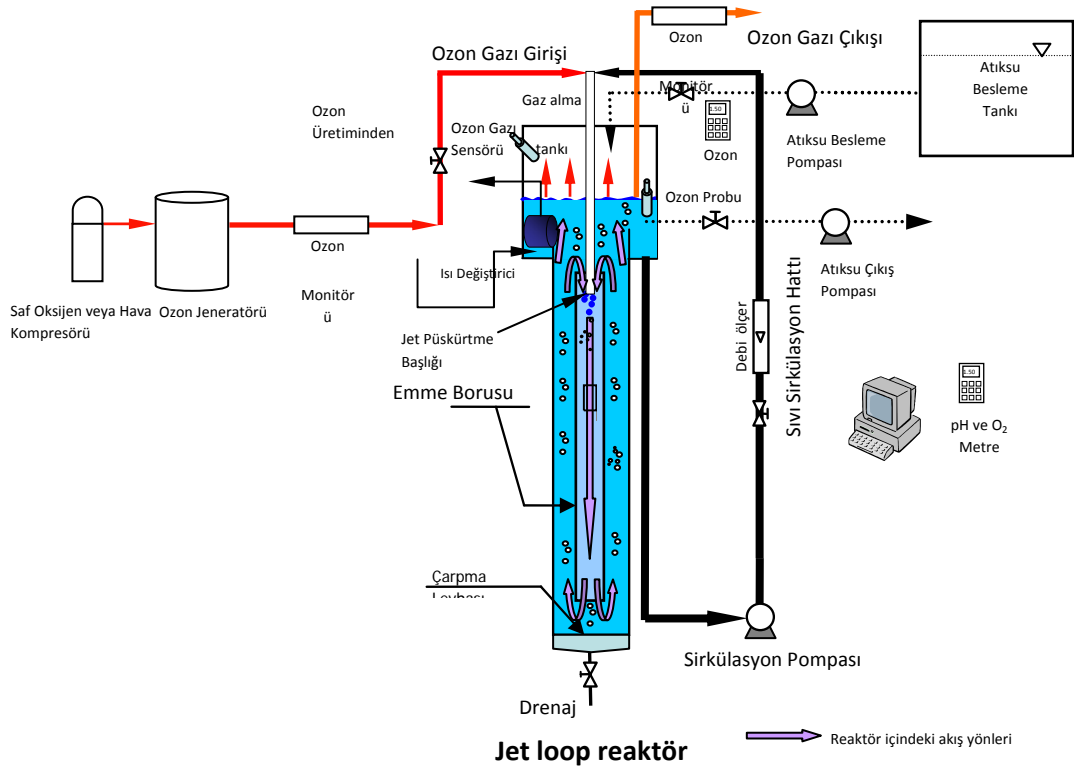
**Şekil 2.6.** Jet loop reaktör tipleri  
**3. MATERYAL ve YÖNTEM**

### 3.1. Deneysel Sistem

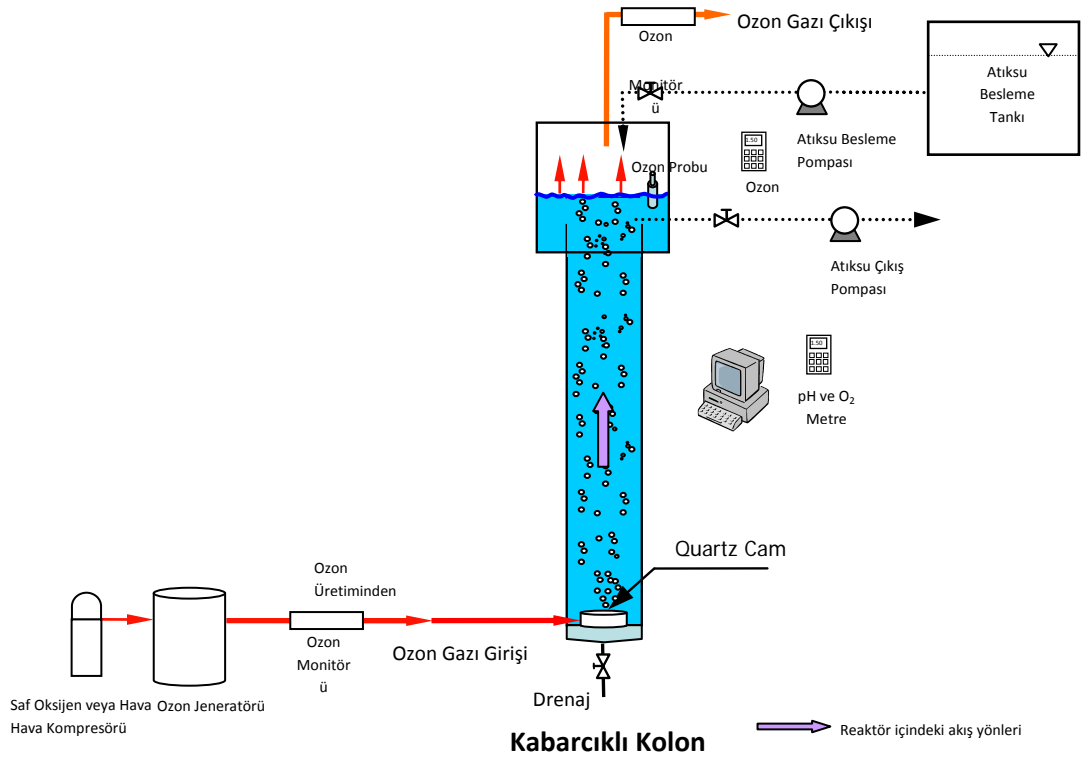
Yapılan deneyler paslanmaz çelik ve teflon malzemeden özel olarak imal edilen tam otomatik kontrollü bir jet loop reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisini görebilmek için sisteme 5 bar basınca dayanıklı gözetleme camı konulmuştur. Proje için



imal edilen reaktör hem JLR hemde kabarcıklı kolon reaktör (KKR) kullanılarak yapılan ozonlama deneyleri için uygun bir biçimde projelendirilmiştir. JLR için gereken denemeler tamamlandığında, reaktörün ortasındaki emme tüpü çıkartılmış ve JLR'nin tabanına bir difüzör yerleştirilerek kabarcıklı kolon reaktör olarak kullanılmıştır. Böylece imal edilen tek bir reaktörde her iki tür reaktör için gereken denemeler gerçekleştirilebilmiştir. Her iki tip reaktör sistemi için genel akış şemaları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



**Şekil 3.1.** Denemelerde kullanılan jet loop reaktör sisteminin akış şeması



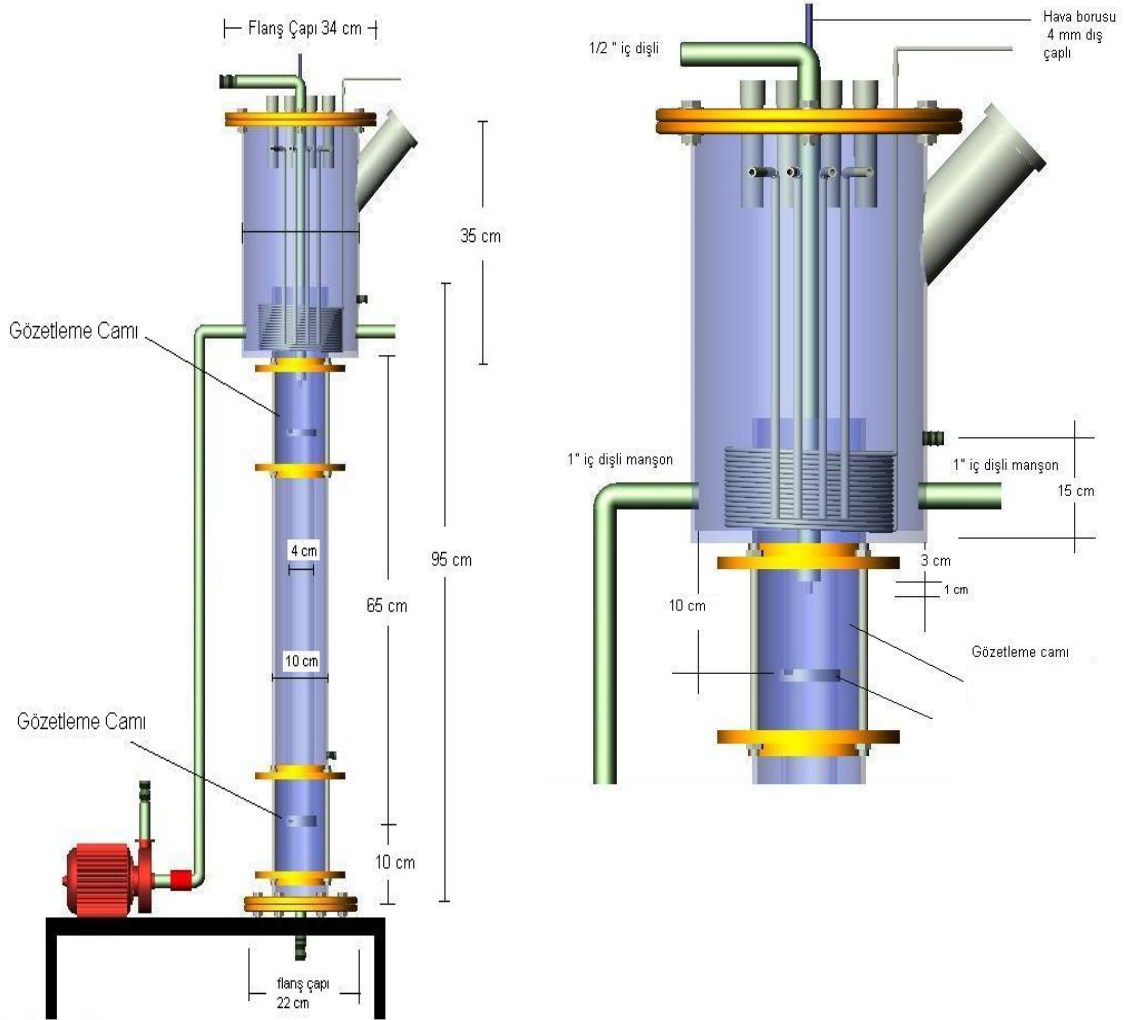
**Şekil 3.2.** Denemelerde kullanılan kabarcıklı kolon reaktör sisteminin akış şeması

Paslanmaz çelik reaktörün içindeki emme tüpü etrafındaki çevrimin görüntülenebilmesi için püskürtme başlığının (Jet nozzle) ve alttaki çarpma levhasının olduğu bölgeler 360 derece camdan imal edilmiştir. Gözetleme camı kullanılarak yapılan bu bölgelerdeki sızdırmazlık teflon malzemedan yapılmış contalarla sağlanmıştır. Bu sayede reaktörün içindeki emme tüpü etrafında bir sıvı sirkülasyon pompası ile gönderilen sıvının çevrim yapıp yapmadığı anlaşılabilmiştir. Reaktörün içindeki emme tüpü 4 cm çapında camdan imal edilmiştir. Kabarcıklı kolon reaktör denemeleri için reaktörün altından ozon gazının verilebilmesi için gereken gaz girişleri de reaktörün tabanına önceden monte edilmiştir. Kabarcıklı kolon denemelerinde içteki emme tüpü çıkartılmış ve böylece JLR aynı hacme sahip kabarcıklı bir kolon haline dönüştürülmüştür.

Reaktörün üst kapağı ve üst taraftaki gaz alma bölgesinde de çeşitli besleme, numune alma ve ölçüm sistemleri için muhtelif portlar yerleştirilmiştir. Reaktör içindeki ozon

gazının miktarını ölçmek ve reaktörden kullanılmamış ozon, oksijen ve diğer gazların tahliyesi için de çıkışlar konulmuştur.

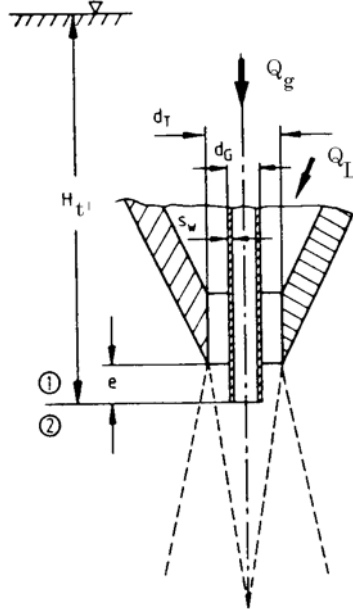
Deneylerde kullanılan reaktörün şematik görünümü ve boyutları ise Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekildeki tüm boyutlar hava borusu hariç cm olarak verilmiştir.



Şekil 3.3. JLR'ün şematik resmi ve boyutları

Deneysel sistemde çözülmüş oksijen, çözülmüş ozon, gaz ozon, pH, sıcaklık, sıvı sirkülasyon hızı ve gaz debisini ölçmek için çeşitli ölçüm sistemleri bulunmaktadır. Sistemdeki sıvı sirkülasyon hızı ve hava debisi analog inline tipi iki farklı su ve hava debi metresiyle ölçülmüş ve elle kumanda edilen vanalarla istenilen değerlere ayarlanmıştır. Çözülmüş oksijen, çözülmüş ozon, gaz ozon, pH ve sıcaklık değerleri ise bir PLC pano aracılığı ile bilgisayara kaydedilmiştir.

JLR iç içe geçmiş iki adet silindirik borudan oluşmaktadır. İçteki 4 cm çaplı daha küçük olana emme borusu adı verilir. Bir sıvı sirkülasyon pompası tarafından basılan sıvı ve ayrı bir hattan gelen ozon gazı bir jet püskürtme başlığı içerisinde geçerek emme borusunun içine püskürtülür. Çeşitli biçimlerde tasarlanmış jet püskürtme başlıkları olmakla birlikte, denemelerimizde iç içe geçmiş iki borudan oluşan basit bir püskürtme başlığı kullanılmıştır. Kullanılacak bu püskürtme başlığının şematik bir görünümü ise Şekil 3.4’de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Püskürtme başlığının şematik görünümü (Vogenpohl 1995)

Kullanılan püskürtme başlığının ortasındaki 3,7 mm iç çaplı paslanmaz çelik boru içerisinden üretilen ozon gazı, dıştaki borunun içinden ise sirküle ettirilen su pompalanmaktadır. Ortadaki gazın verildiği çelik boru dıştaki boruya ortalanmıştır. Denemelerde ozon gazının verileceği boru çapı sabit tutulmuştur. Ancak dıştaki sıvının giriş yaptığı kısım üç farklı çapta imal edilmişlerdir. Kullanılan püskürtme başlığı çapları 8,8, 10 ve 15 mm dir. Tüm bu püskürtme başlıklarının boyları 7,5 cm olarak yapılmışlardır.

Emme borusunu geçerek ilerleyen iki fazlı akıntı reaktörün tam altındaki çarpma levhasına çarparak yanlardan yukarı yönelir ve yukarı çıkar. Emme borusu hizasına gelen ve hava kabarcıkları barındıran sıvının bir kısmı basınç farkından dolayı tekrar emme borusunun içine çekilir ve çevrime devam eder. Reaktörün en üstündeki daha geniş bölme ise gaz alma tankı olarak isimlendirilir ve sirkülasyon pompasının ürettiği aşırı ısının giderilebilmesi için bir adet çelik soğutucu ile donatılmıştır.

Sentetik olarak hazırlanan fenol içeren atıksular bir peristaltik pompa aracılığı ile istenilen debide reaktöre gönderilmiş ve sıvı sirkülasyon pompası sayesinde jet loop reaktörün içine dağıtılmıştır. Bu arada ozon üreticiden elde edilen ozon gazı teflon malzemedeki yapılan bir boru hattı içerisinden reaktörün emme borusunun tam ortasından, sirküle ettirilen sıvı ile birlikte reaktörün içerisine püskürtülmüştür. Bu ilk püskürtme anında en yüksek karışım derecesi elde edilmektedir. Daha sonraki karışımlar ikincil karışımlar olarak adlandırılır. Dolayısıyla gaz-sız karışımının püskürtüldüğü jet meme başlığının yapısı önem taşımaktadır.

Kullanılacak olan reaktörde iki adet sirkülasyon hattı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi ana sirkülasyon hattı diğeri ise ozon ölçüm probunun bağlı olduğu hattır. Çözünmüş ozon konsantrasyonunun ölçülebilmesi için ozon ölçüm bölmesi içinden belli bir debide suyun geçirilmesi gerekmektedir. Denemelerde gerek bu bölmeden gerekse de ana sirkülasyon hattındaki debiyi sabit tutabilmek için hem ana hattın üzerine hem de çözünmüş ozon ölçüm hattının üzerine birer debi ölçer ve vanalar yerleştirilmiştir. Reaktördeki su hacmi 18 L'de sabit tutulmuştur. Bu işlem için reaktörün yan tarafından

alınan bir çıkışa monte edilen şeffaf bir su seviye göstergesi kullanılmıştır. Tüm boru hatlarının tamamen su ile dolması sağlanmıştır.

Reaktördeki sıcaklığın sabit tutulması için reaktörün üst gaz alma bölümüne içine paslanmaz çelikten imal edilen bir adet serpantin (ısı değiştirici) yerleştirilmiştir. Reaktördeki sirkülasyon esnasında sürtünmeden dolayı reaktör içerisindeki suyun sıcaklığı yükselmektedir. Sabit sıcaklıkta deneylerin yapılması için serpantin içerisinden musluk suyu geçirilmektedir. Reaktördeki sıcaklık ölçülmekte ve musluk suyuna bağlı olan oransal bir vana aracılığıyla sistemin sıcaklığı otomatik olarak sabit tutulmaktadır.

Ozonlama işleminde reaktördeki pH değerinin sabit tutulabilmesi amacıyla da on – off kontrol şeklinde çalıştırılan iki adet peristaltik pompadan oluşan bir adet pH kontrol sistemi bulunmaktadır. Bu sistem ile biri asit biri baz gönderen iki adet peristaltik pompayı açıp kapatılarak istenilen pH aralığında pH'ı tutmaktadır.

Üretilen ozon gazı konsantrasyonu ile reaktördeki pH, sıcaklık, çözülmüş oksijen ve çözülmüş ozon konsantrasyonu değerlerinin kayıt ve kontrolünün yapılabilmesi için bir adet PLC esaslı kontrol panosundan yararlanılmaktadır. Bu pano otomasyon ve kayıt amacıyla kullanılmaktadır. Bu pano sistemden topladığı tüm verileri RS 485 arabirimi ile bir bilgisayara iletmekte ve yine bilgisayardan gönderilen komutları sisteme geri göndermektedir. Ayrıca bu sistem bilgisayar olmadan da tüm işlemleri üzerindeki dokunmatik ekran sayesinde yerine getirebilmektedir.

Kullanılan otomasyon yazılımı ile sistemdeki istenilen herhangi iki değişkenin zamana bağlı olarak değişimi grafiksel olarak ve sayısal olarak takip edilebilir ve istenilen tüm değerlere istenilen sıklıkta kayıt altına alınabilir. Bu sayede sistemdeki değişimler kolaylıkla takip edilebilmektedir. Yine eğer kontrol yapılması isteniyorsa istenilen kontrol işlemi içinde menüler bulunmaktadır. Sisteme kuru hava veya saf oksijen gönderilmesi durumlarına göre de kontrol işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bahsedilen

tüm sistem 10 ve 20 kw'lık iki adet kesintisiz güç kaynağına bağlanmış olup, düzenli olarak enerji akışına sahiptir.

### **3.2. Ozon Gazının Üretilmesi ve Sisteme Verilmesi**

Ozon gazının üretilmesi için saf oksijen veya kuru havadan yararlanılmaktadır. Saf oksijen veya bir kompresörden (Dalgakıran DKC-150) gelen hava, hava kurutucusundan geçirilerek mümkün olduğunca nemden arındırılmaktadır. Kurutucudan önce bir adet ön nem ve toz tutucu ve kurutucudan sonra da bir adet basınç regülatörü monte edilmiş ve ozon jeneratörüne (Anseros marka COM AD-08) en fazla 1,2 bar basınçta gazın girişi sağlanmıştır. Kurutucudan çıkan kuru hava veya saf oksijen jeneratörünün arka tarafındaki girişten jeneratöre verilmekte ve verilen gaz miktarı ozon jeneratörünün ön yüzüne monte edilmiş bir debi ölçer ile ayarlanmaktadır.

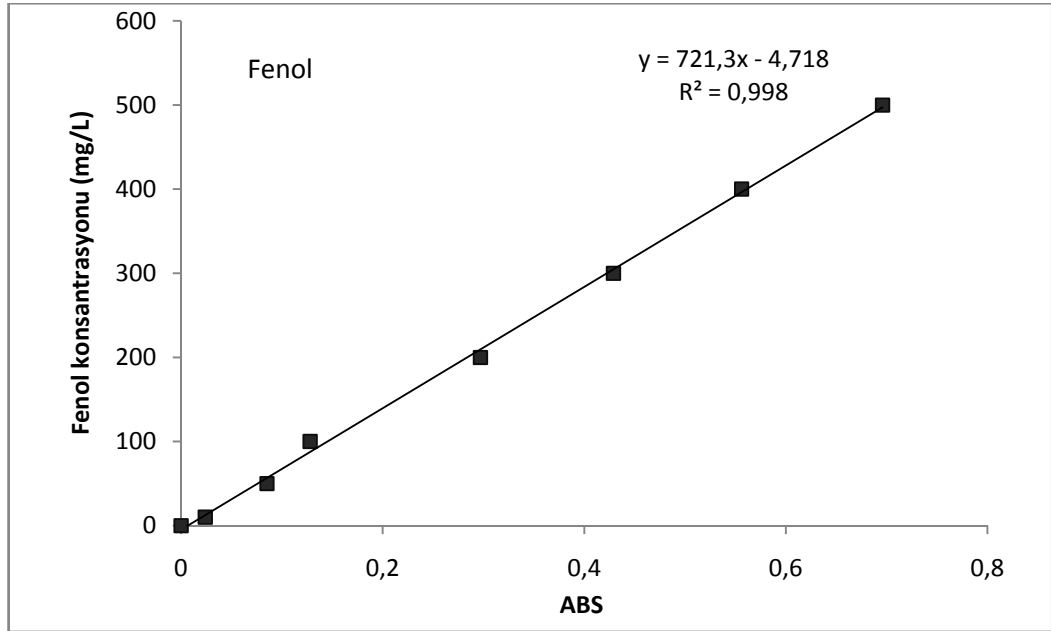
Ozon jeneratörü saatte en fazla 300 L gazı işleyebilecek şekilde tasarlanmış olup, saf oksijen gazı geçirilmesi durumunda saatte en fazla 40 g O<sub>3</sub> gazı üretme kapasitesine sahiptir. Üretilen gaz içerisindeki ozon gazı konsantrasyonu ise en fazla 200 g/m<sup>3</sup> olabilmektedir. Yapılan deneylerde 250 L/saat saf oksijen verilmesi durumunda 80 g/m<sup>3</sup>, kuru hava ile 25 g/m<sup>3</sup> ozon gazı üretilebilmiştir.

### **3.3. Kabarcıklı Kolon Reaktörde Deneylerinin Yapılışı**

Yapılan çalışmada fenol giderimini kıyaslamak amacıyla deneyler hem jet loop reaktörde hem de kabarcıklı kolon reaktörde yapılmıştır. Bu amaçla reaktörün altına bir adet difüzör yerleştirilmiş ve emme tüpü çıkartılarak reaktör kabarcıklı kolon reaktör olarak kullanılmıştır. Üretilen ozon gazının reaktörün altından verilebilmesi için quartz malzemedan yapılmış bir difüzör kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan quartz difüzör tabandan tam 10 cm yukarıda reaktörün tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Difüzörün toplam yüzey alanı 17,3 cm<sup>2</sup>'dir.

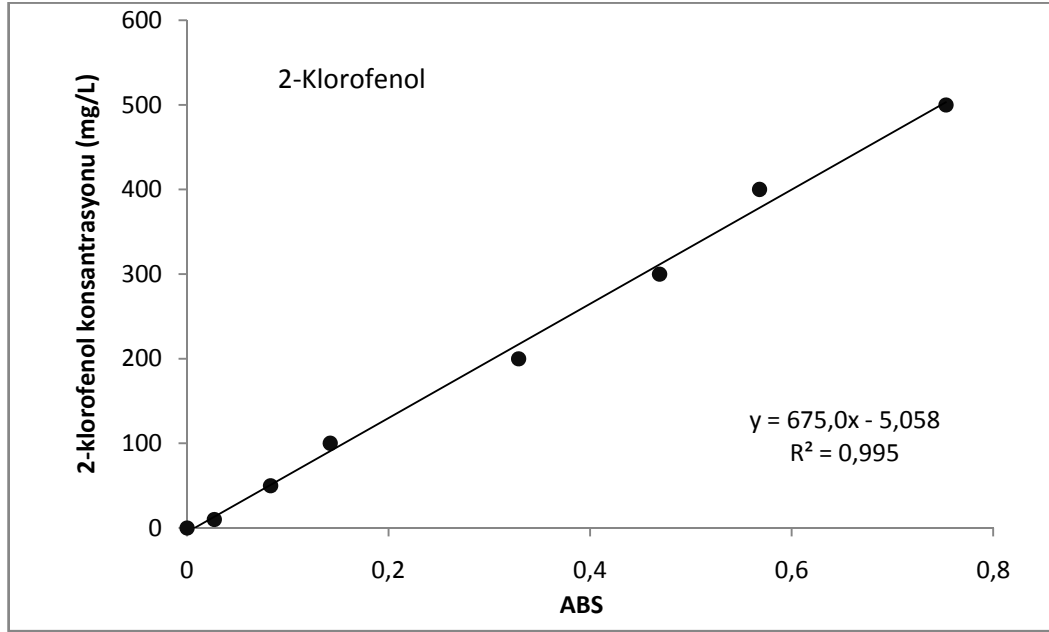
### 3.4. Fenol ve 2-Klorofenolün Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Fenol ve 2-klorofenolün konsantrasyonlarının belirlenmesi için spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla fenol ve 2-klorofenolün 4-aminoantipirin yöntemi ile spektrofotometrik olarak kalibrasyon eğrileri çıkartılmıştır. Bu iki bileşiğin kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5 ve 3.6'da verilmiştir. Bu amaçla 1 g fenolün 1 L saf suda çözülmesiyle hazırlanan stok fenol çözeltisinden 100 mL'de 0,1- 0,2- 0,3- 0,4 ve 0,5 mg fenol içerecek şekilde standartlar hazırlanmıştır.



Şekil 3.5. Fenol için kalibrasyon eğrisi





Şekil 3.6. 2-Klorofenol için kalibrasyon eğrisi

Balon jöjelerden her birine 2,5 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  ve pH  $7,9 \pm 0,1$  olacak şekilde pH'ı 6,8 olan standart fosfat tamponu eklenmiştir. 1 mL 20 g/L 4-aminoantiprin konulup iyice karıştırıldıktan sonra 1 mL 80 g/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  eklenmiş ve yine iyice karıştırılmıştır. 15 dakika renk oluşumunun tamamlanması beklendikten sonra 510 nm'de (1 cm ışık yolu olan küvette) Spekol 1100 (Carl Zeiss Technology) marka spektrofotometrede hazırlanan fenol konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerleri okunmuştur. Bu yöntem her iki fenol türü için aynı şekildedir. Ancak iki bileşiğin bir arada olması durumunda toplam fenol okunmaktadır.

### 3.5. Çözünmüş Ozon Gazı Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Çözünmüş ozon ölçümleri AuAu-600-OO-2-1-PG model numaralı potantistatik çözünmüş ozon probu kullanılarak ozonmetre aracılığı ile belli aralıklarda bilgisayara aktararak yapılmıştır. Kullanılan ozon probunun sudaki pas, organik madde ve kireç gibi unsurlardan dolayı kirlenmesi ve okuma hatalarına yol açtığı ön denemelerde belirlendiğinden, tüm denemeler deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Ancak buna rağmen kullanılan su içerisindeki safsızlıkların okuma hatalarına yol açıp açmadığının

belirlenmesi için iyodimetrik yöntem kullanılarak da çözünmüş ozon ölçümleri yapılmış ve probun ölçtüğü değerler ile kıyaslanmıştır. Kullanılan iyodimetrik ozon ölçüm yöntemi ise aşağıda verilmiştir.



veya



Ozon gazının stabilitesi her sıcaklık artışında (donma noktasının üstünde) ve 3'ten yüksek pH artışında düşer. Ozon stabil olmadığından saklanamaz. Düşük sıcaklık ve pH'da olmalıdır.

İyodometrik metot çoğu uçucu organikler olan birkaç girişim yapan maddeye bağlı olarak iyi tahmin yapabilen nicel bir yöntemdir. Ozon, bir potasyum iyodür çözeltisinde  $I_2$  serbest bırakır. Doğru sonuçlar için ozon adsorpsiyonu sırasında çözelti alkali olur. Pratikte KI çözeltisi, proses esnasında hızlıca alkali hale gelir ve bu yüzden tamponlama gerektirmez. Sonra derhal asitlendirilir. Serbest  $I_2$  standart 0,005 M sodyum tiyosülfat ile nişasta indikatörü katılıp titre edilir.

### 3.5.1. Kullanılan reaktifler

Potasyum iyodür çözeltisi: %2'lik KI çözeltisi yerine yüksek ozon dozları nedeniyle %90 lık KI çözeltisi hazırlanmıştır.

Sülfürik asit: 1N  $H_2SO_4$

Standart sodyum tiyosülfat: 0,1M

Standart sodyum tiyosülfat titrantı: 0,005 M lık  $Na_2S_2O_3$ .

Nişasta indikatörü

Kör test için Standart iyot: 0,1 M

Standart iyot titrantı: 0,005 M

Tüm reaktifler Standart metotlarda tarif edildiği şekilde hazırlanmıştır.

### 3.5.2. Yöntem

Jet loop reaktör zaten bir gaz yıkama şişesi gibi çalıştığı için ozonlanmış su numunesinden 50 ml alınır ve 10 ml %90 KI çözeltisinden katılır. Ozon adsorplayıcı ile çalkalandıktan sonra 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ten 2,5 ml ilave edilerek pH değeri 2'nin altına düşürülür. 0,005 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titrantı ile serbest iodyin sarı rengi çıkana kadar titre edilir. 0,5 ml nişasta indikatörü eklenir ve oluşan mavi rengin kaybolması için titrasyona devam edilir.

**Kör test:** 50 ml KI çözeltisi içine 2,5 ml 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,5 ml nişasta indikatörü ilave edilir.

1. Mavi renk görünüyorsa mavi renk kaybolana kadar 0,005 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titrantı ile titre edilip sonucu kaydedilir.

2. Hiç mavi renk yoksa 0,005 M iyot çözeltisi ile mavi renk oluşana kadar titre edilir. Sonra mavi renk kaybolana kadar 0,005 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titrantı ile geri titre edilip sonucun farkı alınır.

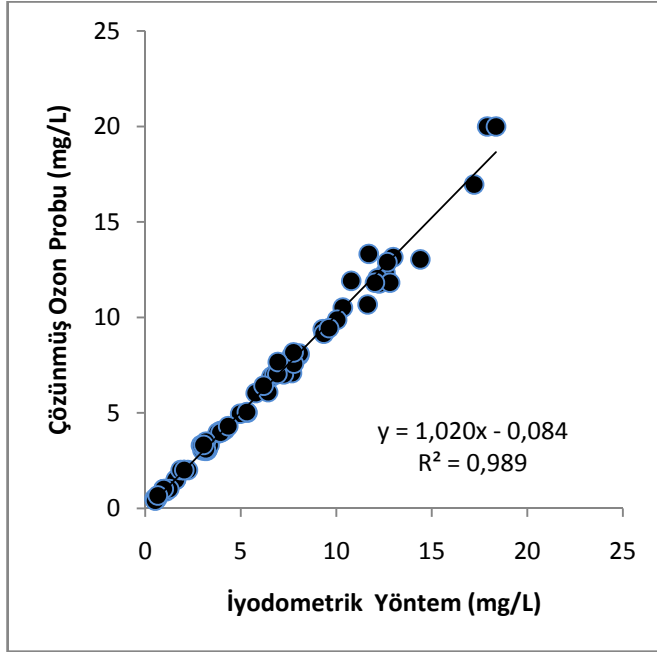
Ozon konsantrasyonu hesaplanmadan önce yukarıda elde edilen sonuç örneğin titrasyonundan çıkarılır veya eklenir. Ozon konsantrasyonu aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$mgO_3 / L = \frac{(A \mp B) \cdot M \cdot 24000}{\text{örnek (ml)}} \quad (3.5)$$

A= ml örneğin titrantı

B= ml körün titrantı (+ veya-)

M=  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  molarite



**Şekil 3.7.** İyodimetrik yöntem ile çözünmüş ozon metrenin okuduğu değerlerin karşılaştırılması

Verilen analiz yöntemi 8 mg/L ozona kadar doğru sonuçlar vermektedir ancak daha yüksek konsantrasyonlarda adsorplayıcı yetersiz kaldığı için yanlış okumalara sebep olmuştur. Bu nedenle alınan numuneler uygun oranlarda seyreltilmişlerdir.

Tüm denemeler süresince zaman zaman bu denetimler yapılarak probdan kaynaklanan bir sorun olup olmadığı denetlenmiştir. Eğer ölçüm sonuçlarında hata miktarı artarsa üretici firmanın önerileri doğrultusunda çözünmüş ozon probu temizlenmiş ve kalibre edilerek tekrar kullanılmaya başlanmıştır.

### 3.6. KOİ ve TOK Konsantrasyonunun Belirlenmesi

KOİ analizi standart metotlarda belirtilen usullere uygun olarak yapılmaktadır. KOİ ölçümü için, 850 mg Potasyum Hidrojen Ftalat 0,5 L saf suda çözülerek elde edilen 2000 mg/L KOİ stok çözeltisinden standartlar hazırlanmıştır. Daha sonra bu standartlardan 1,5 mL alınarak üzerine litresinde 10,216 g  $K_2Cr_2O_7$ , 167 mL  $H_2SO_4$  ve 33 g  $HgSO_4$  bulunan parçalama çözeltisinden 1 mL ve son olarak litresinde 10,129 g  $AgSO_4$  bulunan  $H_2SO_4$  asit çözeltisinden 1,5 mL eklenerek  $148 \pm 2^\circ C$ ' de 2 saat boyunca bir termoreaktörde (WTW marka CR3000 model) ısıtılmıştır. Reaktörden alınan örnekler oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulularak 600 nm'de SPEKOL 1100 (Carl Zeiss Technology) marka spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

TOK konsantrasyonlarının belirlenmesi için Çevre Mühendisliği Bölümündeki TOC-TN (Tekmar-Dohrmann) cihazından yararlanılmıştır.

### 3.7. BOİ Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

BOİ konsantrasyonlarının belirlenmesi için Çevre Mühendisliği Bölümündeki Applitek COMBO atıksu respirometresinden yararlanılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Kabarcıklı Kolon Reaktörde Kesikli Yapılan Denemeler ile Fenol Giderimi

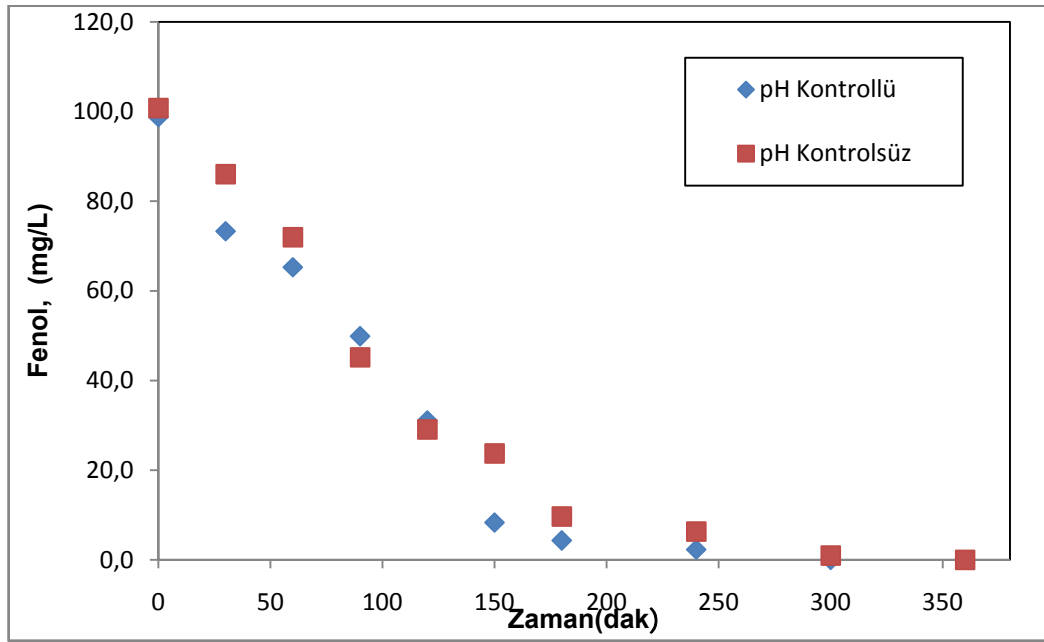
#### 4.1.1. pH'nın etkisi

Kabarcıklı kolon reaktörde fenol giderimine yönelik denemelerde öncelikle farklı pH değerlerinde ve sabit ozon gazı konsantrasyonunda deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde öncelikli olarak reaktörün içi deiyonize su ile iyice yıkanmış ve daha sonra 18 L su ile doldurulmuştur. Reaktör için pH değeri iki adet peristaltik pompa ile istenilen değere ayarlanmış ve yine bu iki pompa sayesinde sabit tutulmuştur. pH değerine göre kullanılan asit ve baz çözeltilerinin normaliteleri 0,2-1,0 N arasında değiştirilmiş ve reaktör hacminin değişmesi en az düzeyde tutulmuştur. İstenilen başlangıç fenol konsantrasyonu ise 10 g/L derişimindeki konsantre fenol çözeltisinden hesaplanan miktarın reaktöre ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Tüm denemeler süresince sıcaklık 20 °C'de sabit tutulmuştur.

pH denemeleri, pH kontrolsüz ve pH kontrollü olmak üzere iki bölümde gerçekleştirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Denemeler süresince önceden belirlenmiş zamanlarda reaktörün alt tarafından bulunan numune alma yerinden alınan numuneler, fenol, KOİ ve TOK açısından takip edilmiş ve elde edilen bulgular değerlendirilmiştir.

Fenolün ozonlama ile giderilmesinde reaktör içerisinde renk oluştuğu ve sonrasında ise bu rengin kaybolduğu görülmüştür. Ara ürünlerden kaynaklanan bu renk ozonlama prosesinin gidişatının dışarıdan gözle takip edilmesini sağlamıştır. Zamanla ozonlanan fenolün mukonik asit gibi ara ürünlerden dolayı sarı-kahve rengi aldığı ve sonrasında oluşan ara ürünlerinde parçalanmasıyla rengin başlangıçtaki duruma dönüştüğü görülmektedir. Bu renk takibi ile prosesin ilerleyişi de gözlenebilmiştir.

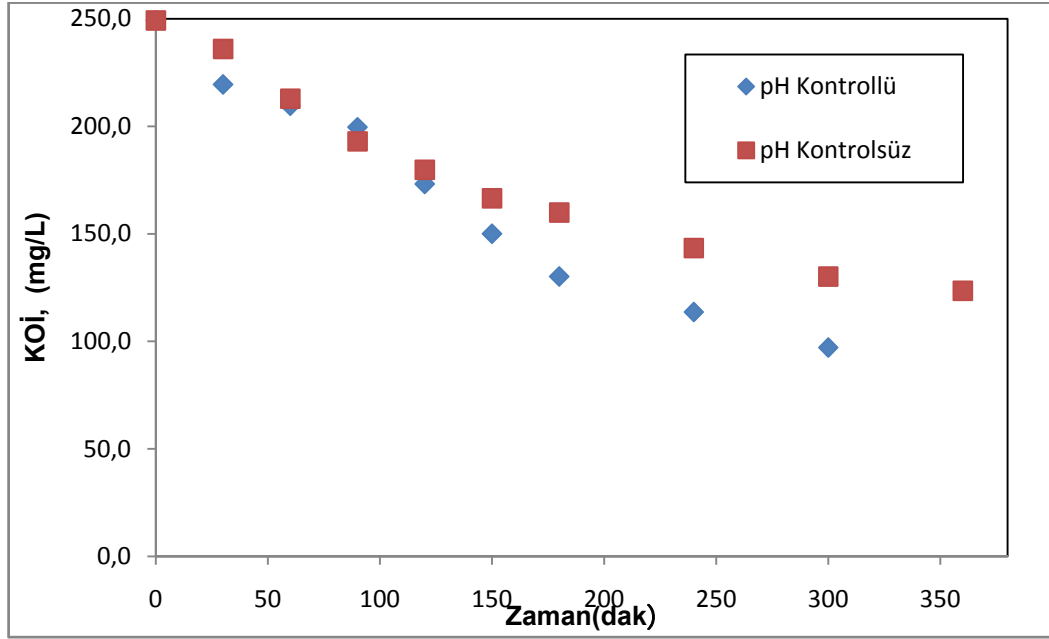
Fenolün ozonlanması deneylerinde öncelikle pH kontrolü yapılmasının etkisinin olup olmadığına bakılmıştır. Bu amaçla 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11'de kontrollü ve kontrolsüz deney gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir.



**Şekil 4.1.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda pH kontrolünün giderim üzerine olan etkisi

(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=4,4 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%10, Reaktör hacmi=18 L)

Şekil 4.1'den zamanla fenol gideriminin pH kontrollü ve kontrolsüz durum için hemen hemen aynı olmakla birlikte, pH'nın 11'de kontrol altında tutulduğu pH kontrollü çalışmada fenolün tamamının biraz daha erken parçalandığı söylenebilir. Benzer durumda Şekil 4.2'den KOİ giderimine bakıldığında ise yaklaşık 100 dakikadan sonra KOİ giderimi açısından pH'nın kontrol edilmesinin daha avantajlı hale geldiği görülmektedir.

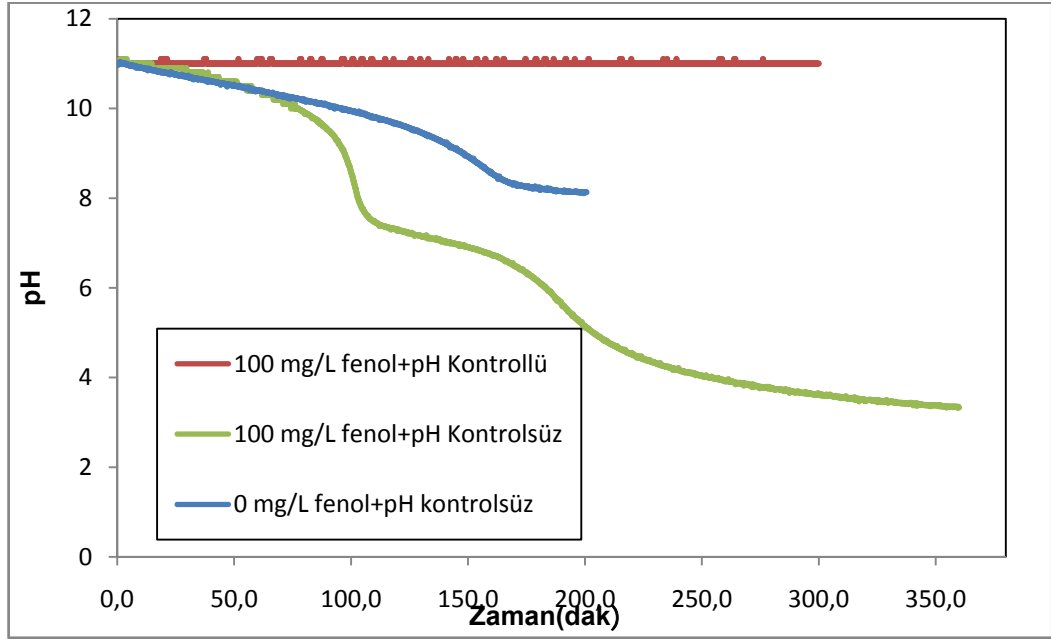


**Şekil 4.2.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişimi

(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=4.4 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%10, Reaktör hacmi=18 L)

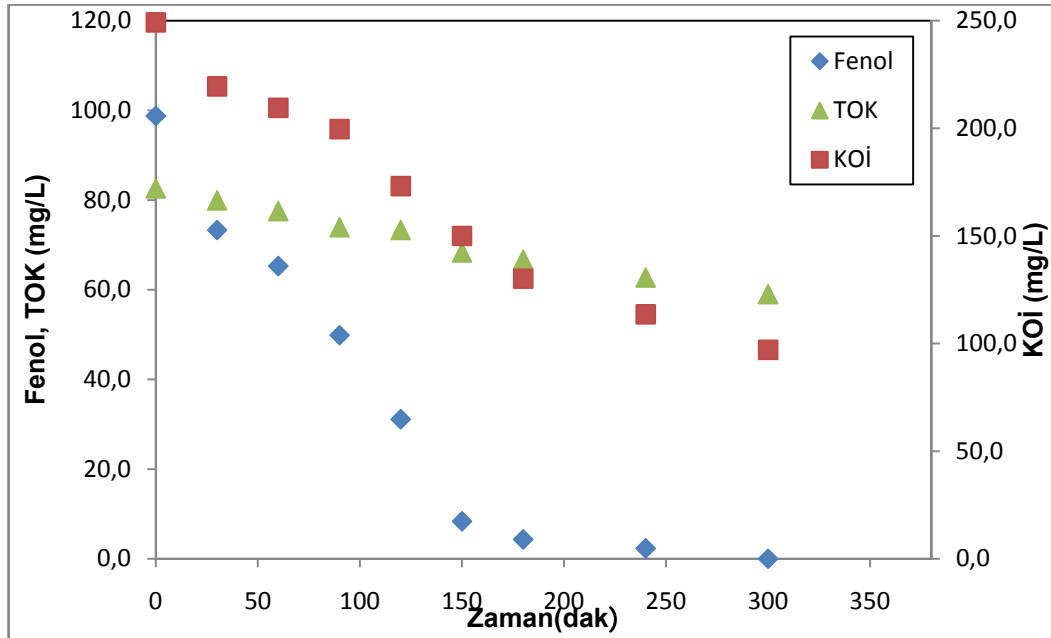
Şekil 4.3'te ise zamanla kabarcıklı kolon reaktörde ölçülen pH değerlerinin değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.3'te ortamda fenol olmasının veya olmamasının pH değerlerinin değişimine olan etkisi de gösterilmiştir. Aynı koşullarda yapılan ozonlamada pH kontrolü yapılmadığında ortam pH değeri fenol olduğu durumda daha fazla düşmektedir. Beklenen bu durum hidroksil radikallerinin ortamdaki fenol ve ara ürünlerin parçalanmasında kullanılması, ve daha fazla tüketilmesi ile açıklanmaktadır. pH=11'de 100 mg/L için pH kontrollü olarak gerçekleştirilen deneyde reaktör içerisindeki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin değişimi ise Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Reaktördeki fenol yaklaşık 180 dakika içerisinde hemen hemen biterken, ara ürünlerin varlığını gösteren KOİ değerleri bu dakikadan itibaren oldukça yavaş bir biçimde azalmaya başlamışlardır. Ortamdaki TOK değerleri ise başlangıçtan itibaren yaklaşık aynı eğilim ile azalmaktadır.





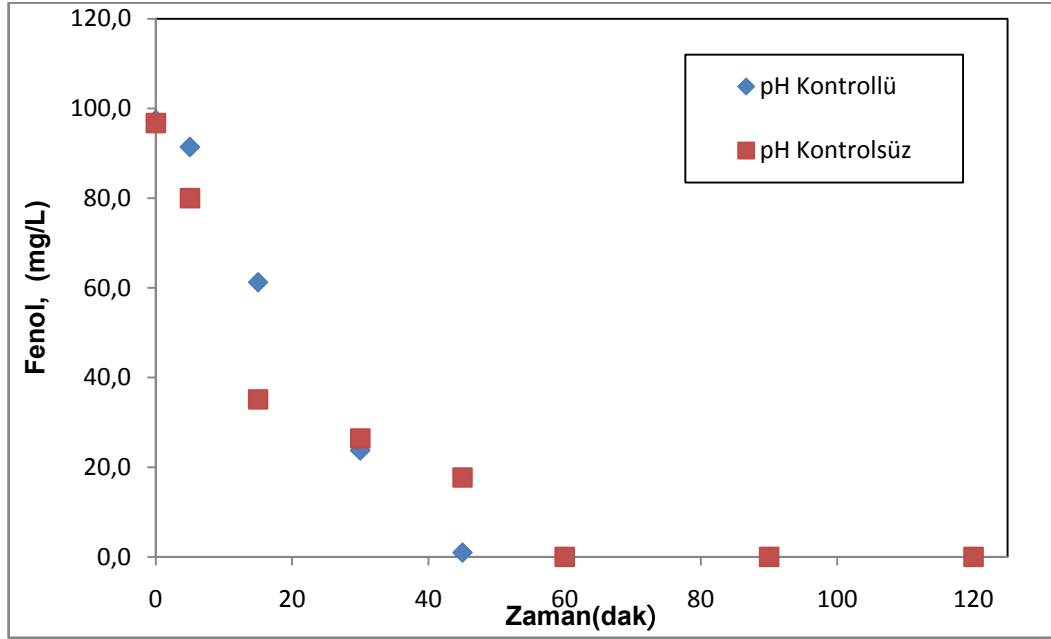
**Şekil 4.3.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu içeren kabarcıklı kolonda zamanla pH'nın değişimi

(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=4,4 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%10, Reaktör hacmi=18 L)



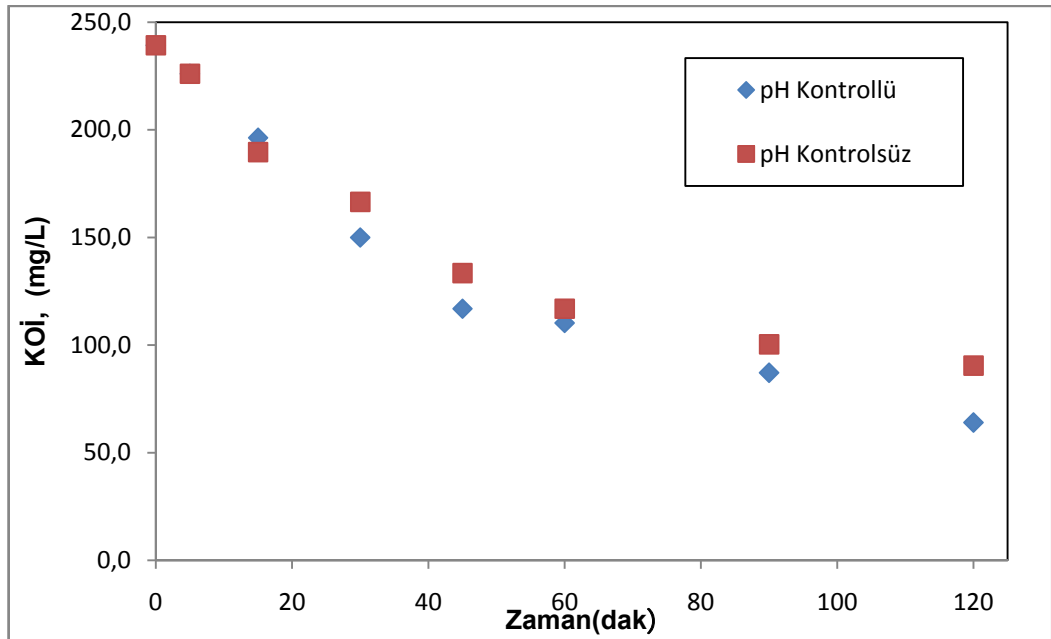
**Şekil 4.4.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda Fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=4,4 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%10, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.5.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda pH kontrolünün giderim üzerine olan etkisi

(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=21 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%60, Reaktör hacmi=18 L)

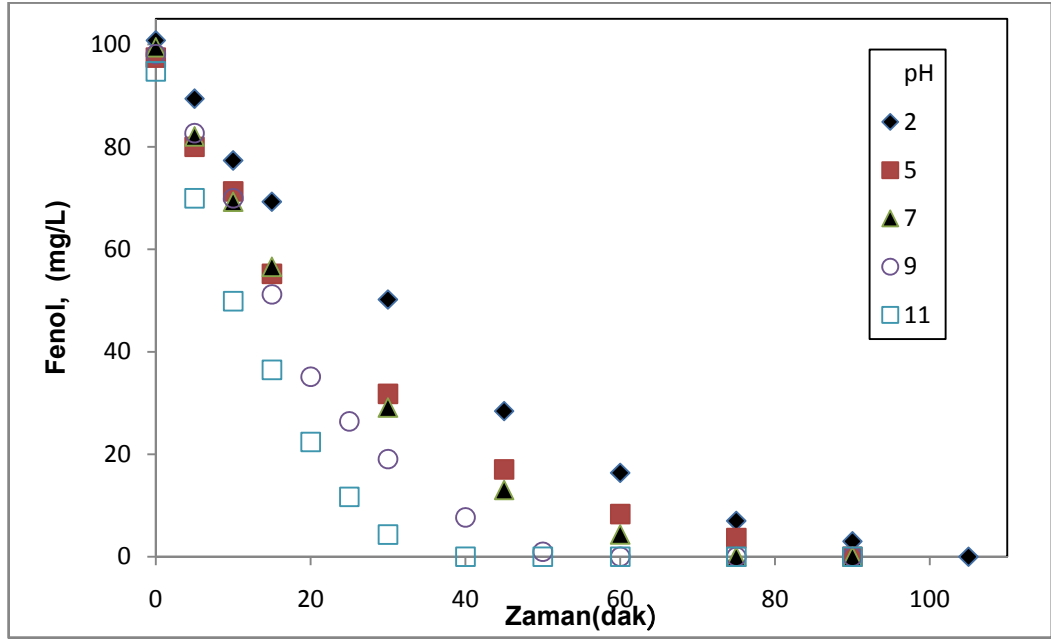


**Şekil 4.6.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda pH kontrolünün KOİ giderimi üzerine olan etkisi

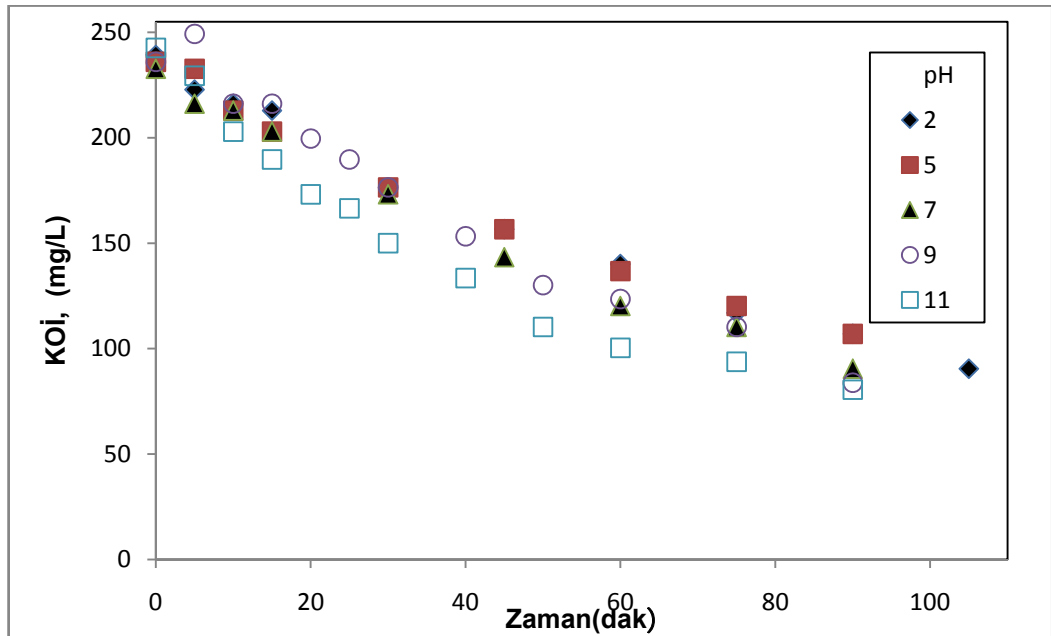
(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=21 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%60, Reaktör hacmi=18 L)

Şekil 4.1, 4.2, 4.5 ve 4.6 göz önüne alındığında pH kontrolü yapmanın, fenol giderimi üzerine etkisinin yok denecek kadar az olduğu, KOİ giderimine ise ozonlama prosesinin ilerleyen zamanlarında avantajlı olduğu görülmüştür. pH=11 gibi yüksek bir pH değerinde yapılan ozonlama işleminde pH kontrolü yapılmasa dahi fenol gideriminin çok fazla etkilenmemesi başlangıçta ortamda yeterince OH<sup>-</sup> bulunması ile açıklanmaktadır. Daha düşük pH değerlerinde yeterince hidroksil olmayışı, fenolün gideriminde gecikmelere neden olacağı ve prosesin modellenmesinde güçlüklerle yol açacağı düşüncesiyle bundan sonraki tüm denemeler sabit pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

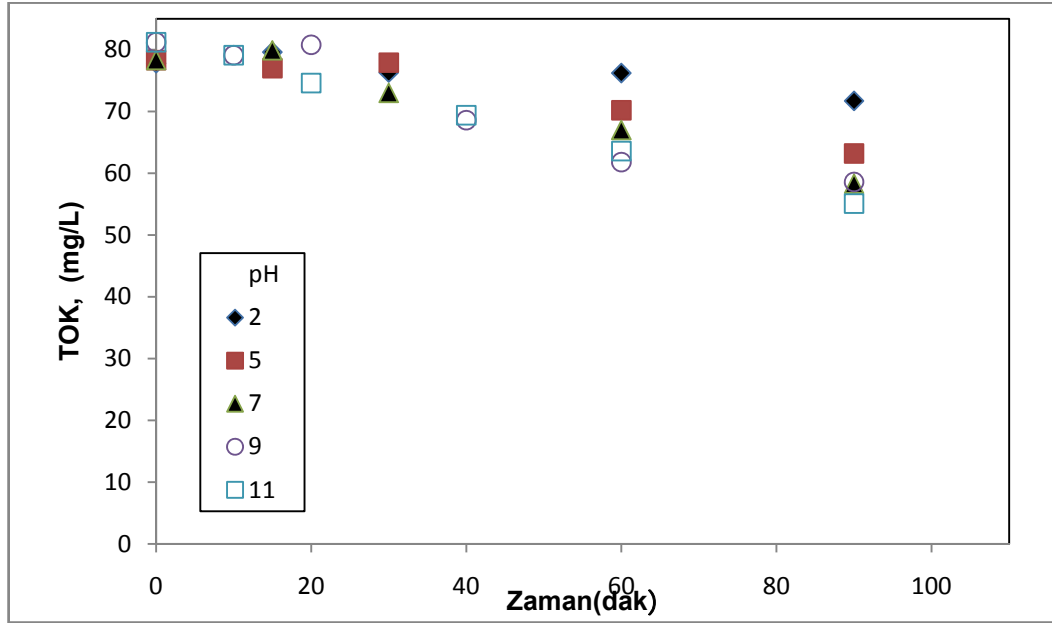
Şekil 4.7’de farklı sabit pH değerlerinde gerçekleştirilen fenol ozonlama deneylerine ait zamanla fenol konsantrasyonundaki değişimler gösterilmektedir. Ortalama 17,5 g/m<sup>3</sup>’lük ozon gazı besleme değerinde gerçekleştirilen deneylerde artan pH değeri ile fenol gideriminin daha hızlı gerçekleştiği açıkça görülmektedir. pH=2’de yaklaşık 100 dakikada tamamen biten fenol, pH=11 olduğunda yaklaşık 40 dakikada tamamen parçalanmıştır. Aynı koşullarda ölçülen KOİ değerlerinin zamanla değişimi ise Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Şekil 4.8’den KOİ değerlerinin fenol tamamen giderilse dahi ara ürünlerden dolayı yüksek seyretmiş ve 100 dakika sonunda ortalama %65 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. TOK açısından olaya bakıldığında ise Şekil 4.9 incelenmelidir. Şekil 4.9’dan zamanla TOK değerlerinin fenol ve KOİ değerlerine nazaran daha az azaldığı görülmektedir. Farklı pH değerlerinde 90 dakikalık bekleme süresi sonunda elde edilen TOK giderim verimlerinin grafiğe aktarılması durumunda Şekil 4.10 elde edilmiştir. Şekil 4.10’da artan pH değerlerinin beklenildiği gibi TOK gideriminin daha fazla artmasına neden olduğu açıkça görülmektedir.



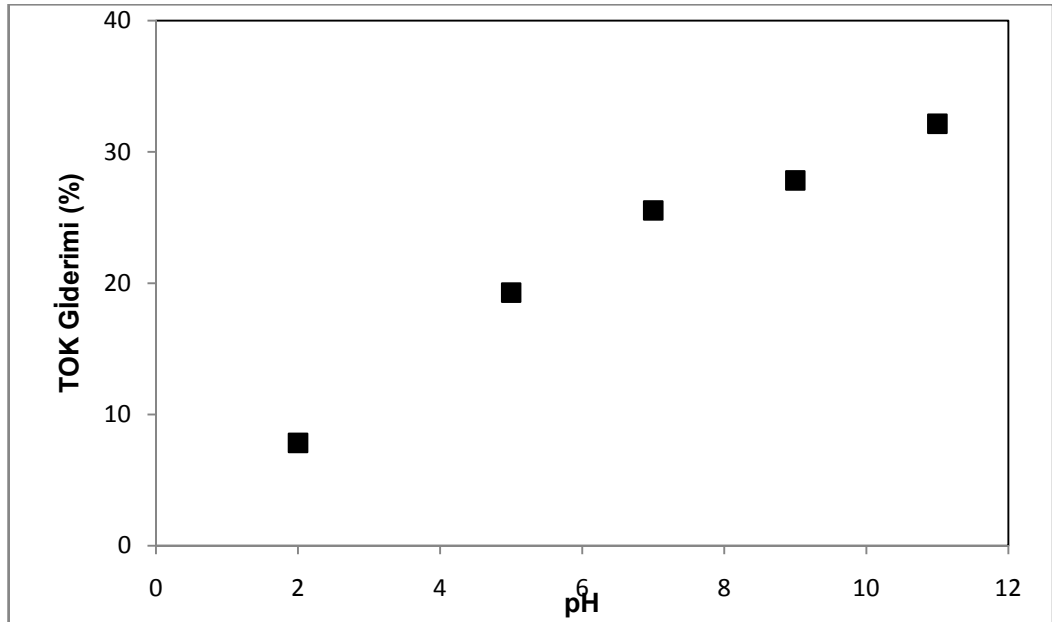
**Şekil 4.7.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişimi (T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.8.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişimi (T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



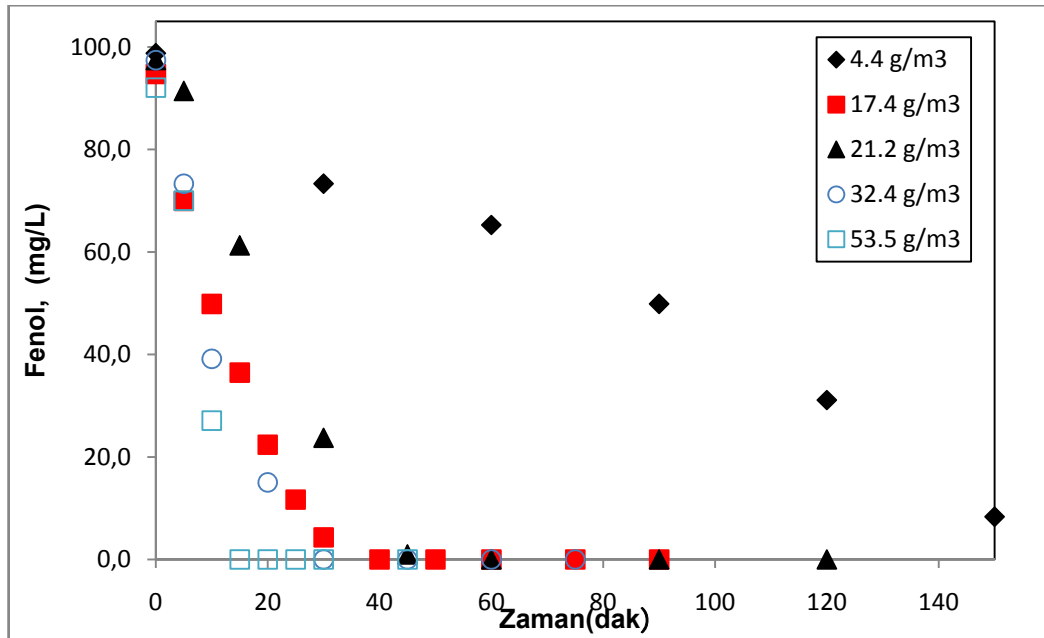
**Şekil 4.9.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişimi  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17.5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.10.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı pH değerlerinde kabarcıklı kolonda 90 dakikalık bekleme süresi sonunda elde edilen TOK giderim yüzdelerinin değişimi  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

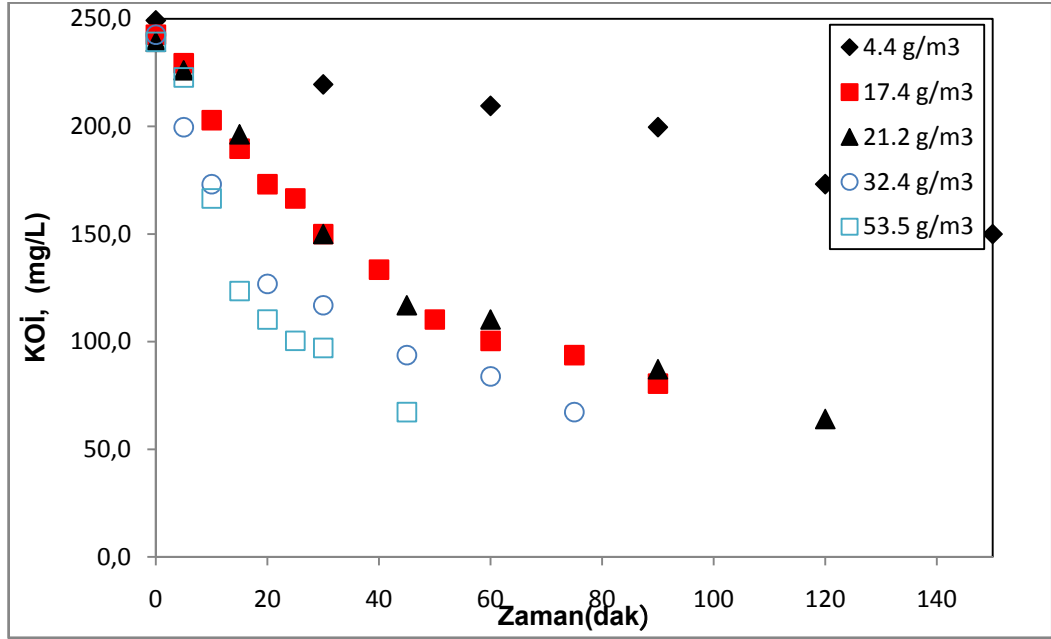
#### 4.1.2. Ozon gazı konsantrasyonunun etkisi

Fenol giderimi üzerine kabarcıklı kolon reaktöre gönderilen ozon gazı konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi için farklı ozonizatör kapasitelerinde pH=11'de çeşitli denemeler yapılmıştır. 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için yapılan bu deneylerde fenolün zamanla değişimi Şekil 4.11'de, KOİ değerlerinin değişimi Şekil 4.12'de ve TOK değerlerinin değişimi ise Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

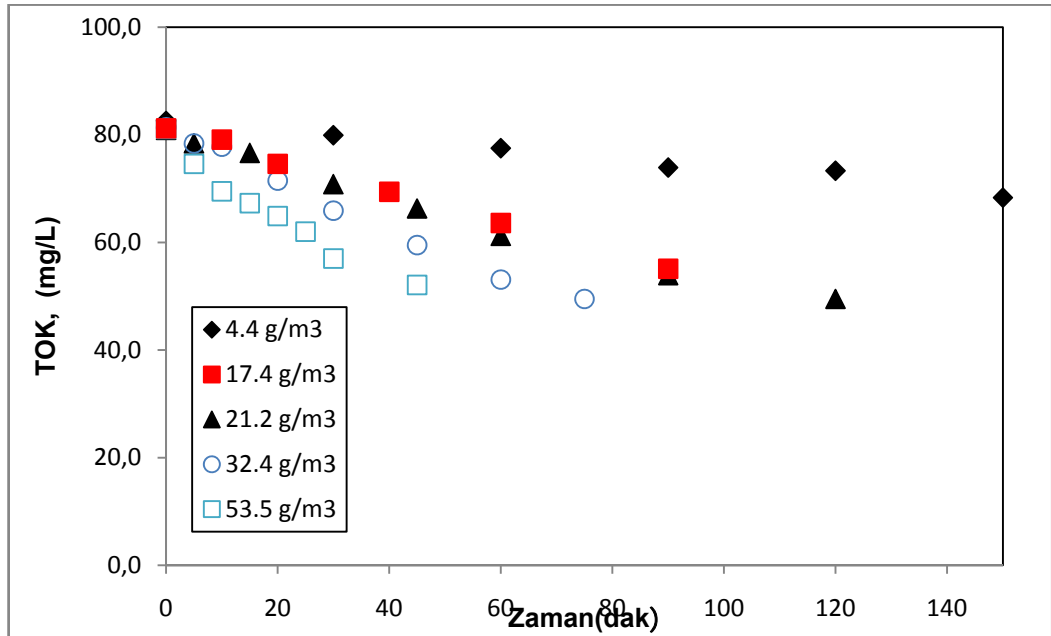


**Şekil 4.11.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında kabarcıklı kolonda zamanla fenol konsantrasyonlarının değişimi (pH=11, T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=4,4-17,4 ve 21.2 için kuru hava diğerleri için saf oksijen, Reaktör hacmi=18 L)

Artan ozon gazı besleme konsantrasyonları ile fenolün, ara ürünlerden kaynaklanan KOİ ve TOK değerlerinin azalması daha da hızlı olmaktadır. 4.4 g/m<sup>3</sup> ozon gaz besleme değerinde 100 mg/L fenolün ara ürünlere tamamen parçalanması 250 dakika sürerken, bu süre 53.5 g/m<sup>3</sup> ozon gazı değerinde 13 dakikaya kadar düşmektedir.



**Şekil 4.12.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında kabarcıklı kolonda zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi (pH=11, T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=4,4-17,4 ve 21.2 için kuru hava diğerleri için saf oksijen, Reaktör hacmi=18 L)

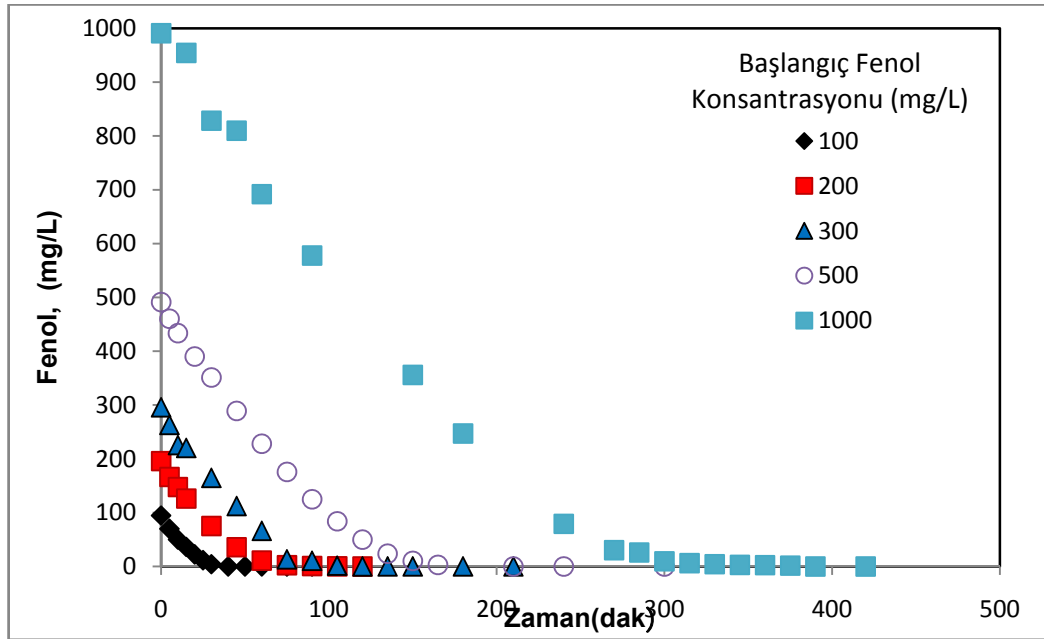


**Şekil 4.13.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında kabarcıklı kolonda zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi (pH=11, T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=4,4-17,4 ve 21.2 için kuru hava diğerleri için saf oksijen, Reaktör hacmi=18 L)

#### 4.1.3. Başlangıç fenol konsantrasyonunun etkisi

Farklı başlangıç fenol konsantrasyonları içeren çözeltilerin kabarcıklı kolon reaktörde giderilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümdeki denemelerde sıcaklık 20°C, ozon gazı besleme debisi 250 L/saat ve gaz tipi kuru hava olarak sabit tutulmuş, farklı pH değerlerinde farklı başlangıç fenol konsantrasyonlarının giderimi incelenmiştir. Şekil 4.14'den ortamdaki fenol miktarı arttıkça, fenolün tamamının parçalanması için geçmesi gereken sürenin de arttığı açıkça görülmektedir.

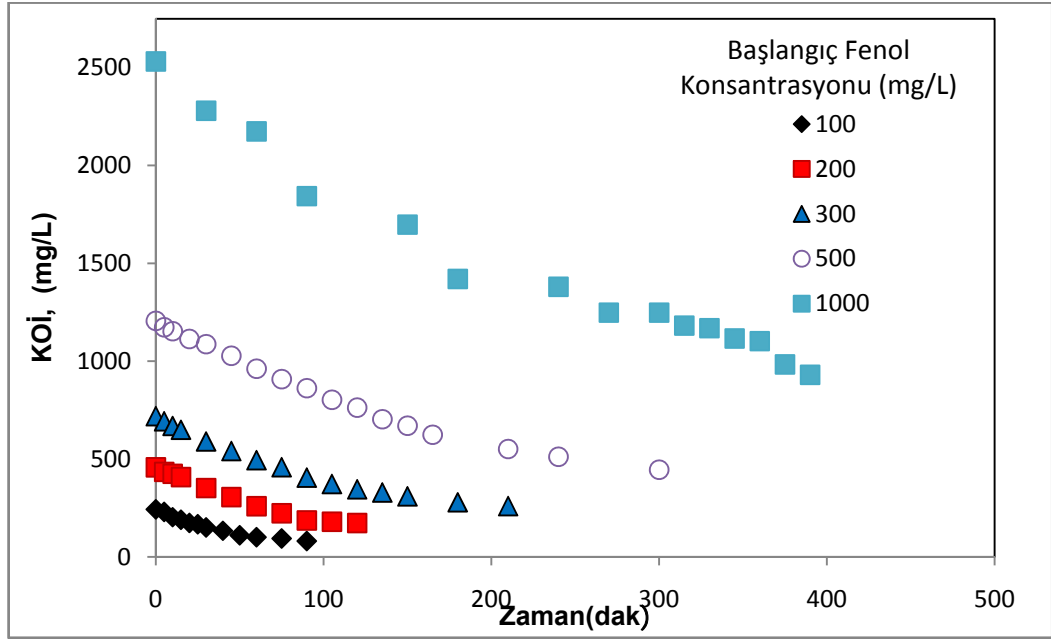
Artan pH değerlerinin de fenolün parçalanması için gereken sürenin kısalmasında önemli role sahip olduğu görülmüştür. pH=2'de KOİ ve TOK değerlerinin azalması daha yavaş gerçekleşmektedir.



**Şekil 4.14.** Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda zamanla fenol konsantrasyonlarının değişimi

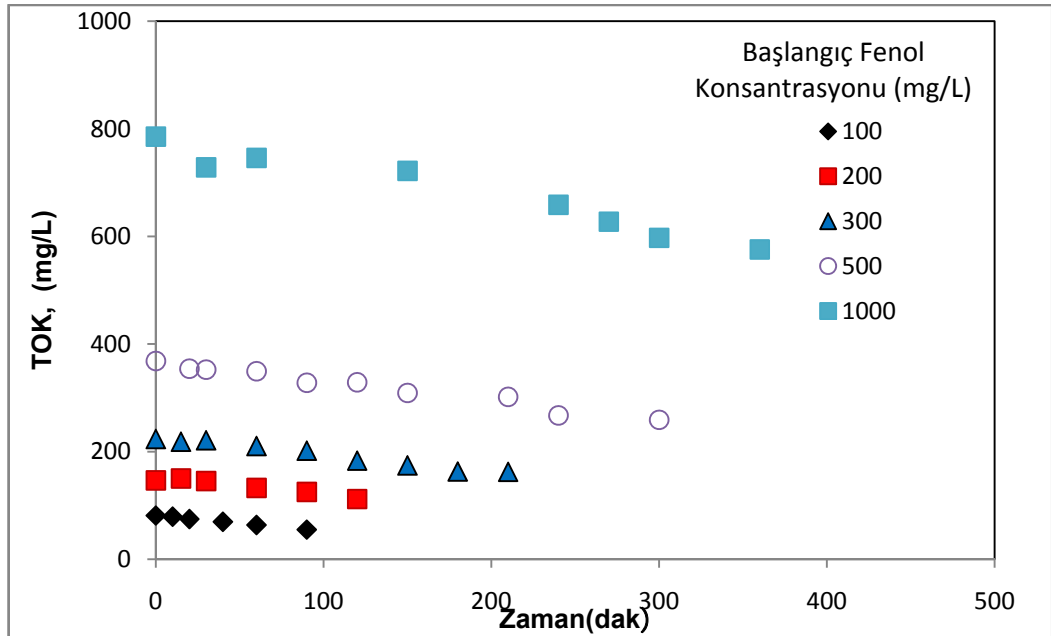
(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)





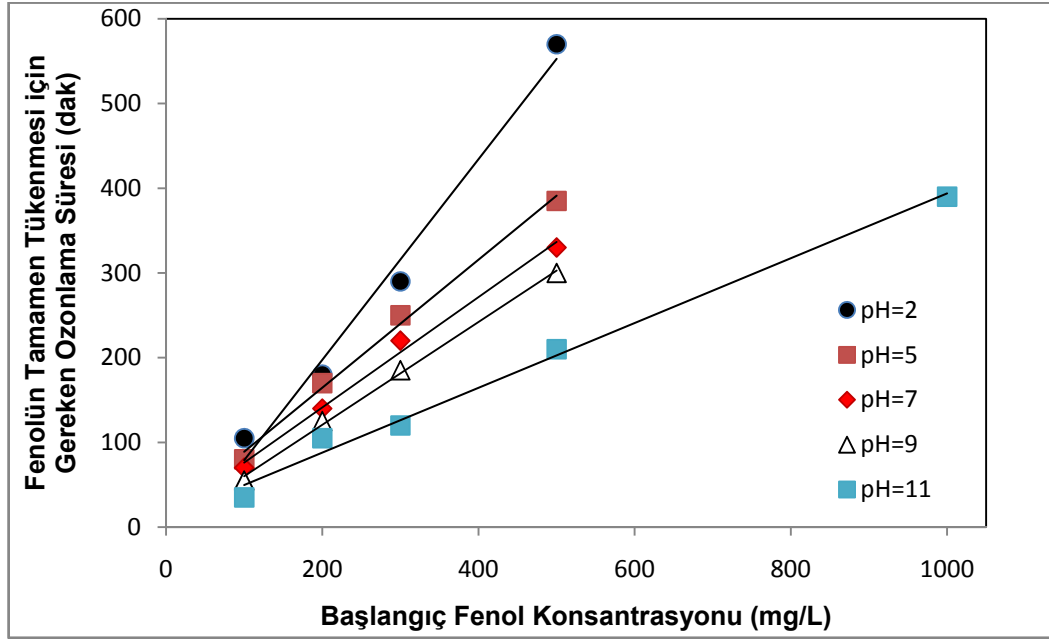
**Şekil 4.15.** Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi

(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)



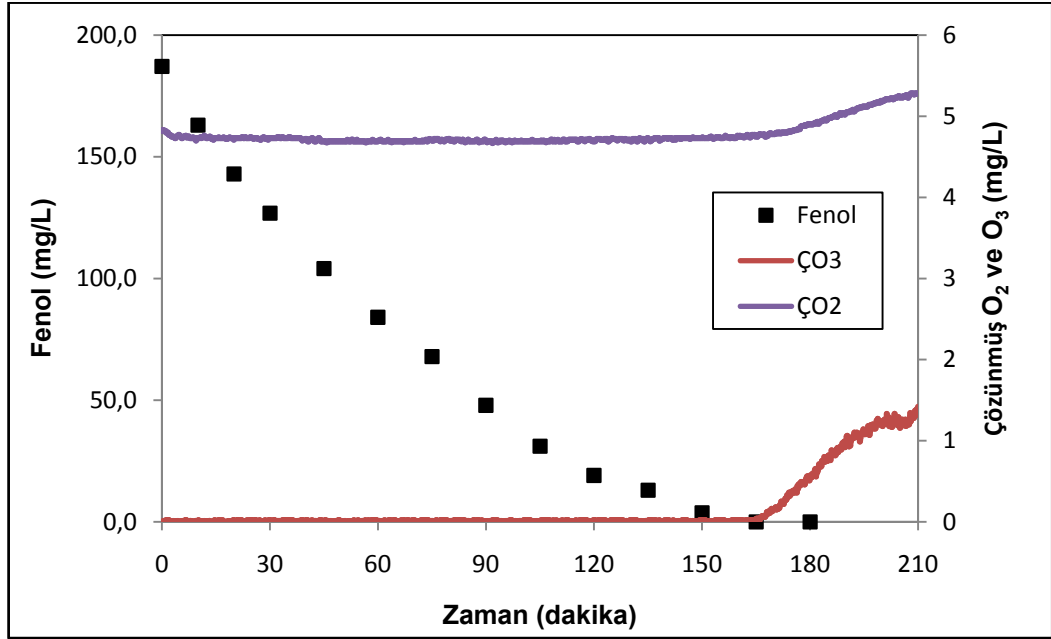
**Şekil 4.16.** Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için kabarcıklı kolonda zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi

(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

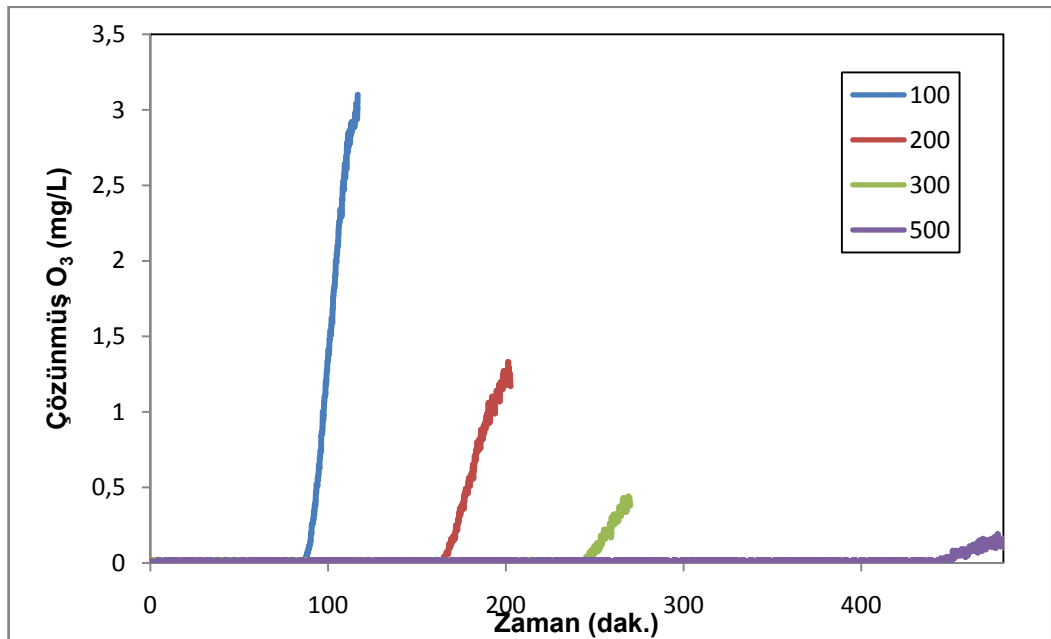


**Şekil 4.17.** Kabarcıklı kolonda farklı pH değerlerinde fenolün tamamen bitmesi için gereken yaklaşık ozonlama sürelerinin değişimi  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

Kabarcıklı kolon reaktörde yapılan denemelerde ortamdaki çözülmüş ozon değeri fenol tükeneinceye kadar hiç yükselmemiştir. Fenol tükendiği andan itibaren hem çözülmüş ozon, hemde çözülmüş oksijen değerlerinde artışlar kaydedilmiştir. Şekil 4.18'de fenolün bittiği zamanlarda çözülmüş ozon ve oksijenin yükselmeye başladığı açıkça görülmektedir. Benzer durumlar diğer başlangıç fenol konsantrasyonları için de belirlenmiş olup, Şekil 4.19'da verilmektedir. Şekil 4.19'da çözülmüş ozon değerlerinin artmaya başladığı zamanlar ortamdaki fenolün tükendiği anlara karşılık gelmektedir. Ancak pH=5, 7, 9 ve 11'de fenol tükense dahi ortamda çözülmüş ozon artışı kaydedilememiştir. Bu durum ortamdaki yüksek pH'dan dolayı hidroksil iyonlarının ozonla tepkimesinden kaynaklanmaktadır. Deneyler pH kontrollü olduğundan verilen ozon hidroksil ile daha önce belirtilen tepkimeler ile bozunmakta ve bu durum çözülmüş ozon değerlerinin yükselmemesine neden olmaktadır.



**Şekil 4.18.** Kabarcıklı kolonda fenolün tüketimi ile çözünmüş ozon ve oksijenin artışı (pH=2.26, T=20°C, Başlangıç Fenol Konsantrasyonu=200 mg/L, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)



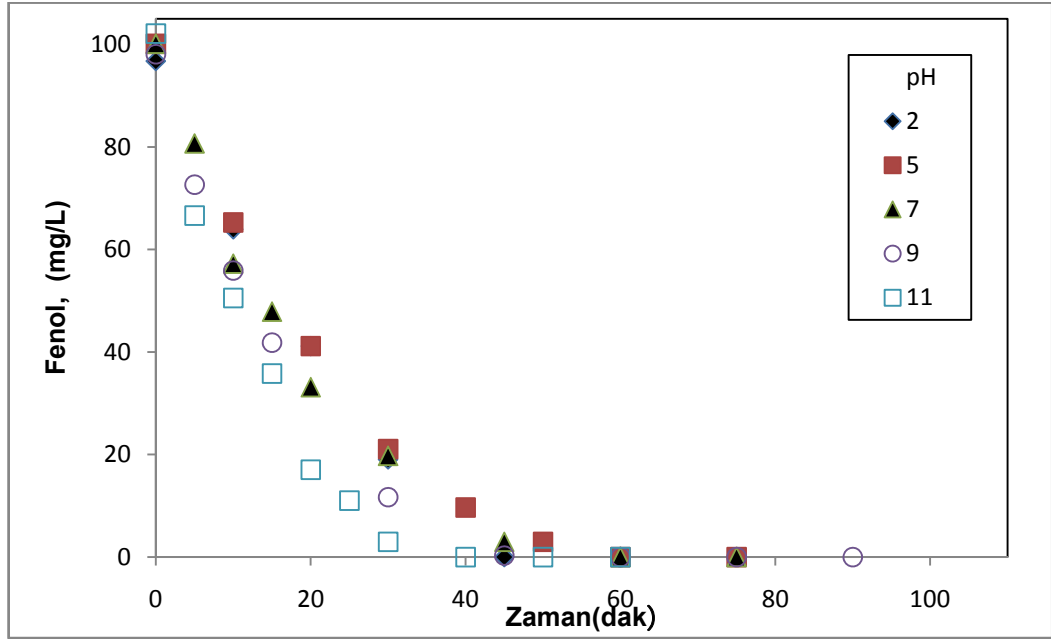
**Şekil 4.19.** Kabarcıklı kolonda farklı başlangıç fenol konsantrasyonları için çözünmüş ozon konsantrasyonlarının zamanla değişimi (pH=2.26, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17.5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

## **4.2. Jet Loop Reaktörde Kesikli Yapılan Denemelerle Fenol Giderimi**

### **4.2.1 Jet loop reaktörde pH'nın fenol giderimine etkisi ve kabarcıklı kolon reaktör denemeleri ile karşılaştırılması**

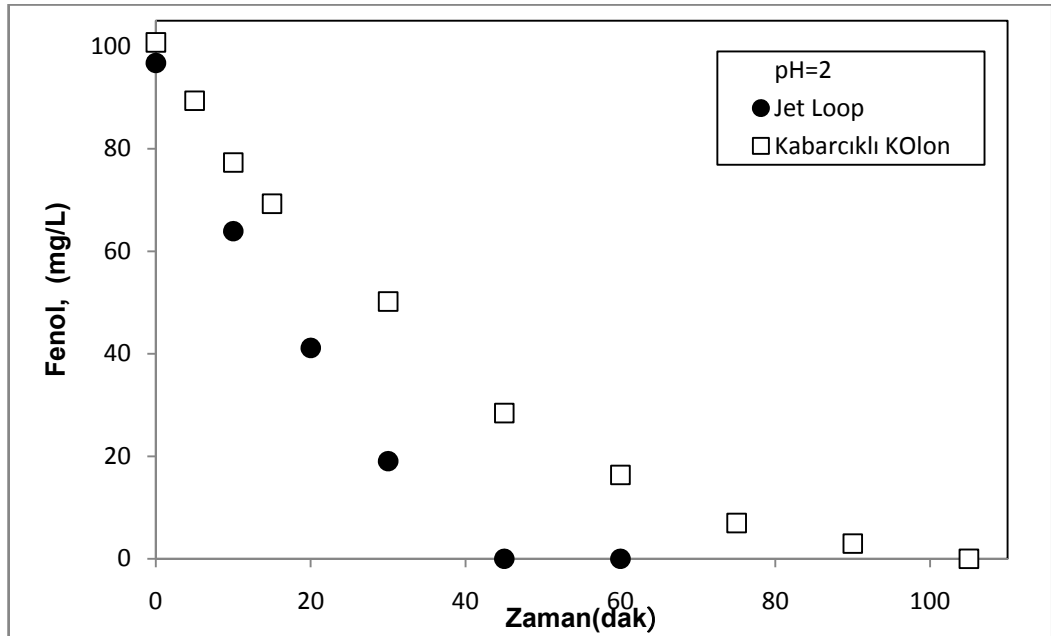
Jet loop reaktörde farklı pH değerlerinde 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için yapılan arıtım denemelerinde sıcaklık 20°C'de sabit tutulmuş, 15,5 mm çaplı nozül ile 60 L/dak. debide sıvı sirkülasyonu altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Denemeler boyunca ozon gaz debisi 250 L/saat değerinde sabit tutulmuştur. pH kontrolü ise peristaltik (MasterFlex marka) bir pompa yardımıyla 1 N NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İstenilen pH değerine ayarlamak için gerektiğinde bir asit pompası da kullanılmıştır. Ancak ozonlama esnasında pH düştüğü için deneyler süresince sadece baz pompası aktif olarak kullanılmıştır. Sıcaklığın sabit tutulması ise jet loop reaktörün gaz alma bölgesi içerisindeki serpantin içerisinde geçen musluk suyu ile sağlanmıştır.

Yukarıdaki deney şartlarında Şekil 4.20'de jet loop reaktörde fenolün arıtımı üzerine pH'nın etkisi gösterilmektedir. Aynı şartlarda kabarcıklı kolonda yapılan denemeler göz önüne alındığında (Şekil 4.7), jet loop reaktörün daha hızlı fenolün parçalanmasına yol açtığı görülmektedir. Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'de sabit pH=2, 7 ve 11 için her iki tip reaktörün ayrı ayrı karşılaştırılması yapılmış ve fenol giderimi üzerine olan etkileri gösterilmeye çalışılmıştır.



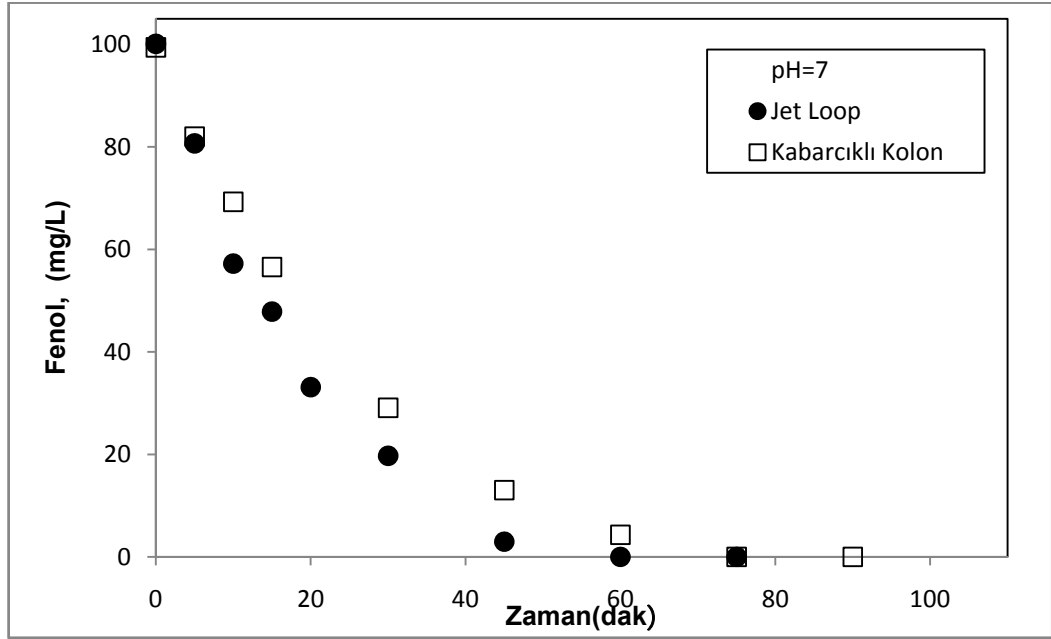
**Şekil 4.20.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde jet loop reaktörde zamanla fenol değerlerinin değişimi

(T=20 °C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

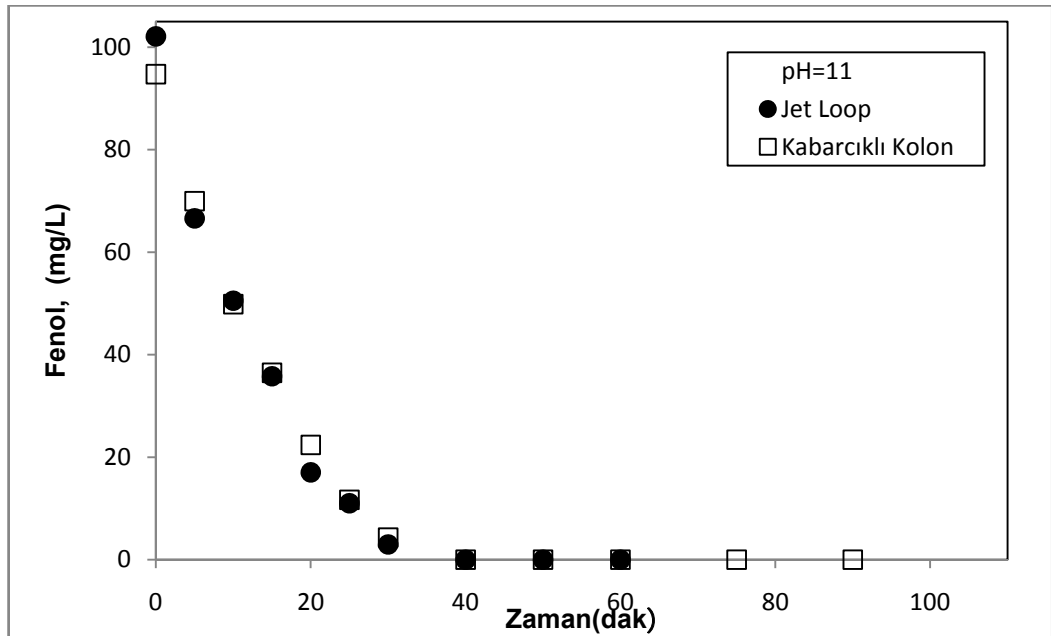


**Şekil 4.21.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=2 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması

(T=20 °C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



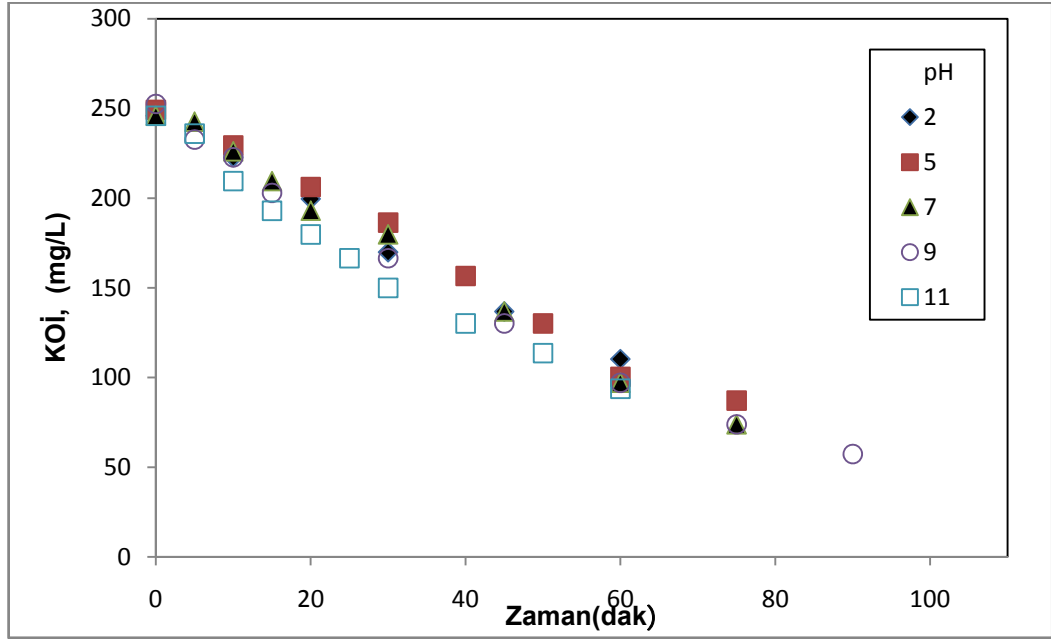
**Şekil 4.22.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=7 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



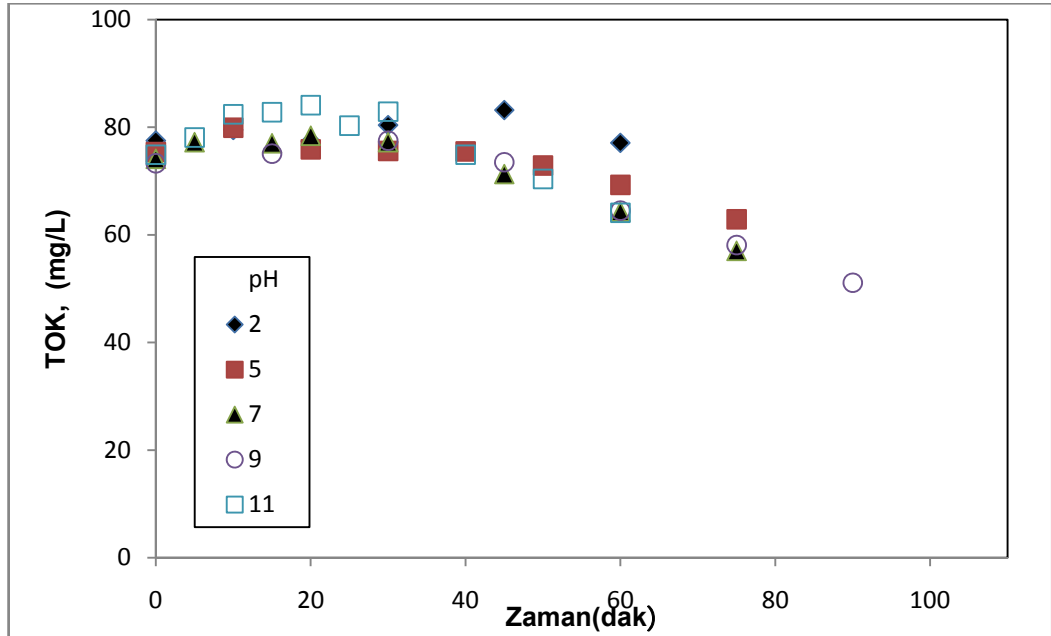
**Şekil 4.23.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

Şekil 4.20 göz önüne alındığında artan pH değerlerinin kabarcıklı kolon reaktörde olduğu gibi fenol gideriminin hızlanmasına yol açtığı açıkça görülmektedir. Ancak kabarcıklı kolon reaktör ile jet loop reaktörü karşılaştırdığımızda, jet loop reaktörün düşük pH değerlerinde kabarcıklı kolon reaktöre nazaran daha etkin olduğu ve artan pH ile her iki reaktörün hemen hemen aynı sürelerde fenolün parçalanmasına yol açtığı görülmüştür. Aynı deneylerde zamanla ölçülen KOİ değerlerinin değişimi ise Şekil 4.24'de, TOK değerlerinin değişimi ise Şekil 4.25'de gösterilmektedir. KOİ değerlerindeki azalma düşük pH değerlerinde pek farklı değilken pH=11'de çok az bir farkla daha hızlı azalmaktadır. Benzer durum TOK değerleri içinde söylenebilir. TOK ölçümleri, ozonlama başlangıcında çok az değişmekte, yaklaşık 20 dakika sonra azalmaya başlamaktadır.

Kabarcıklı kolon ile jet loop reaktörde fenol ve ara ürünlerden kaynaklanan KOİ değerlerinin karşılaştırılması yapılacak olursa Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28'de gösterilen pH=2, 7, 11'de yapılan deneylerin karşılaştırmalı grafiklerine bakmak gerekir. Aynı fenol gideriminde olduğu gibi KOİ değerlerinin azalışında da yüksek pH'da her iki tip reaktör arasında bir fark görülmezken, düşük pH değerlerinde jet loop reaktörün biraz daha etkili olduğu söylenebilir. Benzer biçimde TOK açısından 100 mg/L başlangıç fenol için farklı pH'larda yapılan deneylerin karşılaştırmaları ise Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31'de verilmiş olup, bu grafiklerden TOK giderimi açısından her iki tip reaktörün hemen hemen aynı performansı sergilediği sonucuna varılmıştır.

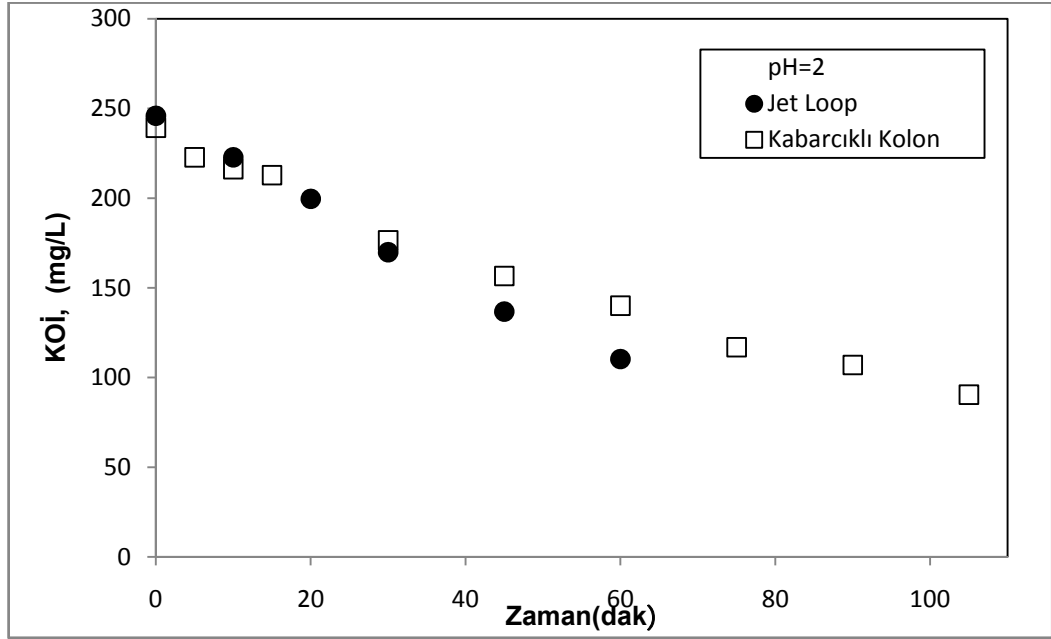


**Şekil 4.24.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde jet loop reaktörde zamanla KOİ değerlerinin değişimi  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

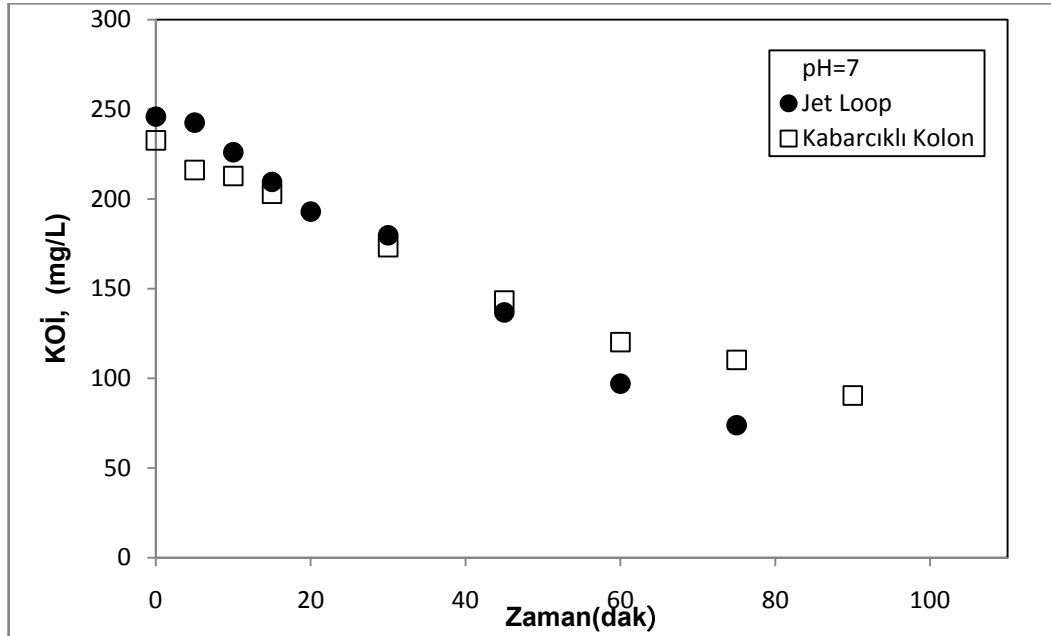


**Şekil 4.25.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için sabit pH değerlerinde jet loop reaktörde zamanla TOK değerlerinin değişimi  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

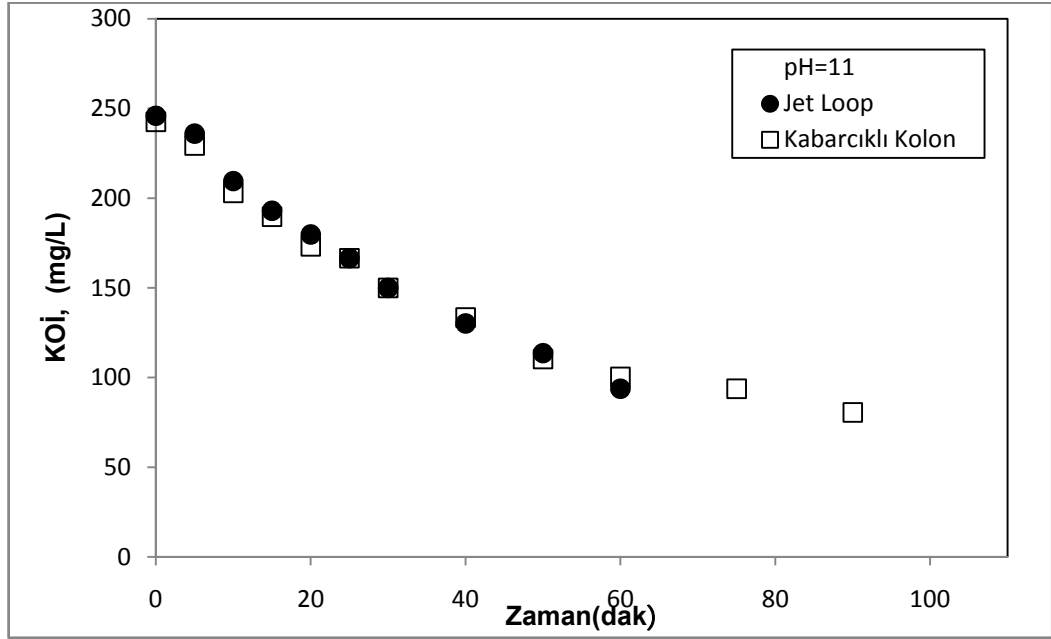




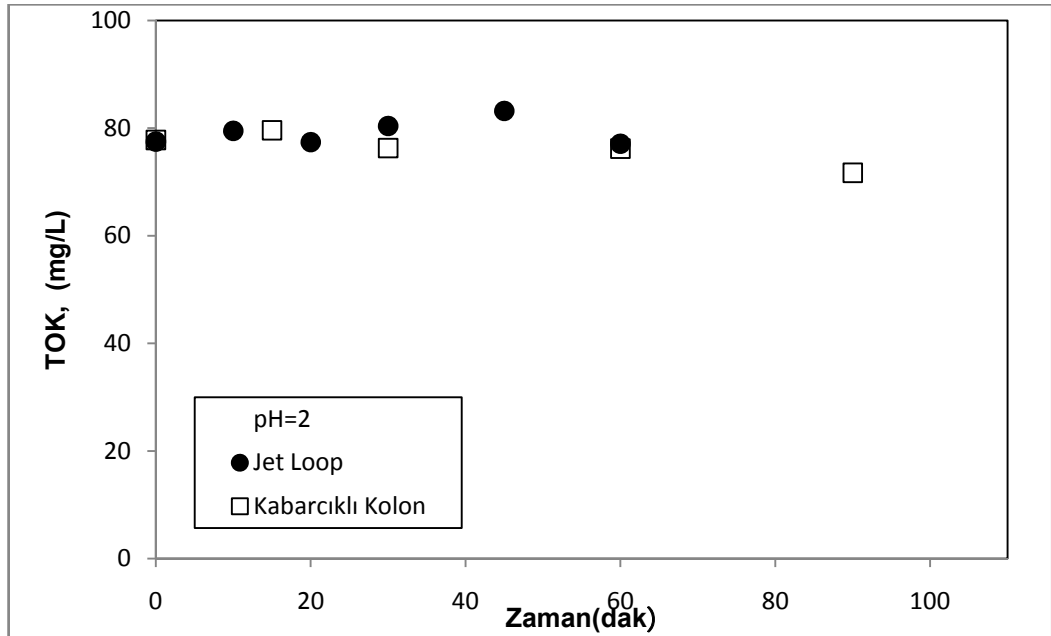
**Şekil 4.26.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=2 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



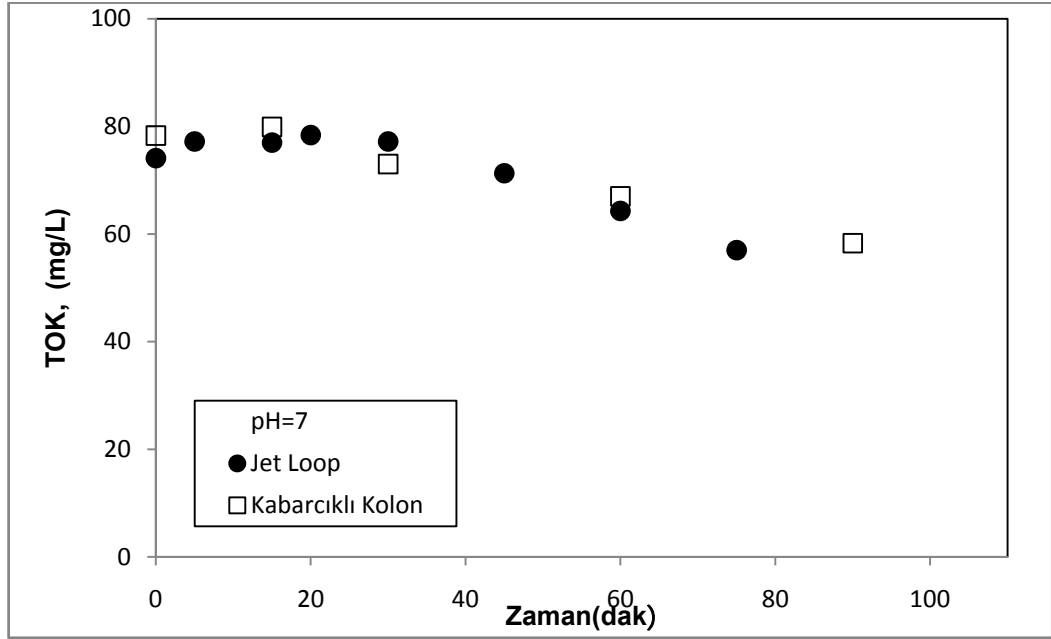
**Şekil 4.27.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=7 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



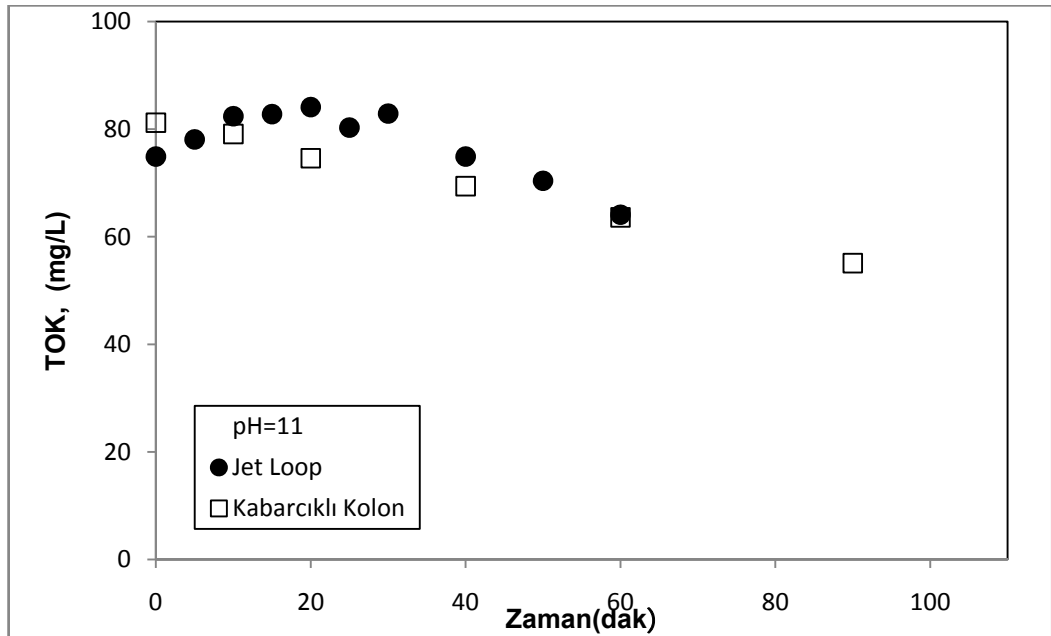
**Şekil 4.28.** 100 mg/L başlangıç ferol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.29.** 100 mg/L başlangıç ferol konsantrasyonu için pH=2 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



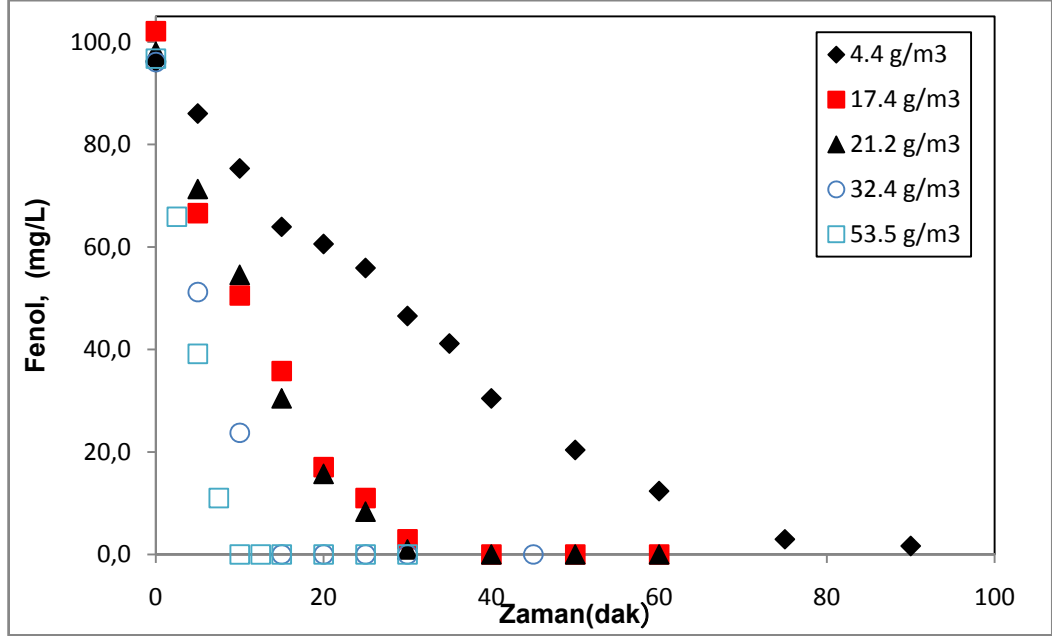
**Şekil 4.30.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=7 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.31.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

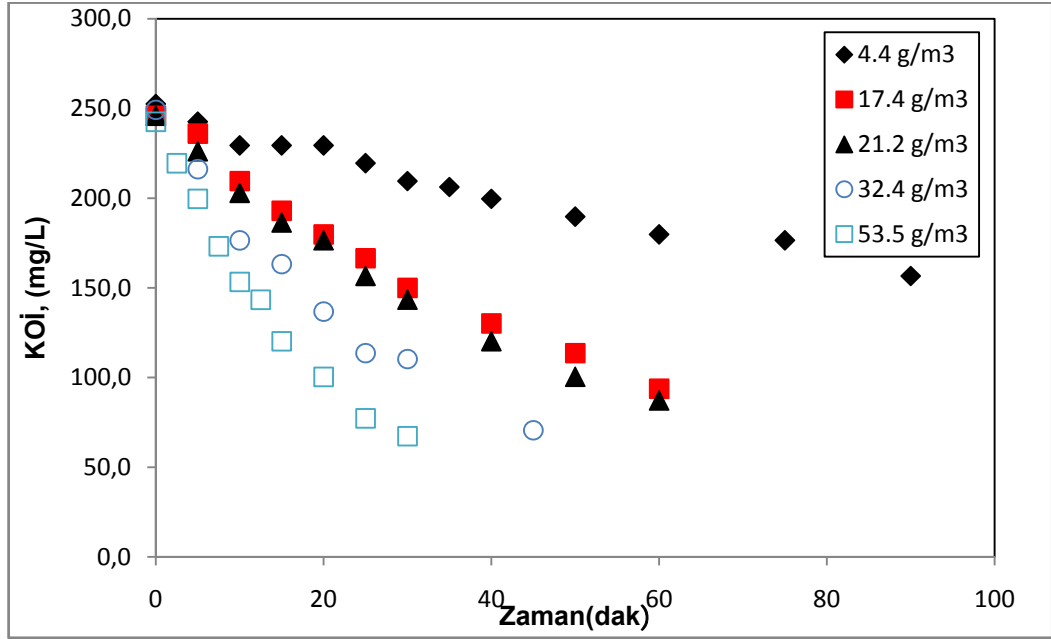
#### 4.2.2. Jet loop reaktörde ozon gazı besleme konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi ve kabarcıklı kolon reaktör denemeleri ile karşılaştırılması

Jet loop reaktörde fenolün ozonlanmasında farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarının çalışıldığı bu aşamada gaz debisi 250 L/saat, sıcaklık 20°C’de ve ortam pH değeri ise 11’de sabit tutulmuştur. Elde edilen bulgular Şekil 4.32’de gösterilmiştir.

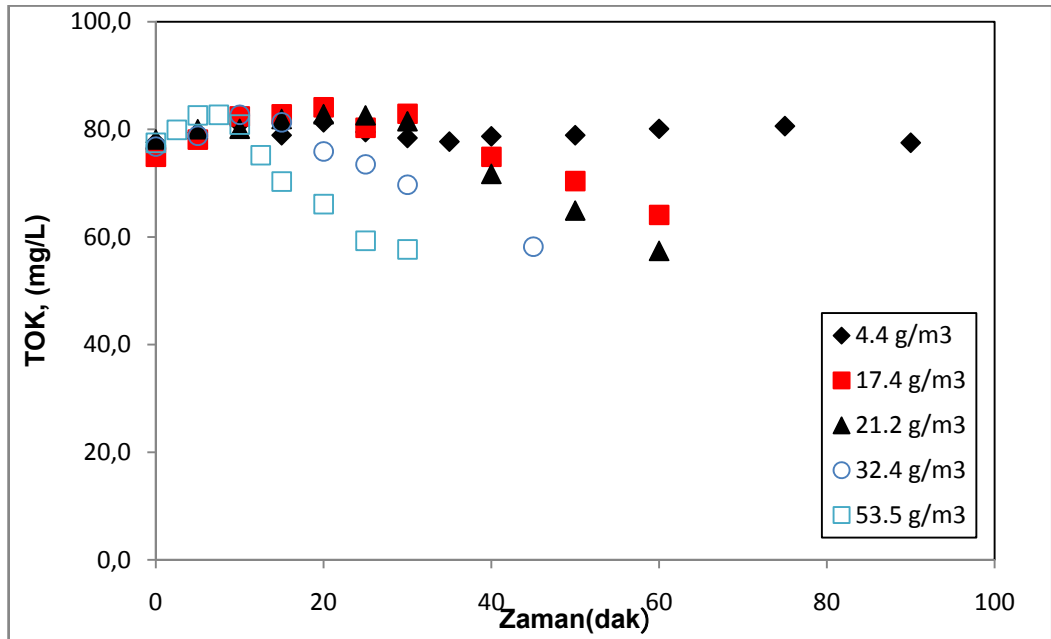


**Şekil 4.32.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında jet loop reaktörde zamanla fenol konsantrasyonlarının değişimi (pH=11, T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=4,4-17,4 ve 21.2 için kuru hava diğerleri için saf oksijen, Reaktör hacmi=18 L)

Şekil 4.32’den artan ozon gazı konsantrasyonları ile fenolün daha hızlı parçalandığı açıkça görülmektedir.



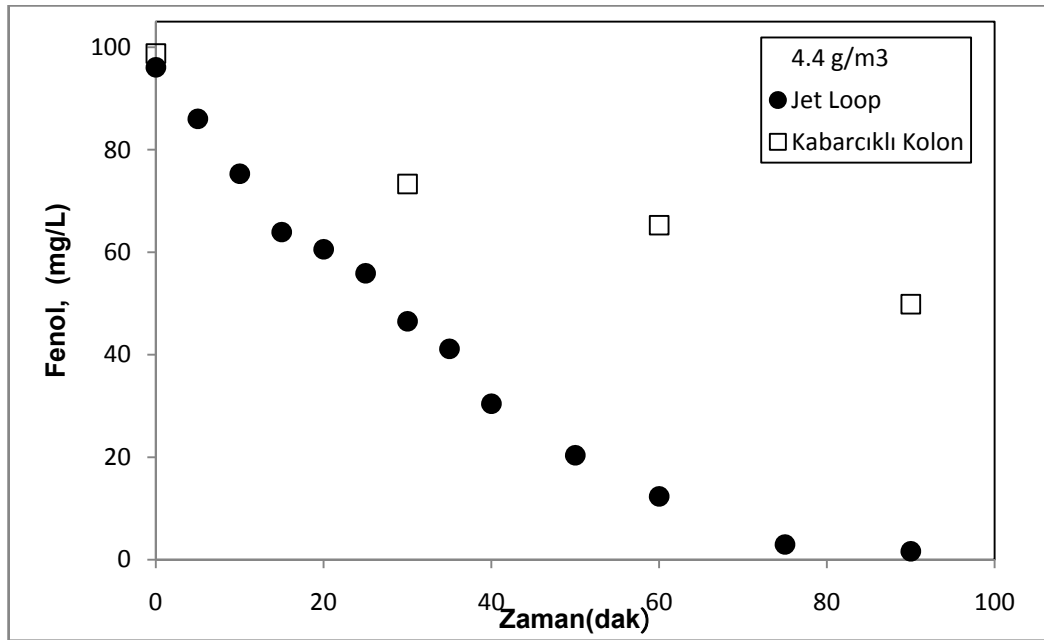
**Şekil 4.33.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında jet loop reaktörde zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi (pH=11, T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=4,4-17,4 ve 21.2 için kuru hava diğerleri için saf oksijen, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.34.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında jet loop reaktörde zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi (pH=11, T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=4,4-17,4 ve 21.2 için kuru hava diğerleri için saf oksijen, Reaktör hacmi=18 L)

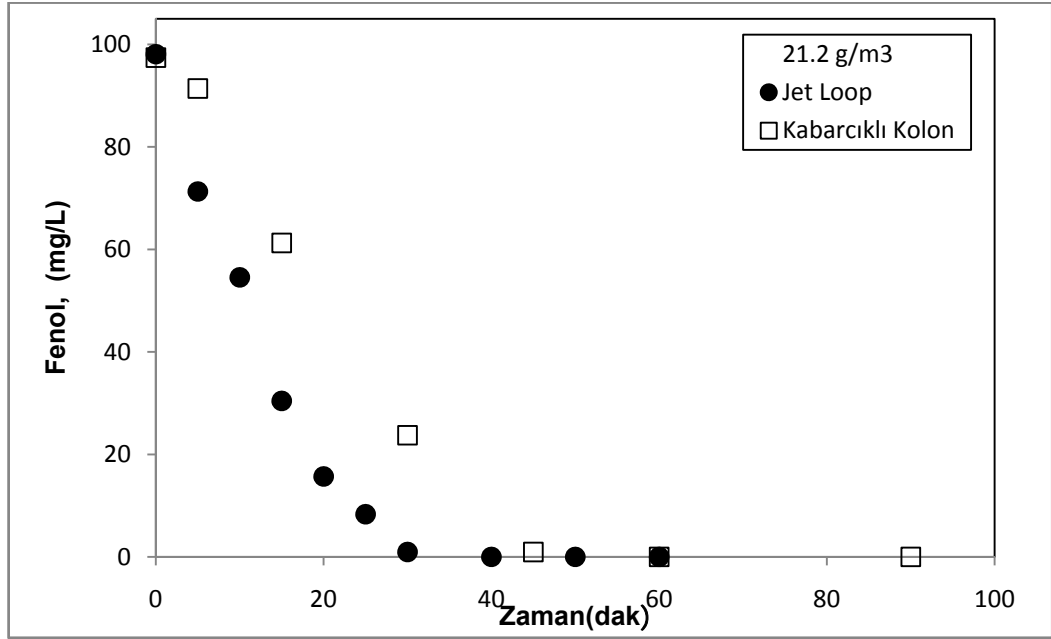
Şekil 4.33 ve 4.34'den KOİ ve TOK değerlerinin zamanla artan ozon gaz konsantrasyonları ile daha hızlı düştüğü görülmektedir. Gün boyu sürdürülen deneylerde KOİ ve TOK değerlerinin %80-90 civarında giderilebildiği görülmüştür.

Şekil 4.35, 4.36 ve 4.37'de ise jet loop reaktör ile kabarcıklı kolon reaktörde aynı şartlarda, ancak farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında fenol gideriminin zamanla değişimleri gösterilmektedir. Artan ozon gaz besleme konsantrasyonları kabarcıklı kolon reaktörün performansını jet loop reaktördeki performansına yaklaştırdığı görülmektedir. pH'nın etkisi deneylerinde olduğu gibi artan pH kabarcıklı kolon reaktörü jet loop reaktörün performansına yaklaştırıyorsa, burada da artan ozon gazı kabarcıklı kolon reaktörü jet loop reaktörün etkinliğine yaklaştırmaktadır.



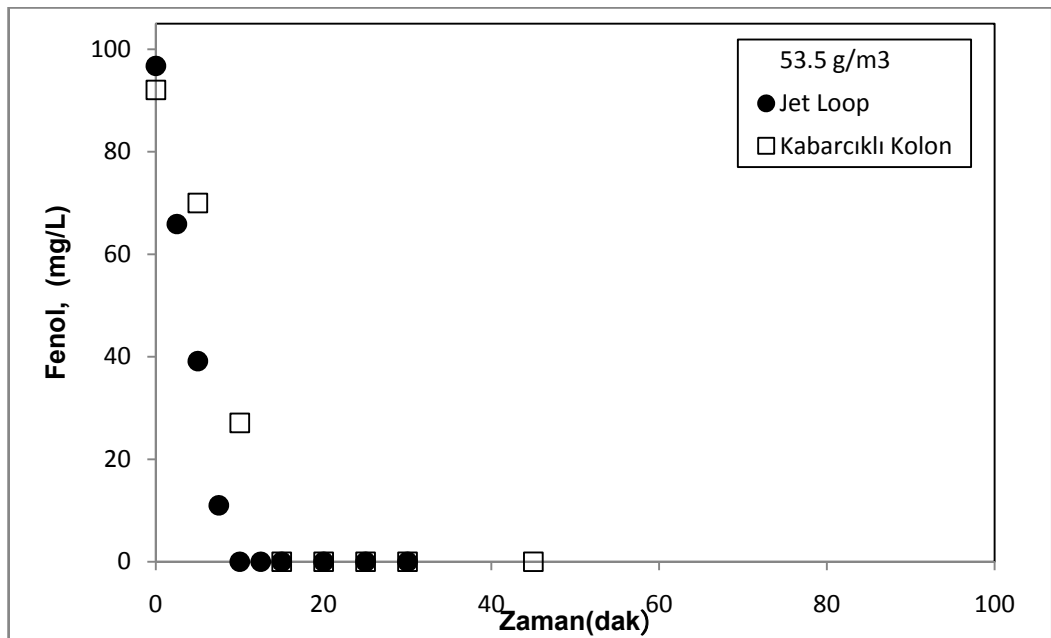
**Şekil 4.35.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 4,4 g/m<sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması

(T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%10, Reaktör hacmi=18 L)



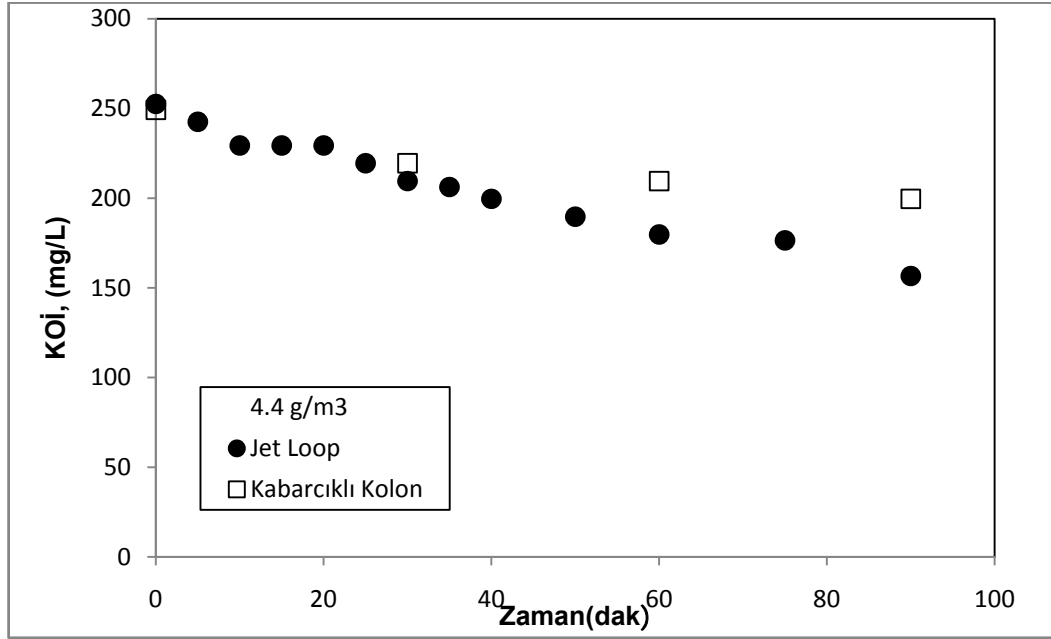
**Şekil 4.36.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 21,2 g/m<sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması

(T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

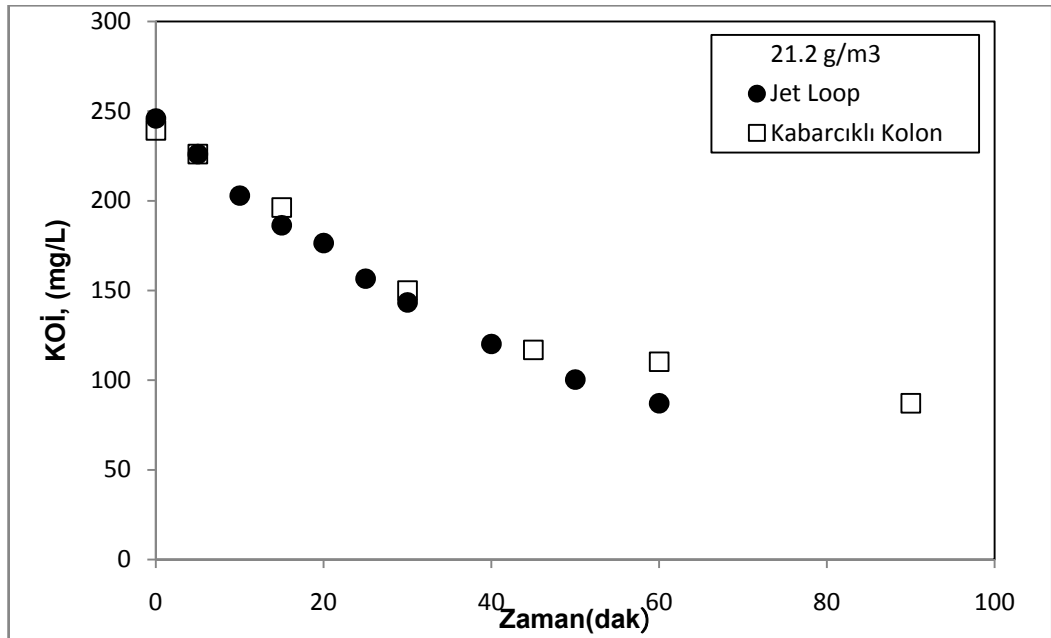


**Şekil 4.37.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 53,5 g/m<sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla fenol değerlerinin değişiminin karşılaştırılması

(T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

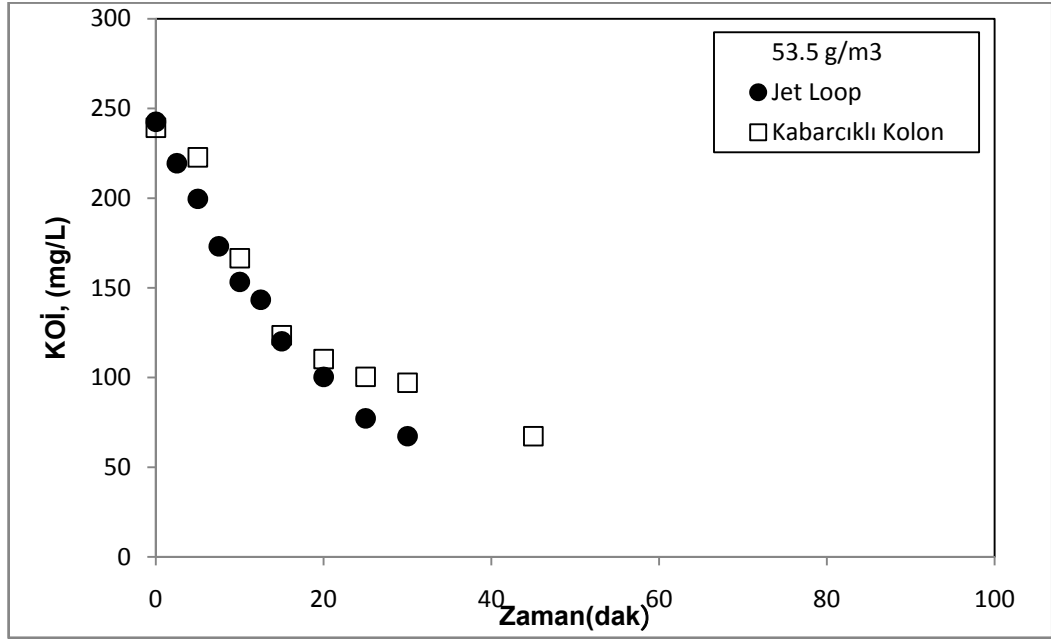


**Şekil 4.38.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 4,4 g/m<sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

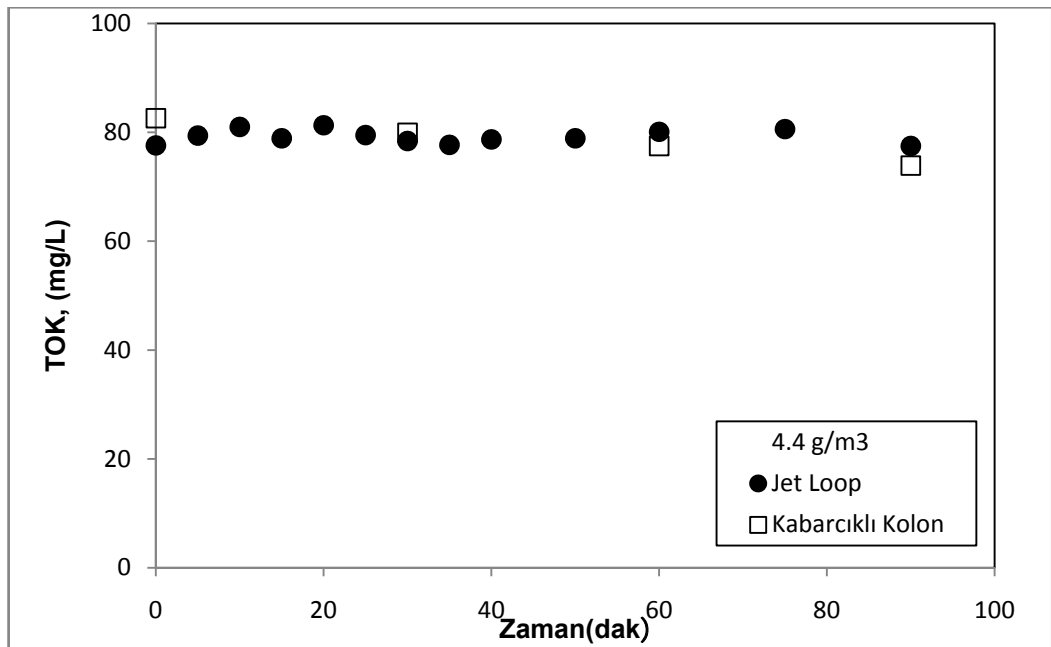


**Şekil 4.39.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 21,2g/m<sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

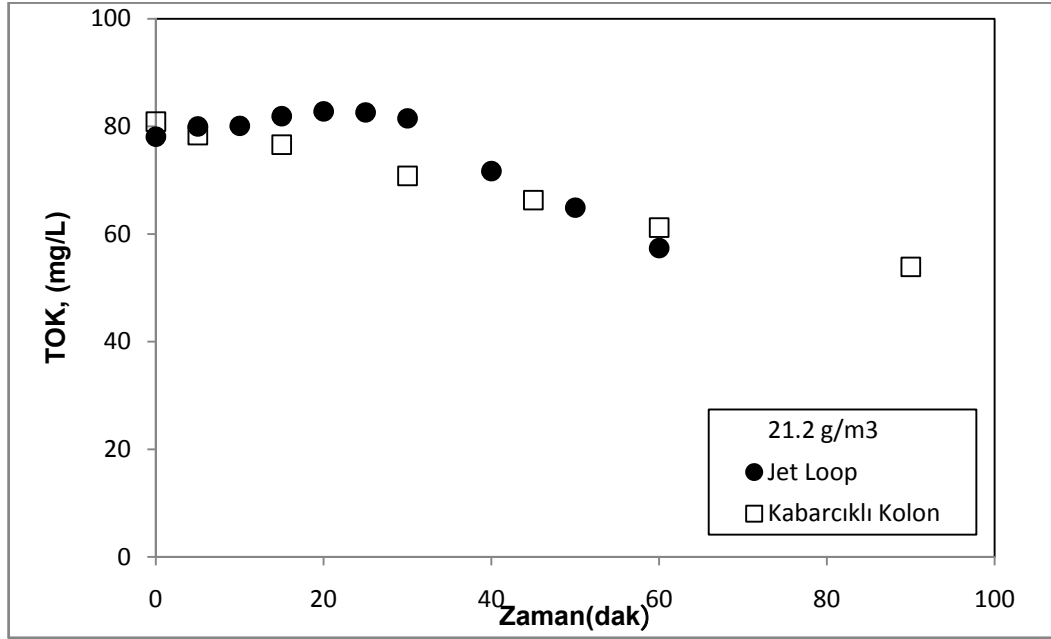




**Şekil 4.40.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 53,5 g/m<sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

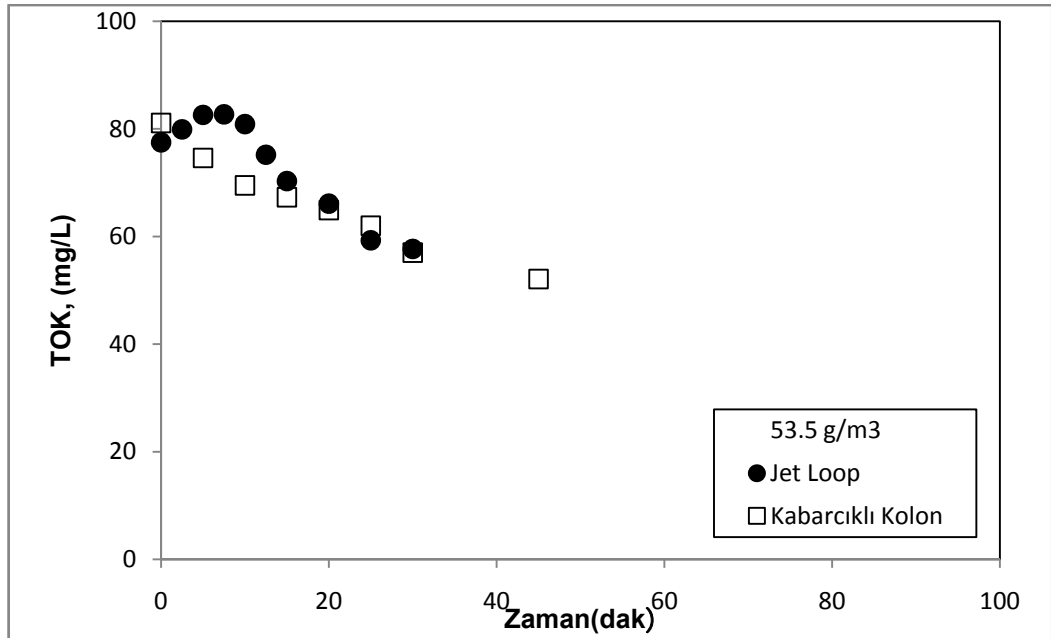


**Şekil 4.41.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 4,4 g/m<sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması  
(T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.42.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 21,2 g/m<sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması

(T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.43.** 100 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 ve 53,5 g/m<sup>3</sup> ozon gazı konsantrasyonunda jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması

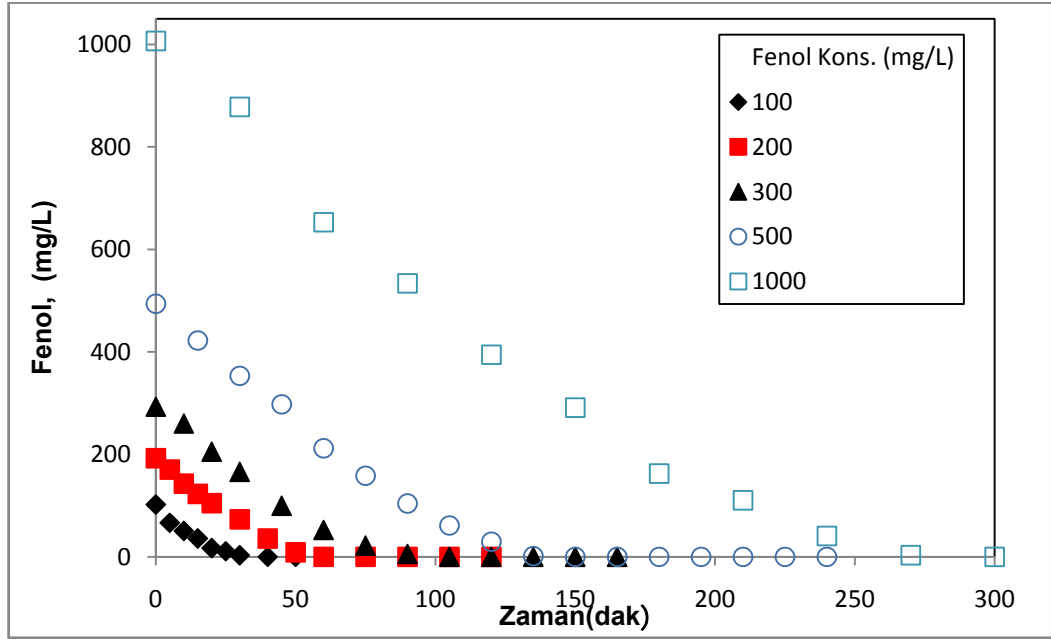
(T=20°C, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

Ozon gazı besleme konsantrasyonları ile KOİ ve TOK giderimleri incelendiğinde KOİ açısından ozonlamanın ilerleyen zamanlarında jet loop reaktörün biraz daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Ayrıca düşük gaz ozon değerlerinde de jet loop reaktörün kabarcıklı kolon reaktöre göre biraz daha avantajlı olduğu söylenebilir. Diğer durumlarda kabarcıklı kolon reaktör ve jet loop reaktörün hemen hemen benzer sonuçlar verdiği, TOK açısından ise her iki reaktör açısından çok belirgin bir farkın olmadığı sonucuna varılmıştır.

#### **4.2.3. Jet loop reaktörde başlangıç fenol konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi ve kabarcıklı kolon reaktör denemeleri ile karşılaştırılması**

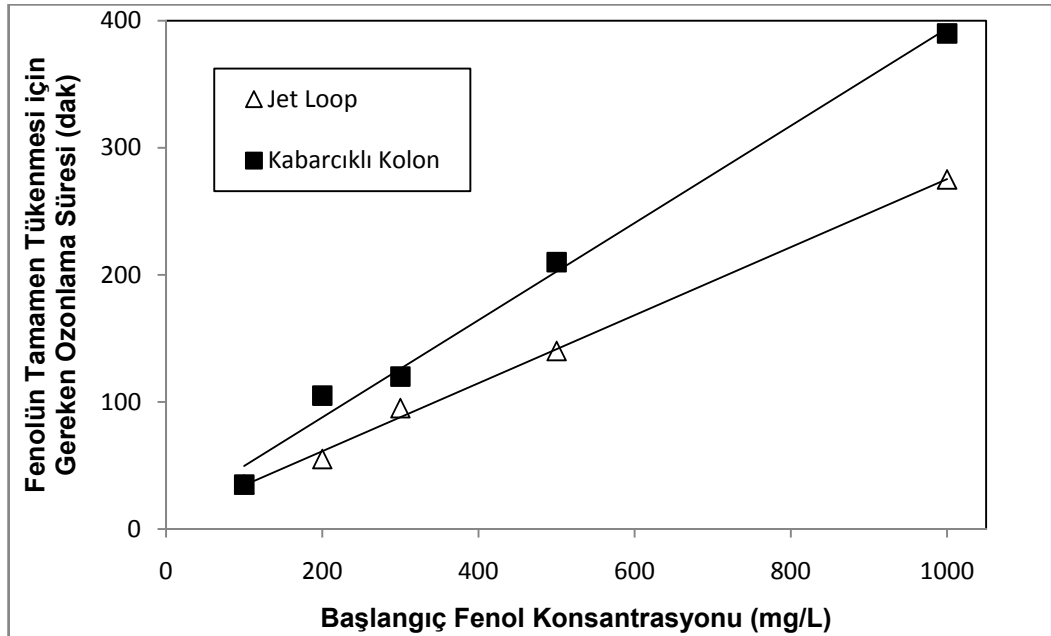
Jet loop reaktörde başlangıç fenol konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi için %40 ozonizatör çalışma kapasitesinde yaklaşık  $17,5 \text{ g/m}^3$  ozon gazı besleme konsantrasyonunda,  $20^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 250 L/saat gaz debisi altında, pH=11'de 100, 200, 300, 500 ve 1000 mg/L fenol değerleri için deneyler yapılmıştır. Deneyler süresince önceden belirlenmiş zamanlarda alınan numunelerde fenol, KOİ ve TOK analizleri yapılmış ve elde edilen bulgular aynı şartlarda yapılan kabarcıklı kolon reaktör deneyleri ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.44'de farklı başlangıç fenol konsantrasyonları için jet loop reaktörde zamanla fenol değerlerindeki değişim gösterilmiştir. Artan fenol miktarı ile fenolün bitiş süreleri ise Şekil 4.45'de gösterilmiştir. Aynı grafikte kabarcıklı kolon reaktör için de belirlenen süreler gösterilmiş ve jet loop reaktörün artan fenol konsantrasyonlarında daha kısa sürede fenolün parçalanmasını sağladığı görülmüştür. 1000 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için bu süre jet loop reaktör için yaklaşık %50 daha kısalmıştır.



**Şekil 4.44.** Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla fenol konsantrasyonlarının değişimi

(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

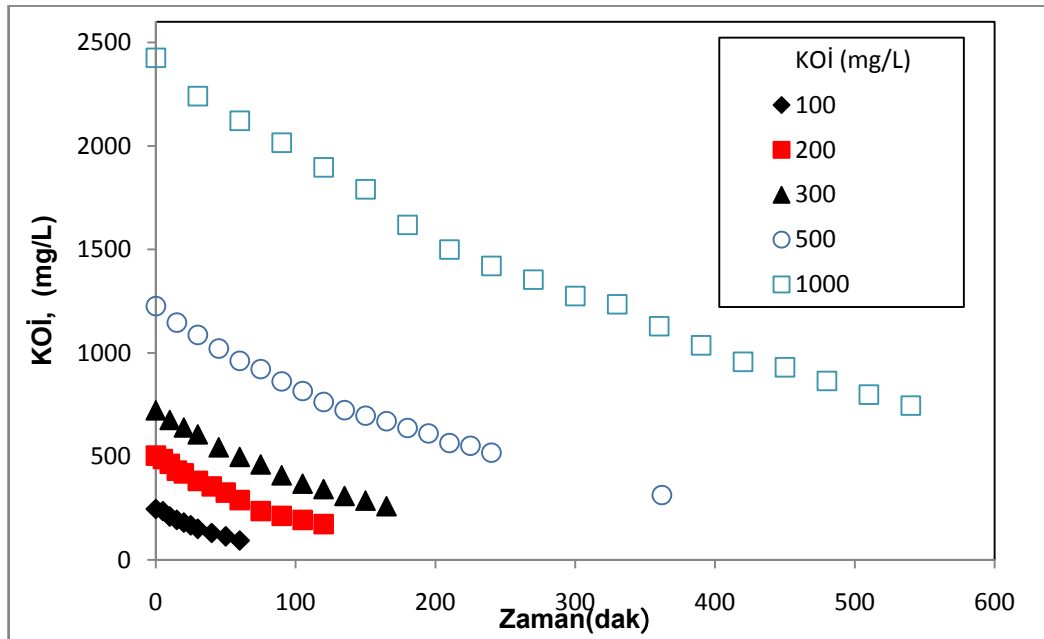


**Şekil 4.45.** Jet loop ve kabarcıklı kolonda farklı başlangıç fenol değerlerinde fenolün tamamen bitmesi için gereken yaklaşık ozonlama sürelerinin değişimi

(pH=11, T=20 °C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

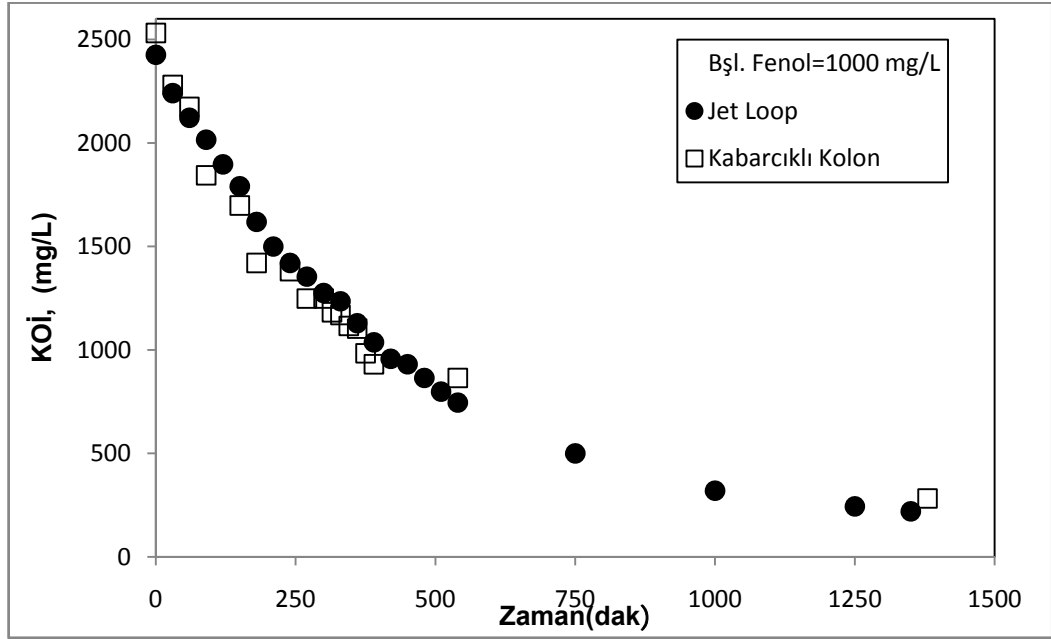
Şekil 4.46'da değişen fenol konsantrasyonları ile KOİ değerlerinin zamanla azalışı gösterilmektedir. Şekil 4.47'de ise 1000 mg/L için kabarcıklı kolon reaktörde aynı koşullarda elde edilen KOİ azalmasının karşılaştırılması yapılmıştır. KOİ giderimi açısından her iki tip reaktör için çok belirgin farkların olmadığı sonucuna varılmıştır.

TOK değerleri açısından olaya bakılacak olursa Şekil 4.48'de verilen durum ortaya çıkmaktadır. Ozonlama başlangıcında çok fazla değişmeyen TOK değerleri ilerleyen zamanlarda fenol ve KOİ değerlerine nazaran çok daha yavaş bir biçimde azalmıştır. 1000 mg/L için her iki tip reaktörün kıyaslaması yapılacak olursa Şekil 4.49'dan görülebildiği gibi her iki reaktör tipinde çok belirgin bir farkın olmadığı söylenebilir.

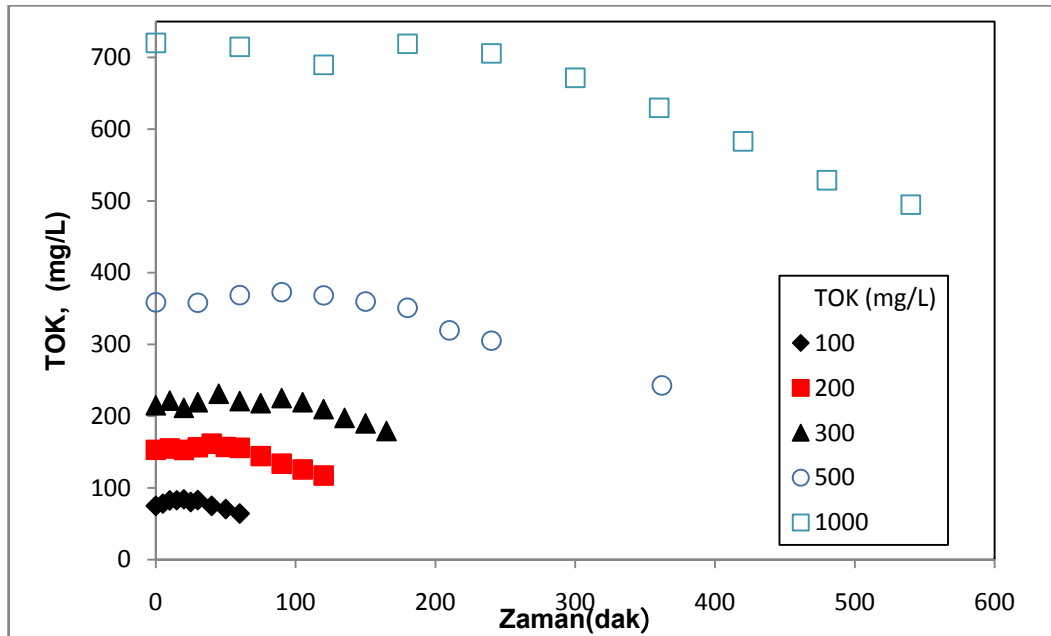


**Şekil 4.46.** Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi

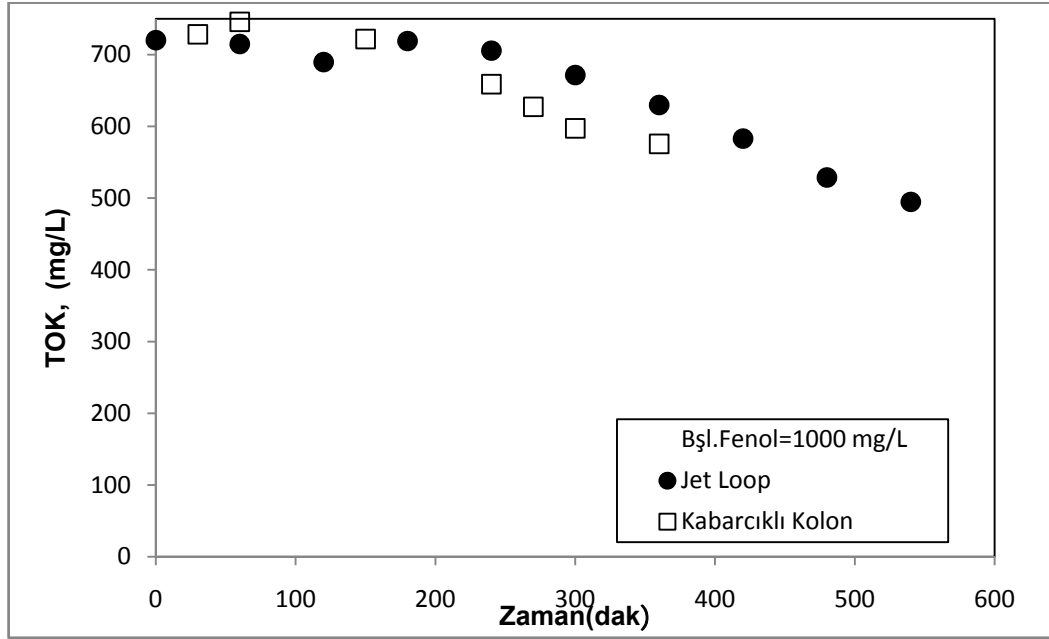
(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.47.** 1000 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla KOİ değerlerinin değişiminin karşılaştırılması (T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.48.** Farklı başlangıç fenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi (pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)



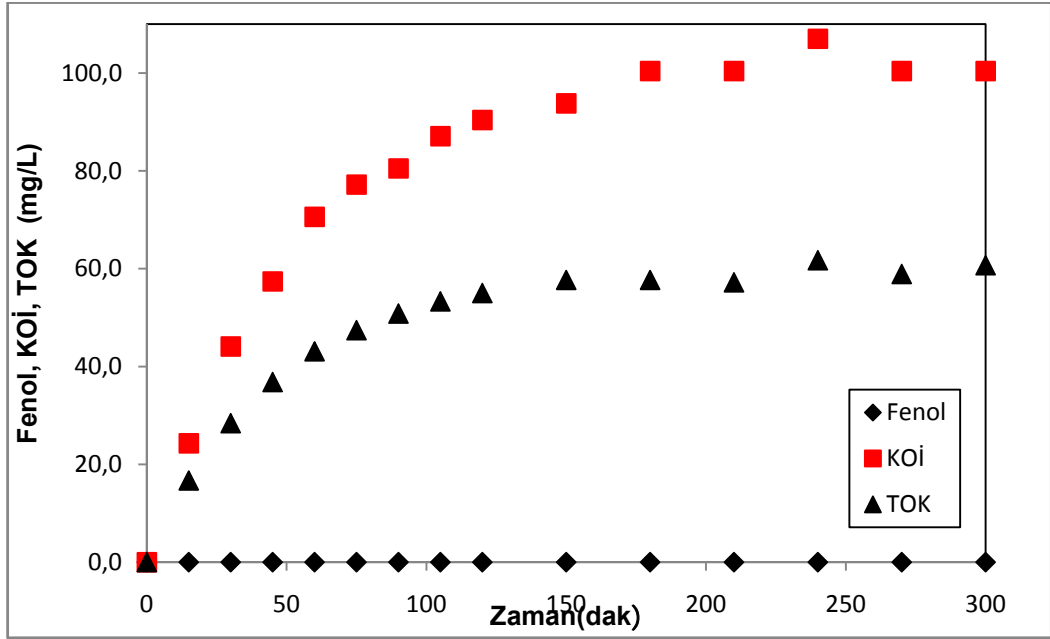
**Şekil 4.49.** 1000 mg/L başlangıç fenol konsantrasyonu için pH=11 değerinde jet loop ve kabarcıklı kolonda zamanla TOK değerlerinin değişiminin karşılaştırılması (T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

### 4.3. Jet Loop Reaktörde Sürekli Yapılan Denemeler ile Fenol Giderimi

Jet loop reaktöre sürekli olarak belirli konsantrasyonlarda fenol içeren çözelti beslenmiş ve zamanla çıkış suyunda fenol, KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır. Denemelere reaktör içerisinde fenol içermeyen 18 litre deiyonize su varken başlanmıştır. Tüm denemelere reaktör hacminin ortalama 6 katı kadar fenol içeren sentetik atıksu geçirilinceye kadar devam edilmiştir.

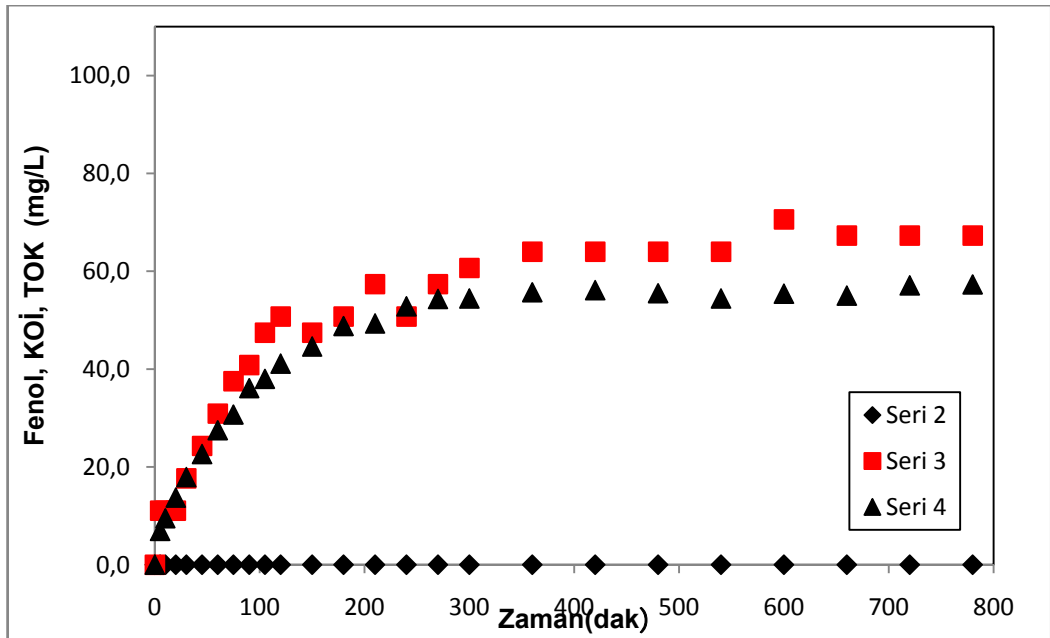
#### 4.3.1. Hidrolik kalış süresinin etkisi

Hidrolik kalış süresinin etkisinin belirlenmesi için 100 veya 500 mg/L sabit fenol konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu 1-8 saat arasında önceden belirlenmiş bir hidrolik kalış süresini sağlayacak şekilde 18 L deiyonize su içeren jet loop reaktöre gönderilmiş ve çıkış suyu fenol, KOİ ve TOK değerleri sabit oluncaya kadar besleme işlemine devam edilmiştir.



**Şekil 4.50.**  $t_h=1$  saat için 100 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

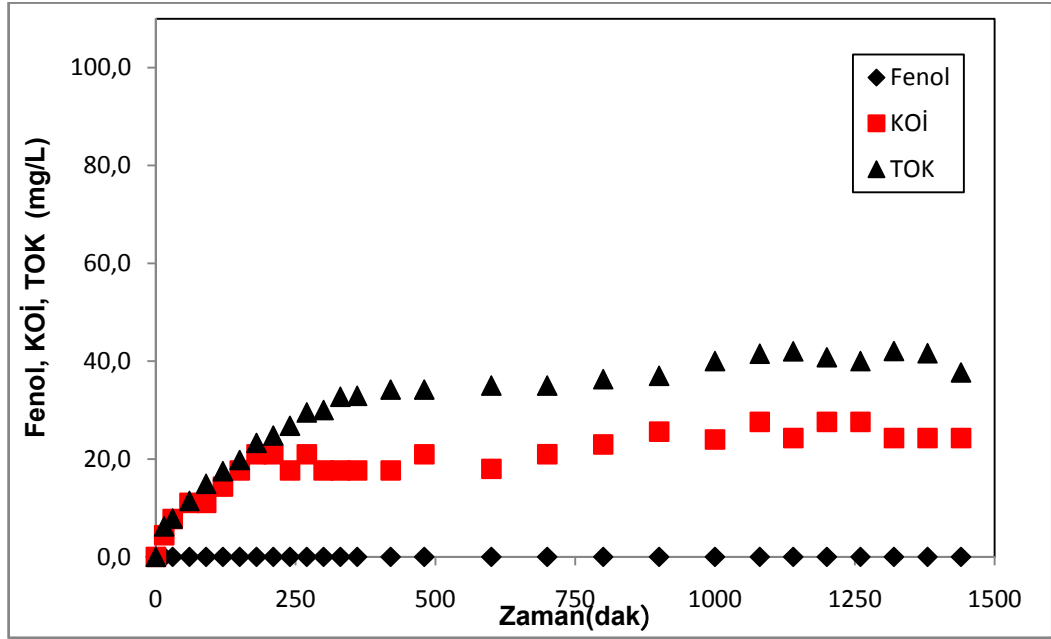
( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )



**Şekil 4.51.**  $t_h=2$  saat için 100 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

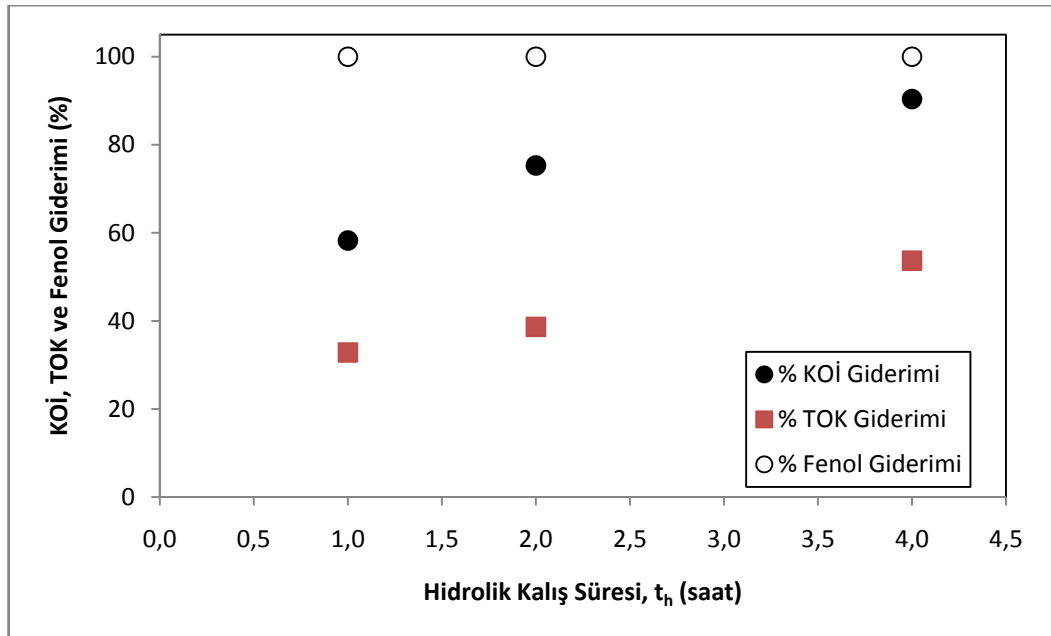
( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )





**Şekil 4.52.**  $t_h=4$  saat için 100 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )



**Şekil 4.53.** Hidrolik kalış süresi ile 100 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK giderim verimlerinin zamanla değişimi

( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )

Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde, artan  $t_h$  ile fenol, KOİ ve TOK giderim verimlerinin yükseldiği görülmektedir.

Farklı hidrolik kalış sürelerinde arıtılan birim KOİ veya fenol başına reaktöre gönderilen  $O_3$  gazı kütlesi hesaplandığında ise Şekil 4.54'teki durum ortaya çıkmaktadır. Birim zamanda reaktöre gönderilen ozon gazı kütlesi 4.1 nolu eşitlik ile hesaplanmıştır.

Gönderilen ozon gazı kütlesi;

$$M_{O_3} = Q_{Ozon} \cdot C_{Ozon} \cdot \Delta t \quad (4.1)$$

$M_{O_3}$  = Birim zamanda gönderilen ozon gazı kütlesi (g)

$Q_{Ozon}$  = Gönderilen ozon gazı debisi ( $m^3$ /saat)

$C_{Ozon}$  = Gönderilen ozon gazının konsantrasyonu ( $g/m^3$ )

$\Delta t$  = Birim zaman (saat)

Aynı  $\Delta t$  zaman aralığında giderilen veya arıtılan kirletici madde miktarı  $M_K$  ise 4.2 nolu eşitlik ile hesaplanmıştır. Bu şekilde birim zamanda giderilen madde miktarı için gönderilen ozon gazı kütleleri hesaplanmış ve oranlanmıştır.

$$M_K = Q_B \cdot (C_G - C_C) \cdot \Delta t \quad (4.2)$$

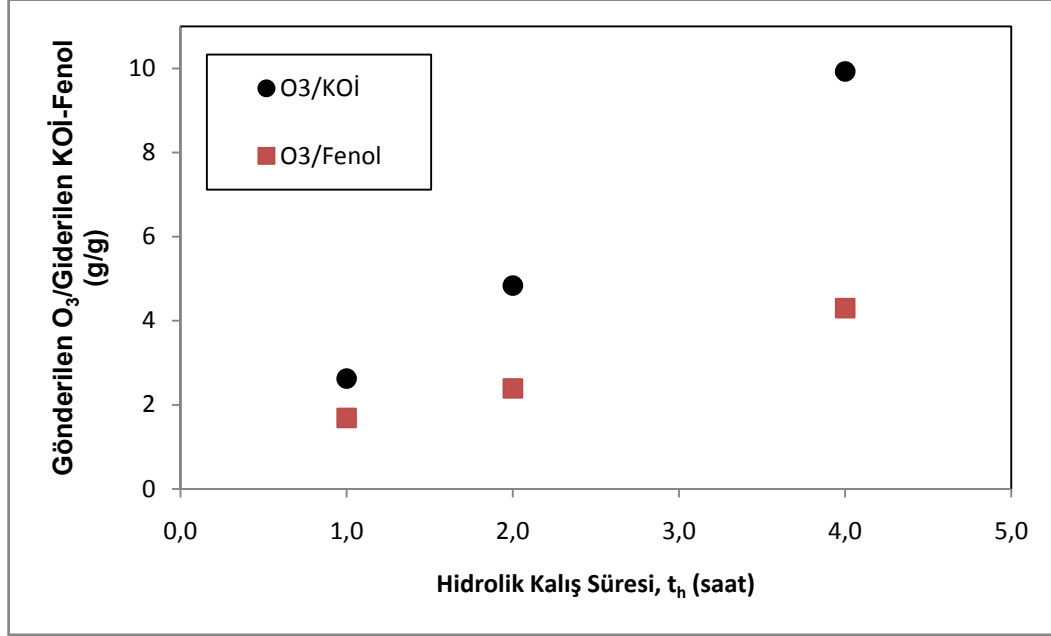
$M_K$  = Birim zamanda giderilen kirletici madde miktarı (g)

$Q_B$  = Giriş suyu besleme debisi ( $m^3$ /saat)

$C_G$  = Giriş suyu kirletici madde konsantrasyonu ( $g/m^3$ )

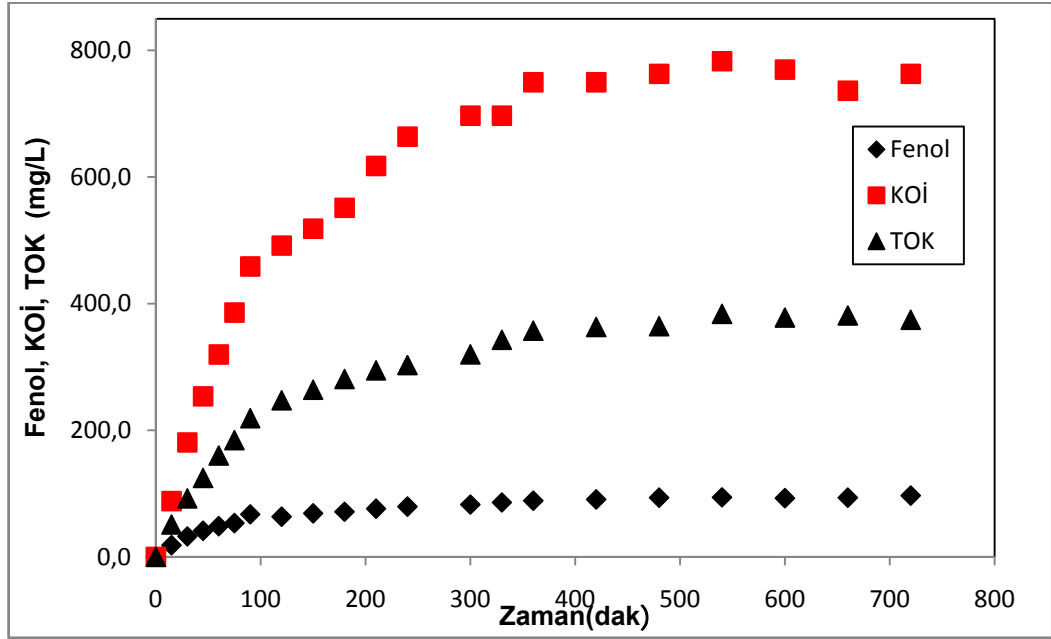
$C_C$  = Çıkış suyu kirletici madde konsantrasyonu ( $g/m^3$ )

$\Delta t$  = Birim zaman (saat)



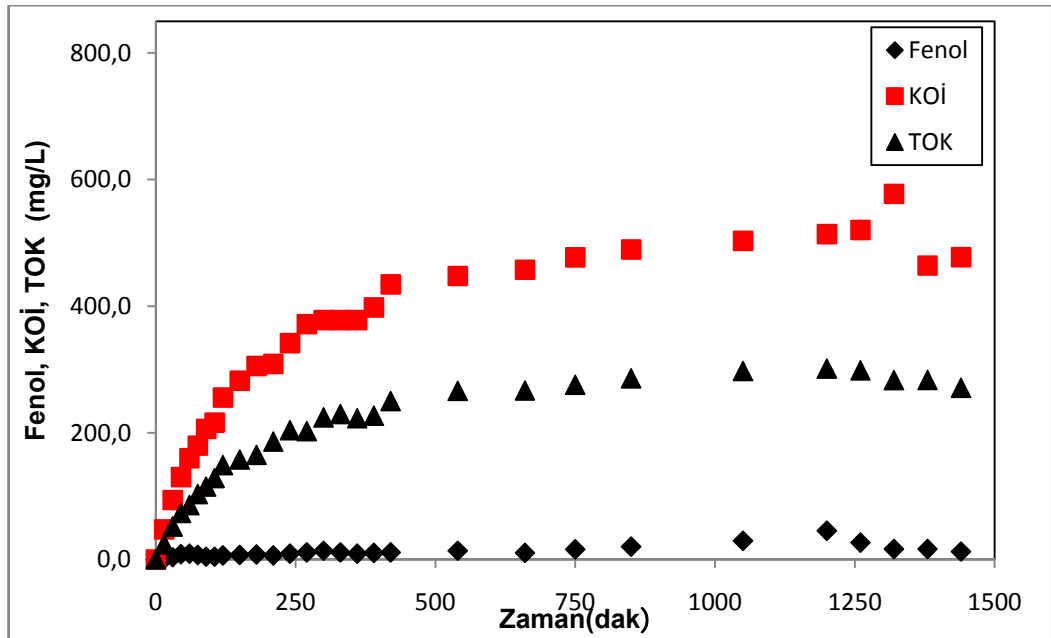
**Şekil 4.54.** Kararlı halde hidrolik kalış süresi ile birim kirletici başına gönderilen ozon gazı kütlelerinin değişimi  
( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )

Şekil 4.54'ten artan bekleme süreleri ile birim giderilen kirletici başına gönderilen ozon gazı kütlesinin de arttığı görülmektedir. Ozon gazı beslemesi sabit hızda yapıldığından daha uzun kalış süreleri birim kirletici başına daha fazla ozon gazının tüketilmesine neden olmakta ve giderim verimlerinin de artışına yol açmaktadır



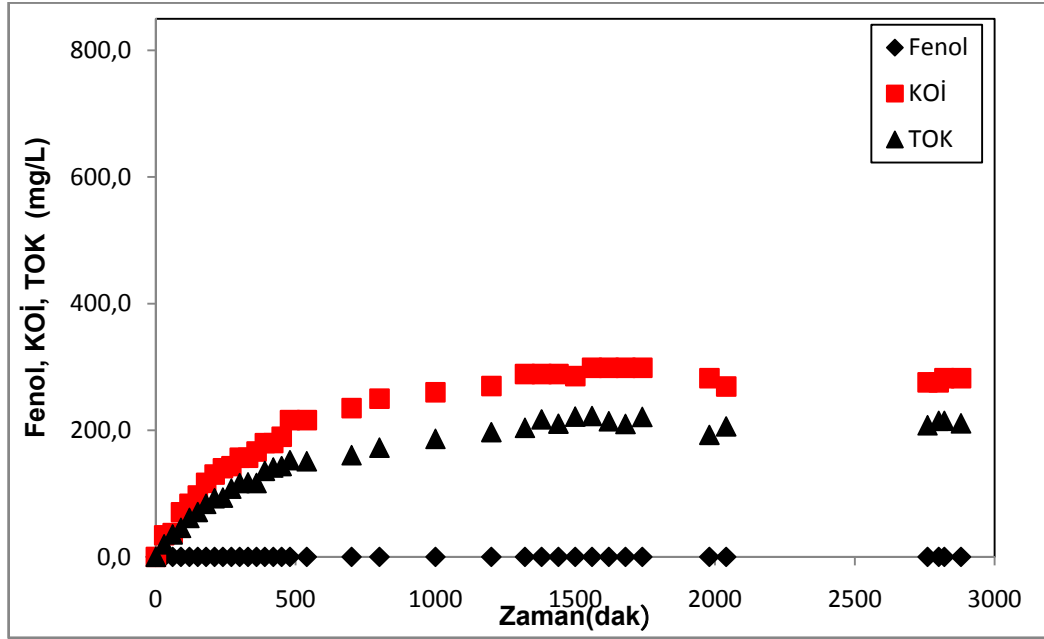
**Şekil 4.55.**  $t_h=2$  saat için 500 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )



**Şekil 4.56.**  $t_h=4$  saat için 500 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

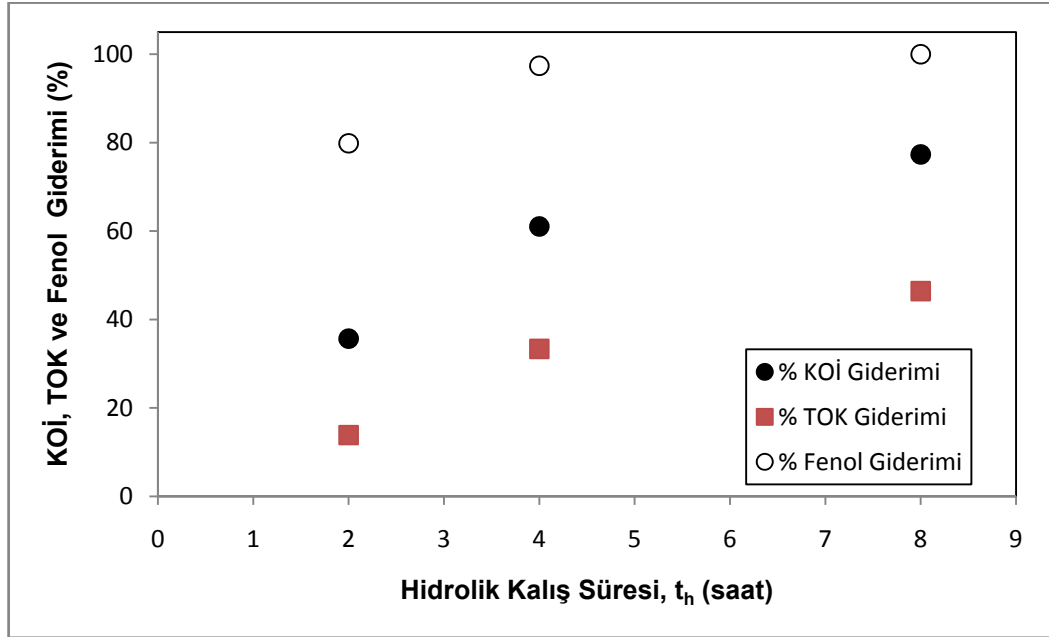
( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )



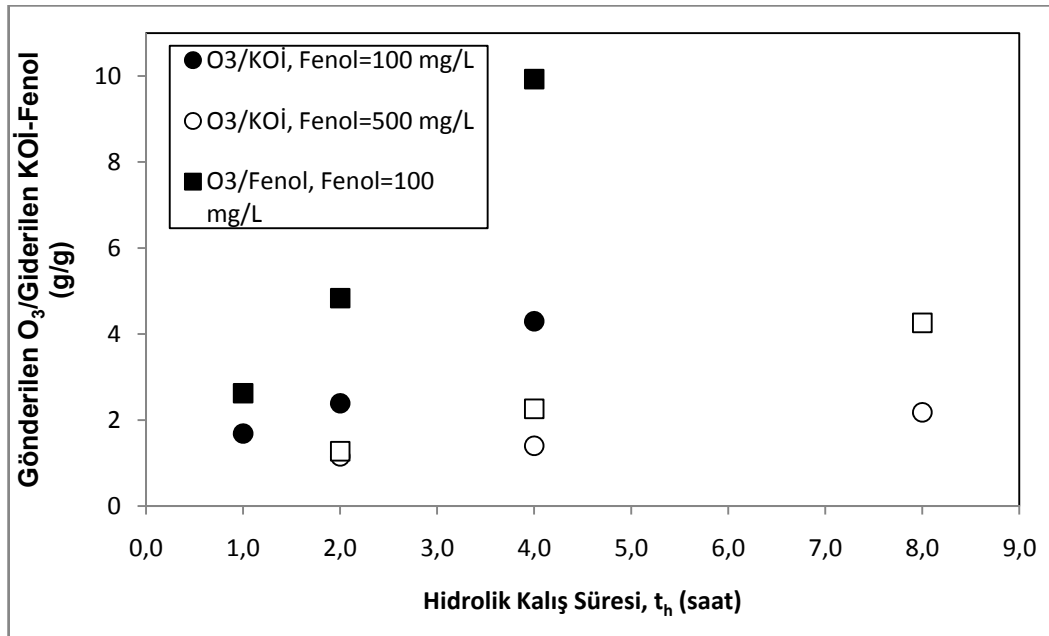
**Şekil 4.57.**  $t_h=8$  saat için 500 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )

Şekil 4.55 ve 4.57'den artan kalış sürelerinin çıkış suyu fenol, KOİ ve TOK değerlerinde azalmalara neden olduğu görülmektedir. Kararlı hal için elde edilen verimlerin hidrolik kalış süreleri ile olan değişimi ise Şekil 4.58'de gösterilmektedir. Şekil 4.58'de  $t_h=2$  saat için fenol için  $\%80$  olarak elde edilen verimler  $t_h=4$  saat için  $\%97,4$ 'e ve 8 saat için  $\%100$ 'e ulaşmıştır. KOİ için elde edilen verimlerde de görünen artış  $t_h=8$  saat için  $\%77$ 'ye ulaşmıştır. Artan bekleme süresi daha çok ozon gazı ile temas anlamına geldiğinden giderim veriminin artması beklenen bir sonuçtur. Şekil 4.59'da ise 100 ve 500 mg/L için hidrolik kalış süresi ile giderilen birim kirlenici başına gönderilen ozon gazı miktarının değişimleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekil 4.59'da artan fenol konsantrasyonu ile giderilen birim kirlenici başına daha az ozon gazı kullanıldığı görülmektedir. Örneğin  $t_h=2$  saat için 100 mg/L fenol için 500 mg/L fenole göre 3,8 kat, KOİ giderimi açısından ise 2 kat daha fazla ozon gazı kullanıldığı belirlenmiştir.



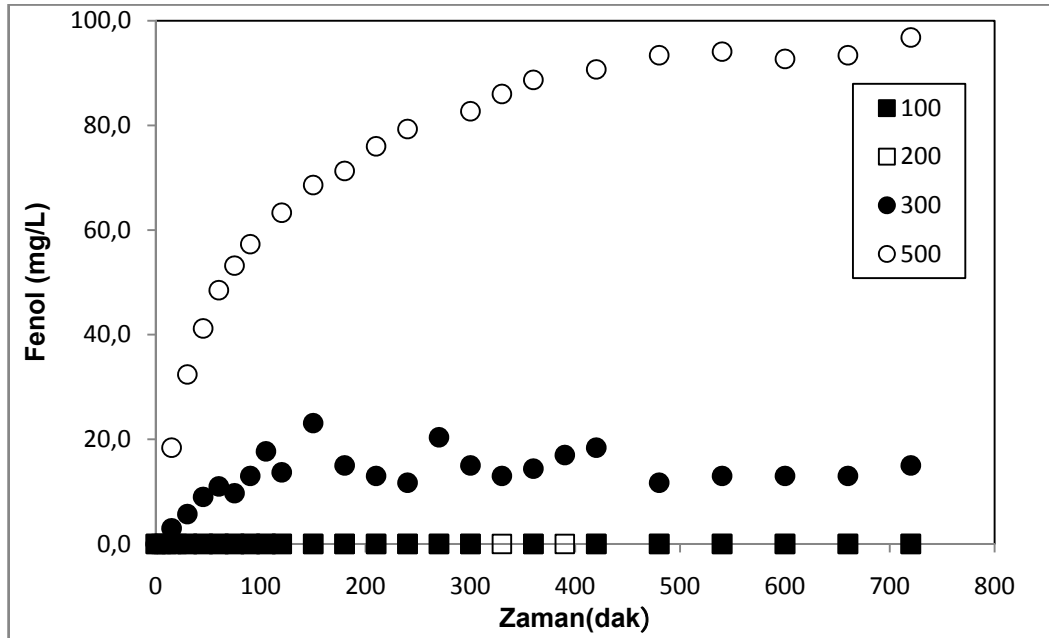
**Şekil 4.58.** Hidrolik kalış süresi ile 500 mg/L fenol ile beslenen jet loop reaktörden çıkan sudaki fenol, KOİ ve TOK giderim verimlerinin zamanla değişimi  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )



**Şekil 4.59.** Kararlı halde hidrolik kalış süresi ile birim kirlenici başına gönderilen ozon gazı kütlelerinin değişimi  
( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )

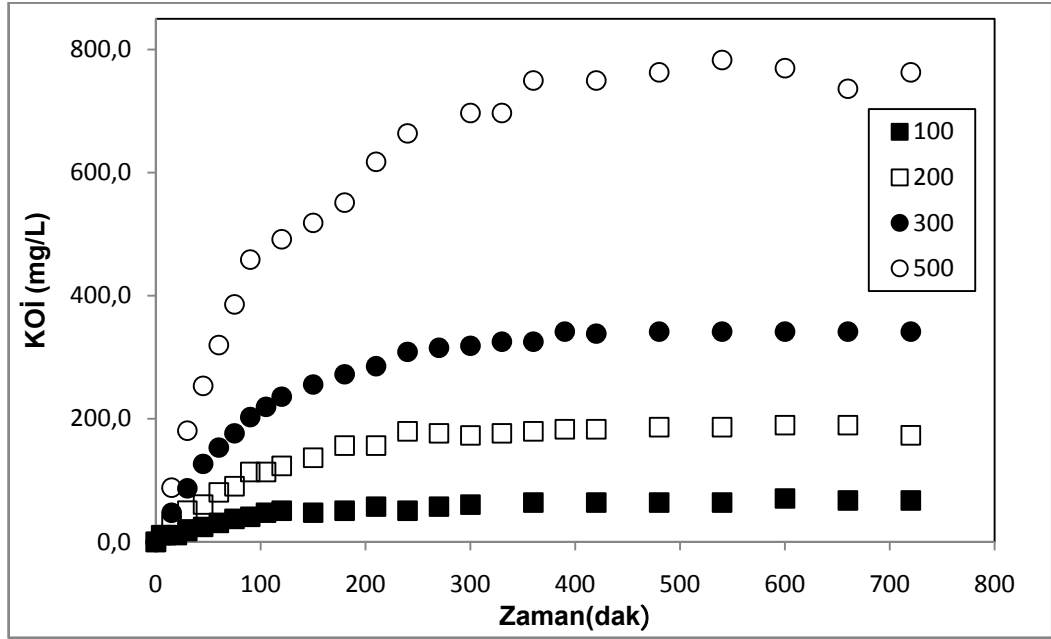
### 4.3.2. Besleme fenol konsantrasyonunun etkisi

Besleme fenol konsantrasyonunun etkisinin anlaşılması için yapılan deneylerde hidrolik kalış süresi  $t_h=2$  saat olarak sabit tutulmuş ve 100, 200, 300 ve 500 mg/L besleme fenol konsantrasyonları çalışılmıştır. Şekil 4.60'da farklı besleme fenol konsantrasyonları için zamanla jet loop reaktörden çıkan fenol, 4.61'de KOİ ve 4.62'de TOK değerlerinin değişimleri gösterilmiştir.



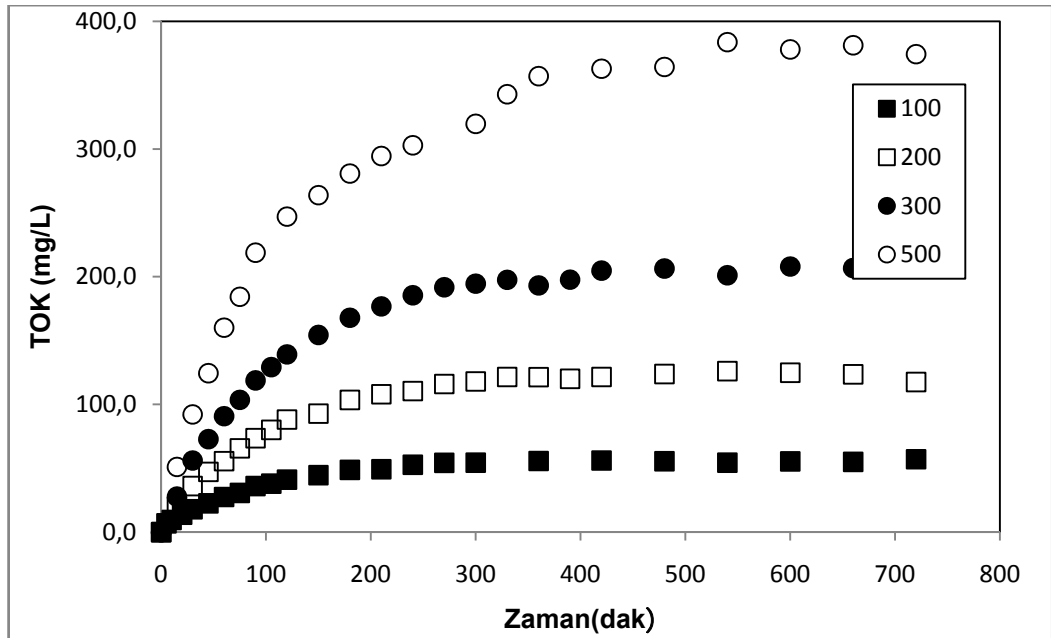
**Şekil 4.60.**  $t_h=2$  saat için farklı fenol besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki fenol konsantrasyonlarının değişimi

( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )



**Şekil 4.61.**  $t_h=2$  saat için farklı fenol besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonlarının değişimi

( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )

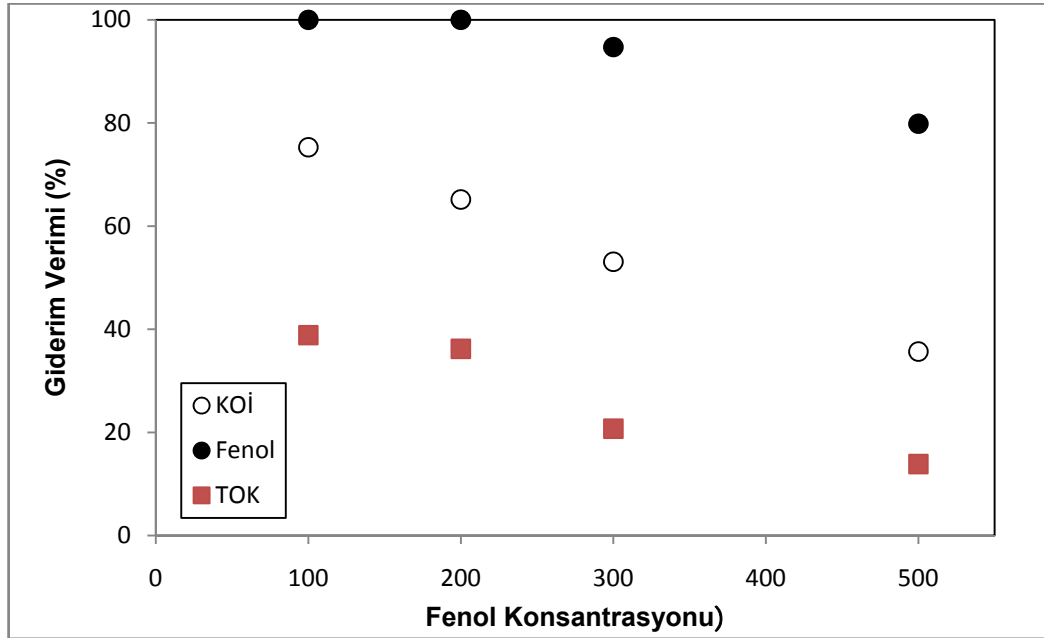


**Şekil 4.62.**  $t_h=2$  saat için farklı fenol besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki TOK konsantrasyonlarının değişimi

( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )

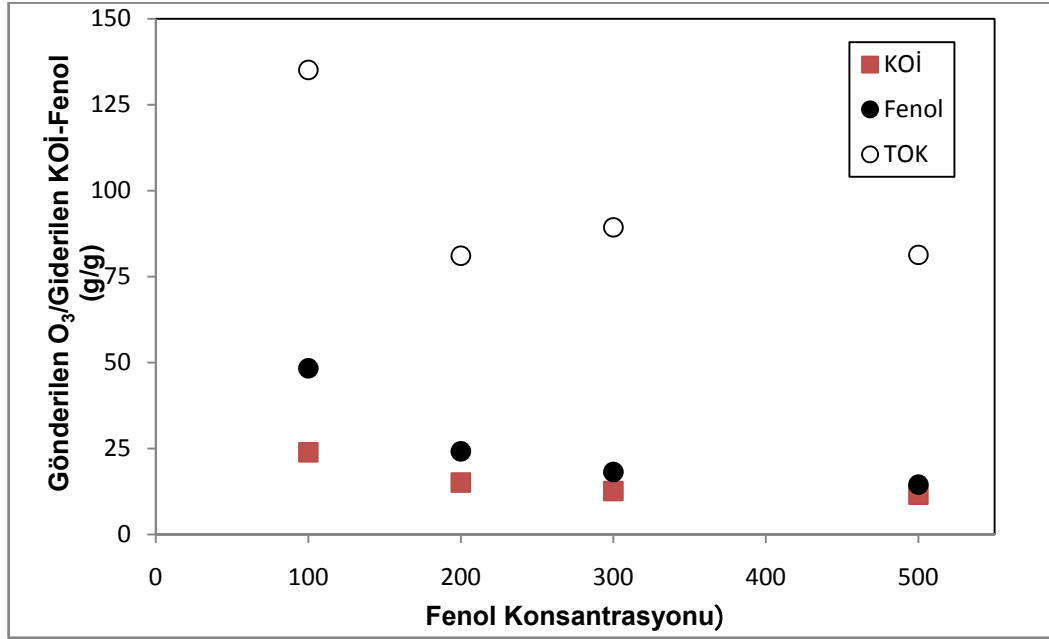


Sistemin kararlı hale ulaştığındaki verimleri hesaplandığında, artan fenol besleme konsantrasyonlarının çıkış suyu verimlerinin azalmasına neden olduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 4.63'te gösterilmiştir. 100 mg/L'de fenol giderim verimi %100 iken bu değer 500 mg/L'de %79,8'e gerilemiştir. Benzer şekilde KOİ verimleri de %75'den %35,7'ye, TOK verimleri ise %38,9'dan %13,9'a düşmüştür. Bu düşüşün nedeni, giderilen birim KOİ, fenol ve TOK başına harcanan ozon miktarının azalmasıdır. Bu durum Şekil 4.64'te gösterilmektedir. Reaktör içerisinde deneyler süresince çözünmüş ozon kaydedilememiştir. Bu gönderilen tüm ozonun hemen reaksiyona girdiğini göstermekte ve dolayısıyla reaksiyona giren miktar yerine gönderilen miktar üzerinden hesaplama yapılmıştır. Şekil 4.64'te, artan besleme değerleri ile verimlerin neden azaldığı da açıklanmaktadır. Örneğin 100 mg/L fenol içeren çözelti için 1 gram fenolün arıtımı için, 48 gram gönderilen ozon gazı miktarı, 500 mg/L için 14 grama düşmektedir. Hesaplanan diğer değerler fenol konsantrasyonu ile nihai arıtma verimleri değişiminin gösterildiği Çizelge 4.1'de verilmiştir.



**Şekil 4.63.**  $t_h=2$  saat için farklı fenol besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki fenol, KOİ ve TOK giderim verimlerinin değişimi

( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi= $\%40$ , Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )



**Şekil 4.64.** Kararlı halde giriş suyu fenol konsantrasyonu ile birim kirletici başına gönderilen ozon gazı kütlelerinin değişimi

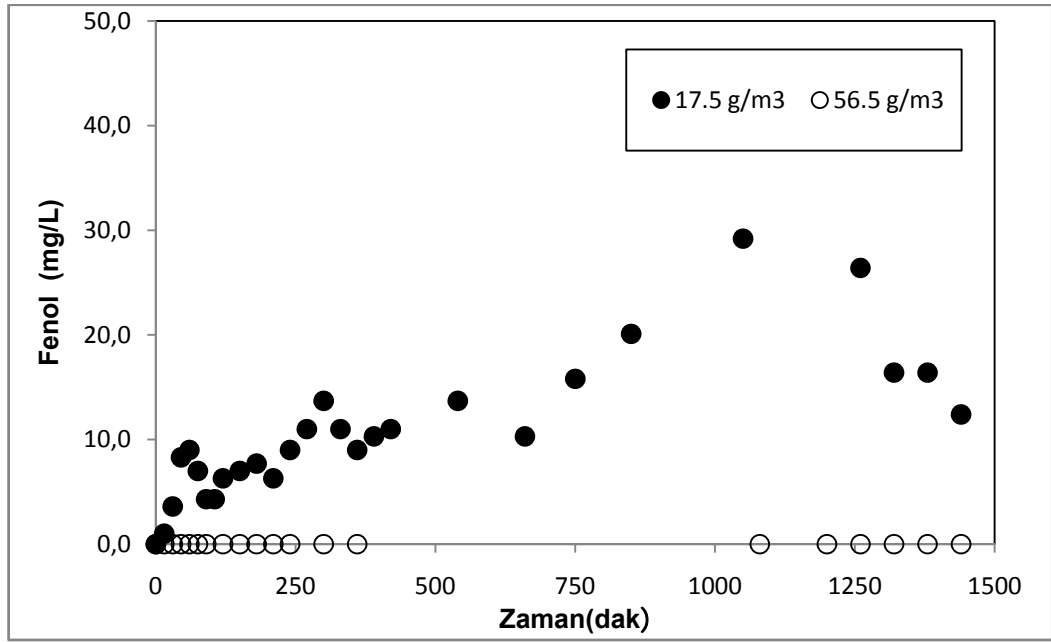
(Hidrolik Kalış Süresi=2 saat,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=11$ , Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu= $17,5 \text{ g/m}^3$ , Gönderilen Gaz Debisi= $250 \text{ L/saat}$ , Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi= $18 \text{ L}$ )

**Çizelge 4.1** Kararlı halde giriş suyu fenol konsantrasyonu ile arıtma verimleri ve birim kirletici başına gönderilen ozon gazı kütleleri

Fenol Konsantrasyonu	Giderim verimleri (%)			Birim giderilen kirletici başına gönderilen ozonun kütlesi (g/g)		
	KOİ	FENOL	TOK	$\text{O}_3/\text{Fenol}$	$\text{O}_3/\text{KOİ}$	$\text{O}_3/\text{TOK}$
100	75,2964	100	38,8651	48,37826	23,91701	135,1393
200	65,17193	100	36,2256	24,21301	15,13593	81,08356
300	53,10742	94,72388	20,73263	18,21595	12,67258	89,35438
500	35,69322	79,85851	13,87483	14,52207	11,58337	81,3525

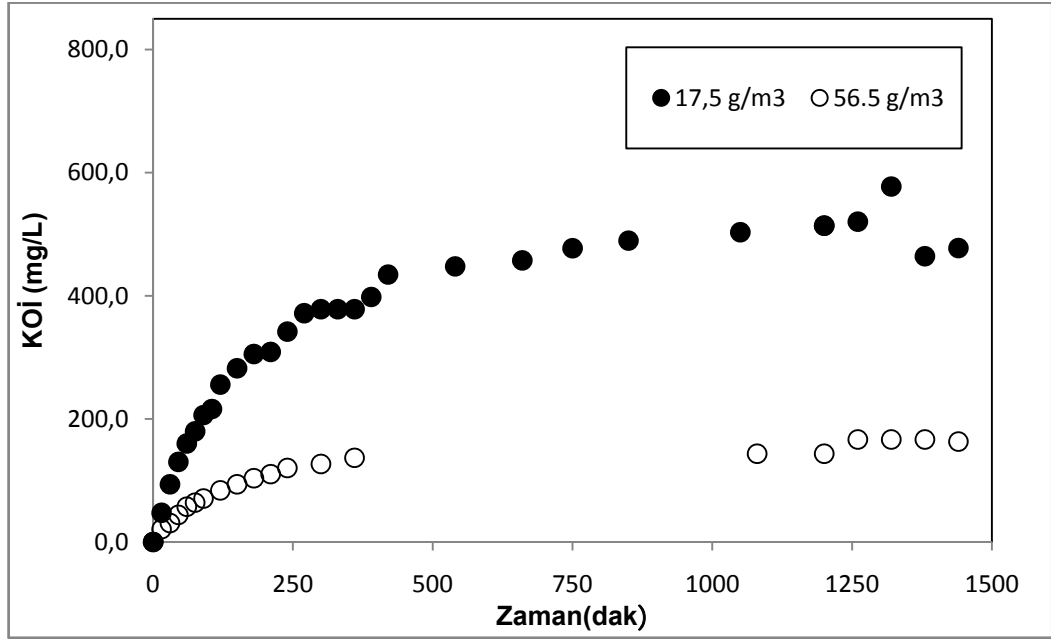
### 4.3.3. Ozon gazı konsantrasyonunun arıtma verimleri üzerine etkisi

Jet loop reaktöre beslenen ozon gazının etkisinin belirlenmesi için 2 farklı ozon gaz konsantrasyonunda çalışılmıştır. pH=11'de gerçekleştirilen çalışmada 17,5 ve 56.5 g/m<sup>3</sup> ozon gaz konsantrasyonunda 4 saatlik hidrolik kalış süresi boyunca reaktörden, reaktör hacminin yaklaşık 6 katı kadar su geçirilip, çıkış suyunda kirletici parametrelerin artık değişmediği zamana kadar denemelere devam edilmiştir. Bu şartlarda 500 mg/L giriş fenol konsantrasyonu ile beslenen reaktörün çıkış suyunda zamanla fenol, KOİ ve TOK değerlerinin değişimleri Şekil 4.65, 4.66 ve 4.67'de sırasıyla gösterilmiştir.



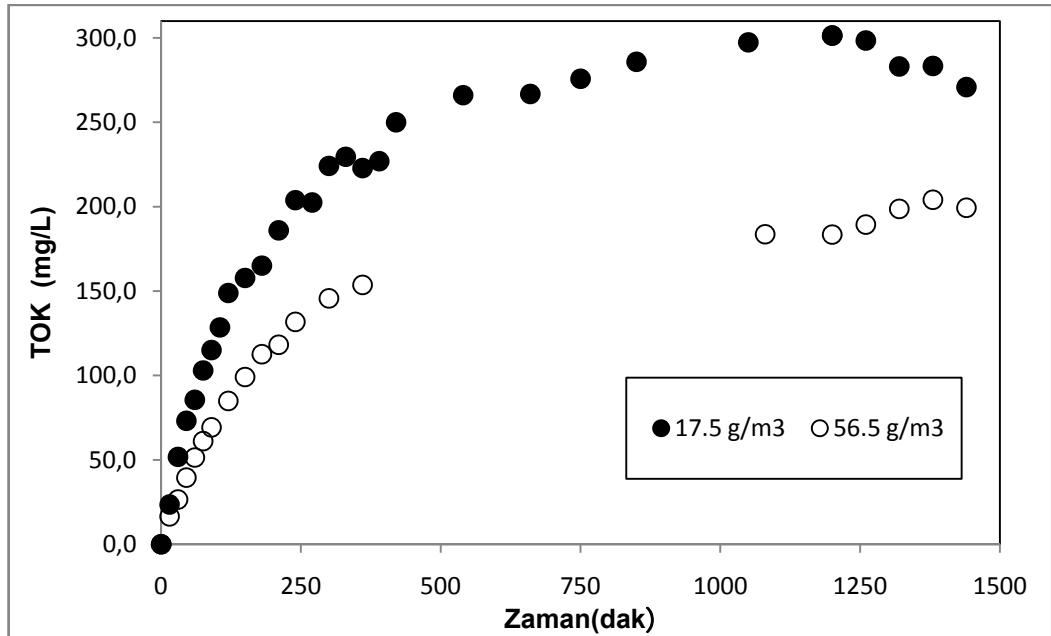
**Şekil 4.65.** Farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki fenol konsantrasyonlarının değişimi

( $t_h=4$  saat, Fenol Konsantrasyonu=500 mg/L,  $T=20^\circ\text{C}$ , pH=11, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.66.** Farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki KOİ konsantrasyonlarının değişimi

( $t_h=4$  saat, Fenol Konsantrasyonu=500 mg/L,  $T=20^\circ\text{C}$ , pH=11, Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.67.** Farklı ozon gazı besleme konsantrasyonlarında çıkış suyundaki TOK konsantrasyonlarının değişimi

( $t_h=4$  saat, Fenol Konsantrasyonu=500 mg/L,  $T=20^\circ\text{C}$ , pH=11, Gönderilen Ortalama  $\text{O}_3$  Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi=Kuru Hava, Cihaz Çalışma Kapasitesi=%40, Reaktör hacmi=18 L)

Şekil 4.65, 4.66 ve 4.67’de nihai durum için elde edilen arıtma verimleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.2** Farklı ozon gazı konsantrasyonlarında elde edilen kararlı hal çıkış suyu arıtma verimleri

Ozon gaz kons. g/m <sup>3</sup>	KOİ	Fenol	TOK
17,5	61,05	97,39	33,35
56.5	86,54	100	50,76

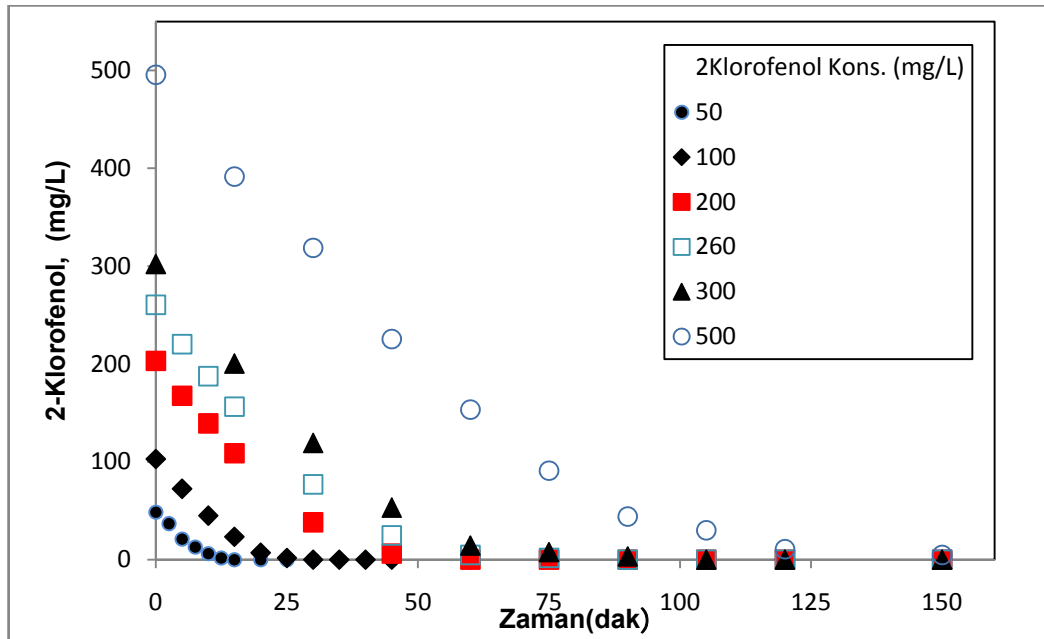
Ozon gaz konsantrasyonunun 17.5’den 56.5 g/m<sup>3</sup>’e yaklaşık 3 kat artırılmasının neticesinde, KOİ arıtma verimleri %41 oranında iyileşerek %86.54’e yükselmiş, TOK giderim değerleri ise %52 oranında artarak %50.76’ya çıkmıştır. Fenol giderim değerlerindeki artış ise sadece %3 oranında gerçekleşmiştir.

Elde edilen bulgular jet loop reaktörün fenol giderme konusunda son derece başarılı olduğunu göstermektedir. Fenolün parçalanması sonrası geriye kalan ara ürünlerin KOİ ve TOK cinsinden giderilmesi ise daha uzun zaman alan bir proses olmakla birlikte, jet loop reaktörün bu süreçleri klasik kabarcıklı reaktör ozonlama sistemlerine nazaran daha etkin yerine getirdiği söylenebilir.

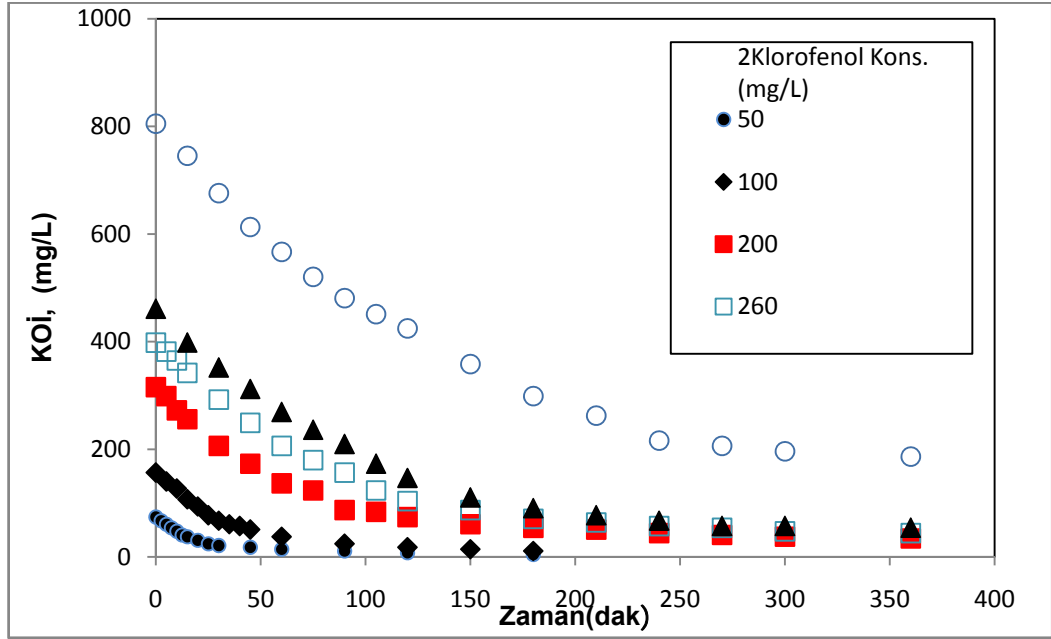
#### 4.4. Jet Loop Reaktörde Kesikli Yapılan Denemelerle 2-Klorofenolün Giderimi

##### 4.4.1. 2-Klorofenol başlangıç konsantrasyonunun etkisi ve aynı koşullarda fenol giderimi ile karşılaştırılması

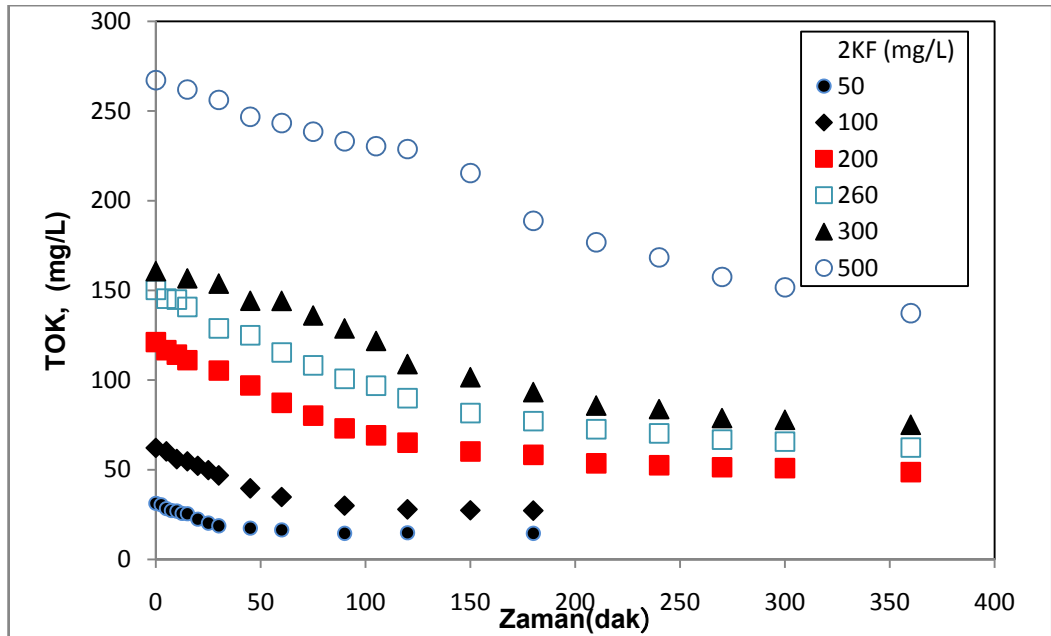
2-Klorofenol ile yapılan denemelerde jet loop reaktörde pH=11'de ve sıcaklık 20°C'de sabit tutulmuştur. Deneyler süresince sıvı sirkülasyon debisi 60 L/dak. olarak ayarlanmış ve tüm deneyler 18 L deiyonize su ile hazırlanmış 2-klorofenol çözeltilerinde yürütülmüştür. Deneyler süresince 2-klorofenol, KOİ ve TOK değerleri belli aralıklarla reaktörden alınan numunelerin analiz edilmesiyle takip edilmiştir.



**Şekil 4.68.** Farklı başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla 2-klorofenol konsantrasyonlarının değişimi  
(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

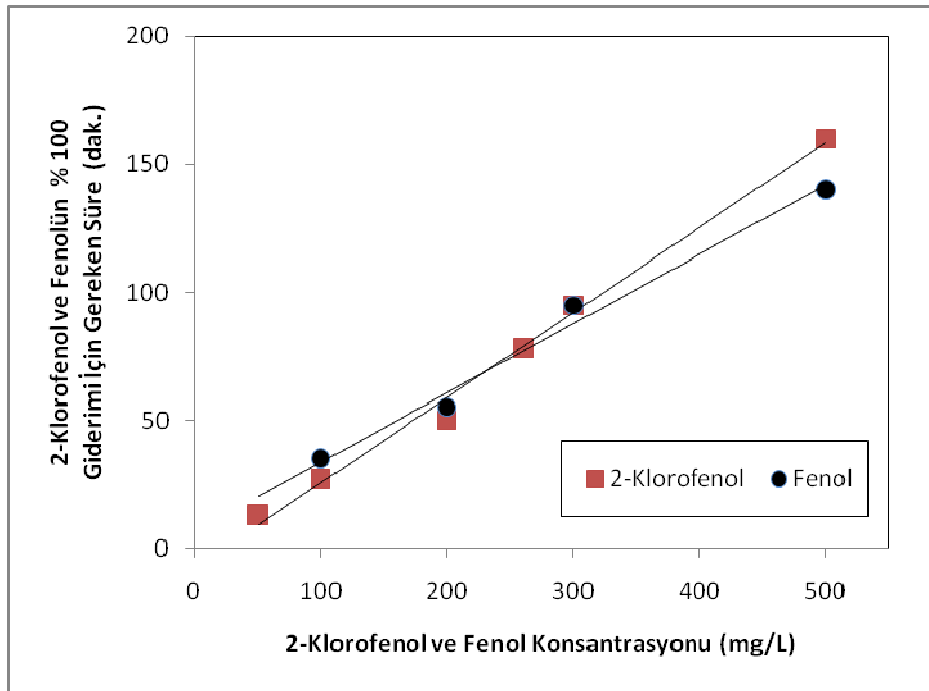


**Şekil 4.69.** Farklı başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi  
(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.70.** Farklı başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonu için jet loop reaktörde zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi  
(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

Şekil 4.71’de aynı koşullarda fenol ve 2-klorofenol içeren çözeltilerin jet loop reaktörde tamamen ara ürünlere dönüşmesi için gereken süreler gösterilmiştir. Her iki tür fenol bileşiği için ortamda tamamen tükenmesi için gereken sürelerin yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Ancak düşük konsantrasyonlarda 2-klorofenol, yüksek konsantrasyonlarda ise fenolün daha hızlı bir biçimde tükendiği söylenebilir. Artan konsantrasyonlar ile bu süreler orantılı bir biçimde artmaktadır. Ortalama olarak başlangıç konsantrasyonunun 7 katı kadar sürede fenollü bileşikler belirtilen şartlarda tamamen diğer ara ürünlere dönüşmektedir.



**Şekil 4.71.** 2-Klorofenol ve fenolün tamamen diğer ara ürünlere dönüşmesi için gereken sürelerin başlangıç fenol bileşikleri konsantrasyonları ile değişimi (pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

Şekil 4.72’de ise 6 saatlik ozonlama süresi sonunda elde edilen 2-klorofenol, KOİ ve TOK verimlerinin başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonları ile olan değişimleri verilmiştir. Şekil 4.72’den artan 2-klorofenol konsantrasyonları ile 2-klorofenol giderim verimlerinde değişim olmazken, KOİ ve TOK verimlerinin bir miktar azaldığını görülebilmektedir. KOİ değerlerindeki azalma %20 civarında olurken TOK açısından %

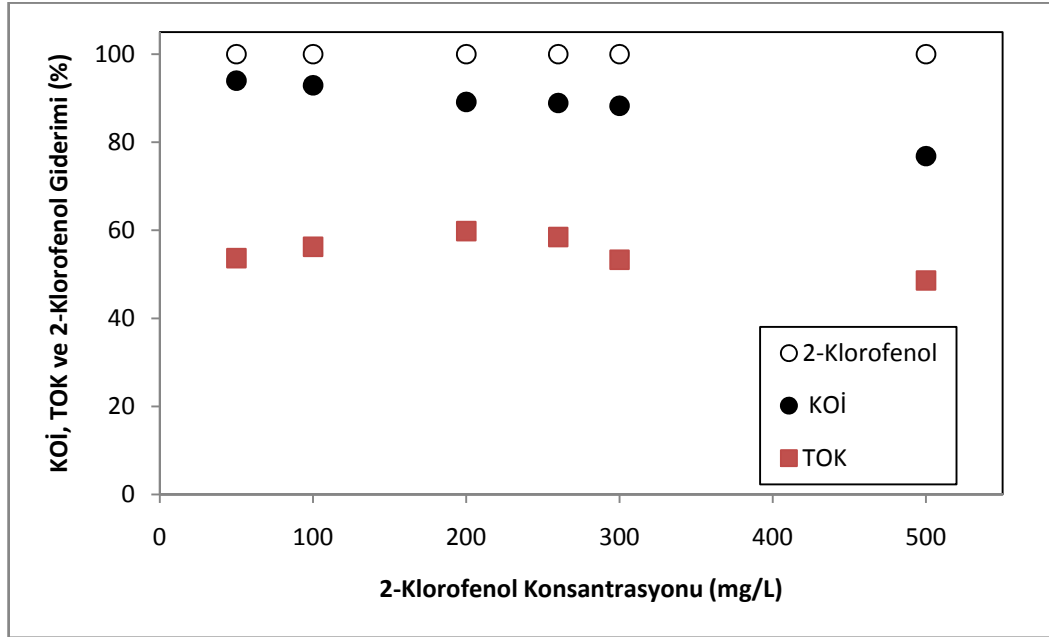


5'lik bir azalma söz konusu olmuştur. 6 saatlik elde edilen nihai arıtma verimleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

KOİ ve TOK cinsinden takip edilen değerler başlangıçta 2-klorofenol dahil olmak üzere tüm maddelerin KOİ ve TOK değeri olarak ölçülen değerdir. 2-klorofenolün hızlı parçalanması sonucu reaksiyonun başlangıcında hızlı ilerleyen proses, ara ürünlerin oluşumunu takiben yavaşlamaktadır. Sonuç olarak zamanla KOİ ve TOK cinsinden maddelerin azalma hızları, ortamda o andaki madde konsantrasyonu ve parçalanabilirliği ile yakından alakalıdır. Reaksiyon ilerledikçe daha zor parçalanan ara ürünlerin mevcudiyeti ozonlama hızlarını da doğal olarak yavaşlatmaktadır.

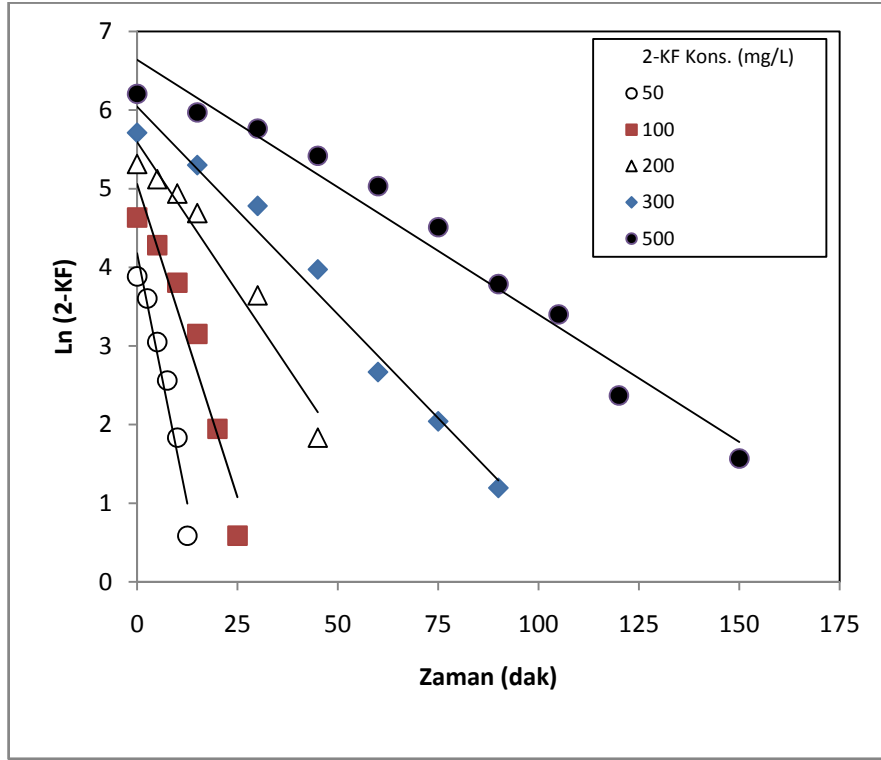
**Çizelge 4.3** Farklı 2-Klorofenol konsantrasyonlarında 6 saatlik ozonlama süresi sonunda elde edilen giderim yüzdeleri

2-Klorofenol Kons (mg/L)	Arıtma Verimleri (%)		
	2-Klorofenol	KOİ	TOK
50	100	93,99	53,67
100	100	92,94	56,27
200	100	89,15	59,82
260	100	88,91	58,48
300	100	88,27	53,33
500	100	76,85	48,61



**Şekil 4.72.** Farklı başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonlarında elde edilen 2-klorofenol, KOİ ve TOK giderim verimlerinin değişimi  
(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

Ozonlama ile 2-klorofenolün parçalanma hız sabitlerinin bulunması için, parçalanma hız derecesinin birinci dereceden olduğu kabul edilmiştir. Bu nedenle 2klorofenol konsantrasyonlarının Ln (2-KF) değerleri ile zaman arasında çizilen grafik Şekil 4.73’de gösterilmiştir. Bu grafikten elde edilen eğimler hesaplanmış ve reaksiyon hız sabitleri (k) değerleri bulunmuştur.

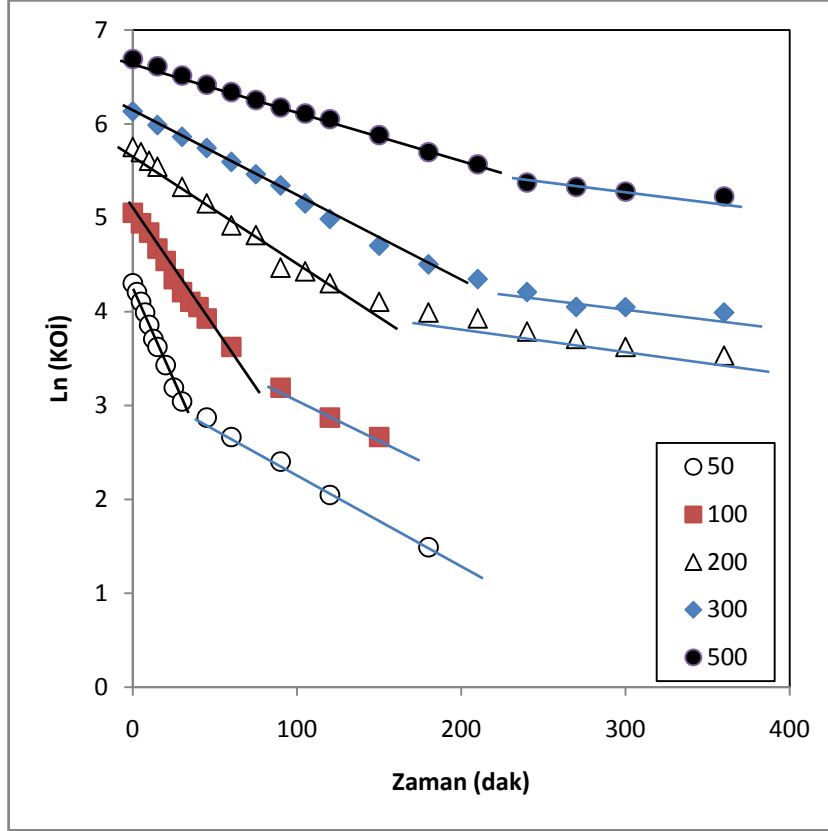


**Şekil 4.73.** 2-klorofenolün ozonla parçalanma hız sabitlerinin bulunması (pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

Reaksiyon hız sabitlerinin konsantrasyonla olan değişimi üssel bir fonksiyon olarak bulunmuş ve 2-klorofenol için bulunan eşitlik aşağıda gösterilmiştir;

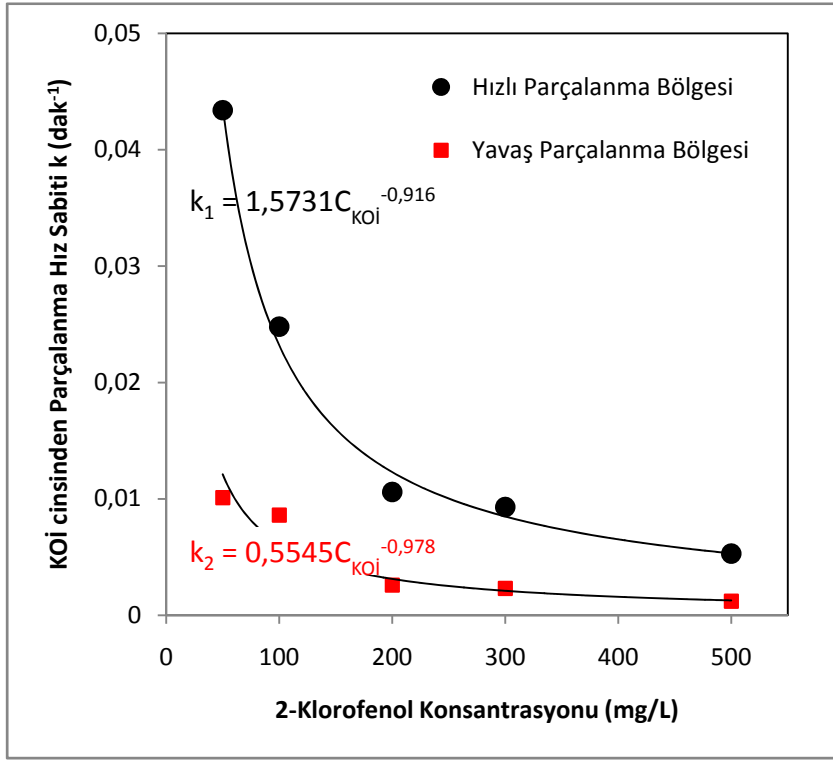
$$k = 9,7039C_{2-KF}^{-0,9136} \quad (4.3)$$

2-Klorofenolün zamanla parçalanması neticesinde oluşan ara ürünler KOİ ve TOK ile belirlenmiştir. Ozonlamanın başladığı andan itibaren ölçülen KOİ ve TOK henüz parçalanmamış 2-klorofenol bileşimini de kapsamaktadır. 2-klorofenol tamamen bittiğinde reaksiyon ara ürünlerle devam eder. Bu nedenle KOİ üzerinden 2-klorofenolün parçalanması ile alakalı parçalanma hız sabiti hesaplanacak olursa, parçalanma reaksiyonunun 1. dereceden gerçekleştiği kabul edilerek, reaksiyon hız sabitlerinin bulunması amacıyla ln (KOİ) ile zaman arasında çizilen ve Şekil 4.74'de gösterilen grafikten yararlanılmıştır.



**Şekil 4.74.** 2-klorofenolün ozonla parçalanma hız sabitlerinin KOİ cinsinden bulunması (pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

KOİ'ye göre 2-klorofenolün 1. dereceden kabul edilen reaksiyon ile parçalanması ile alakalı hız sabitlerinin bulunması için çizilen Şekil 4.74'de iki ayrı doğrusal bölgenin olması dikkat çekicidir. Bunun nedeni ozonlama prosesinin iki ayrı aşamadan meydana gelmesidir. Bu durum hızlı ozonlamanın olduğu ve Şekil 4.74'de doğrusal çizgilerle gösterilmiş olan birinci bölge ile daha yavaş ve zor parçalanan ara ürünlerin oksidasyona uğradığı anlara denk gelen ve ikincil çizgilerle gösterilmiş olan ikinci bölgedir. Yapılan hesaplamalarda her iki bölgenin eğimleri ayrı ayrı hesaplanmış ve Şekil 4.75'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.75.** KOİ cinsinden 2-klorofenolün hızlı ve yavaş parçalanma bölgelerine ait hız sabitlerinin başlangıç 2-klorofenol konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.75’den elde edilen 2-klorofenolün ozonlama hız sabitleri KOİ cinsinden aşağıdaki şekilde bulunmuşlardır. Ozonlamanın hızlı olduğu bölgede k değeri;

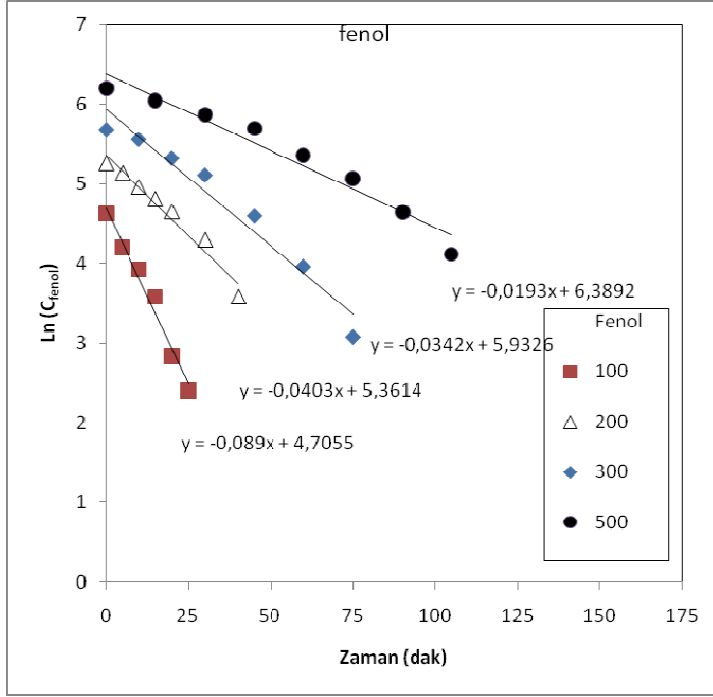
$$k_1 = 1,5731C_{KOI}^{-0,916} \quad (4.4)$$

yavaş olduğu bölgede ise,

$$k_2 = 0,5545C_{KOI}^{-0,978} \quad (4.5)$$

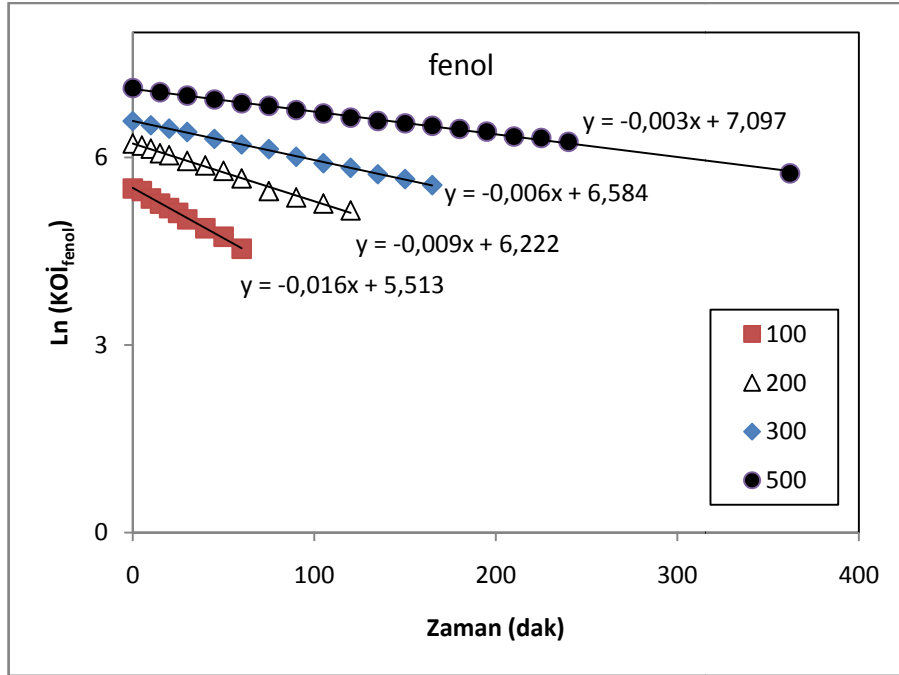
olarak hesaplanmıştır.

Aynı şartlarda fenol için yapılan deneylerde ozonlama ile reaksiyon hız sabitleri de bulunmuştur. Bu işleme ait grafikler Şekil 4.76 ve Şekil 4.77’de gösterilmektedir.



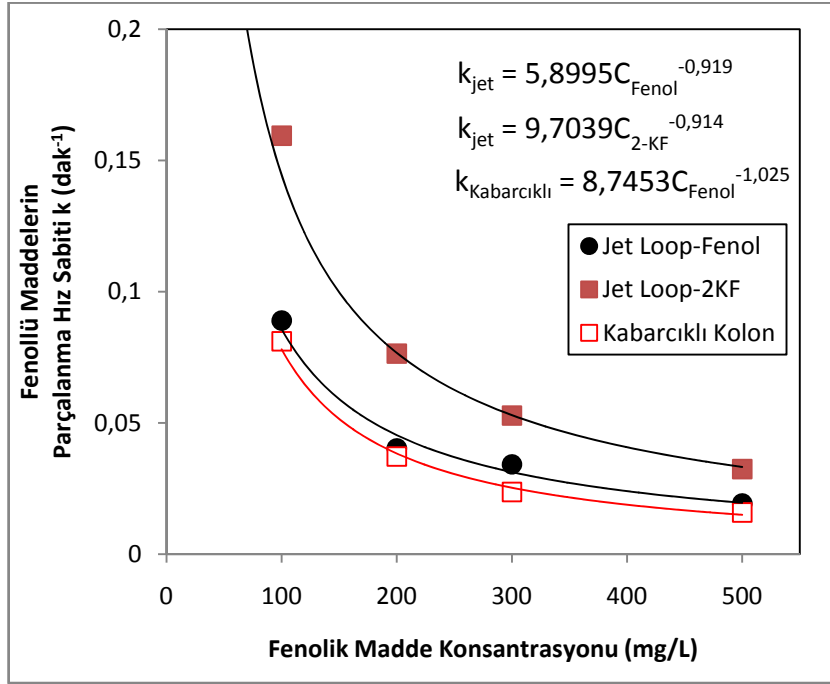
**Şekil 4.76.** Fenolün ozonla parçalanma hız sabitlerinin bulunması

(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

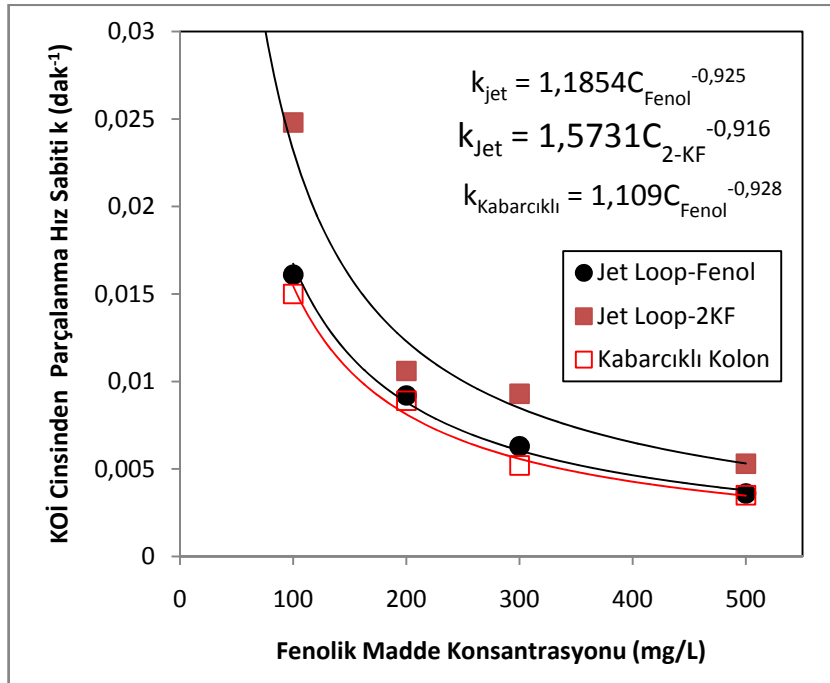


**Şekil 4.77.** Fenolün ozonla parçalanma hız sabitlerinin KOİ cinsinden bulunması

(pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Konsantrasyonu=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)



Şekil 4.78. Fenol ve 2-klorofenolün jet loop ve kabarcıklı kolonda ozonlanma ile parçalanma hız sabitlerinin fenolik madde konsantrasyonu ile değişiminin karşılaştırılması



Şekil 4.79. KOİ cinsinden fenol ve 2-klorofenolün jet loop ve kabarcıklı kolondaki parçalanma hız sabitlerinin fenolik madde konsantrasyonları ile değişimlerinin karşılaştırılması

Elde edilen  $k$  değerlerinin başlangıç fenol konsantrasyonu ile değişimleri de Şekil 4.78'de verilmiştir. Reaksiyon hız sabitlerinin konsantrasyonla olan değişimi üssel bir fonksiyon olarak bulunmuş ve fenol için bulunan eşitlik 4.6'da aşağıda gösterilmiştir. Benzer şekilde KOİ cinsinden bulunan hız ifadesinin konsantrasyonla olan değişimi ise Şekil 4.79'da verilmektedir. Bulunan ifade ise eşitlik 4.7'de verilmektedir.

$$k = 5,8995C_{\text{Fenol}}^{-0,919} \quad (4.6)$$

$$k = 1,1854C_{\text{KOİ}}^{-0,925} \quad (4.7)$$

Elde edilen  $k$  değerleri Çizelge 4.4'te eşitlikler ise Çizelge 4.5'te karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Çizelge 4.4'te kabarcıklı kolon reaktörde yapılan arıtım çalışmalarından elde edilen birinci derece parçalanma hız sabitleri de verilmiştir. Böylece fenolün ozonlanmasıyla ilgili olarak kabarcıklı ve jet loop reaktörlerin karşılaştırmasını yapmak mümkündür.

**Çizelge 4.4** Birinci derece ozonlama hız sabitlerinin başlangıç konsantrasyonları ile değişimleri

Konsantrasyon (mg/L)	2-Klorofenol		Fenol	
	$k_{(2-KF)}$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_{(KOİ)}$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_{(Fenol)}$ (dak <sup>-1</sup> )	$k_{(KOİ)}$ (dak <sup>-1</sup> )
50	0,2547	0,0434	-	-
100	0,1594	0,0248	0,0890	0,0161
200	0,0764	0,0106	0,0403	0,0092
300	0,0528	0,0093	0,0342	0,0063
500	0,0324	0,0053	0,0193	0,0036

Çizelge 4.4 değerlendirildiğinde gerek fenol gerekse de oluşan ara ürünlerin 2-klorofenole kıyasla daha yavaş parçalandığı görülmektedir. 2-klorofenol fenole göre neredeyse iki kat daha hızlı parçalanmaktadır. Ancak ara ürünlerin parçalanmasında oluşan ara ürünlerin benzerliği nedeniyle reaksiyon hızları arasındaki farkın fazla olmadığı sonucuna varılmıştır.



**Çizelge 4.5** Hız sabitlerinin konsantrasyonlarla değişimlerini veren ifadelerin karşılaştırılması

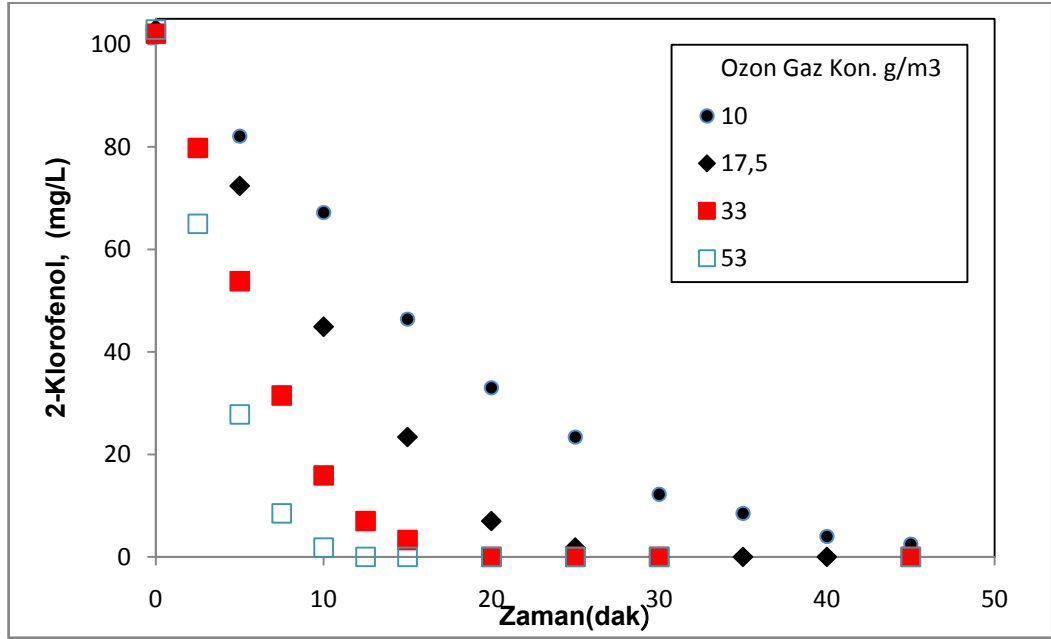
	Fenol Cinsinden (dak <sup>-1</sup> )	KOİ Cinsinden (dak <sup>-1</sup> )
Fenol Jet loop	$k = 5,8995C_{\text{Fenol}}^{-0,9189}$	$k = 1,1854C_{\text{KOİ}}^{-0,925}$
Fenol Kabarcıklı Kolon	$k = 8,7453C_{\text{Fenol}}^{-1,025}$	$k = 1,109C_{\text{KOİ}}^{-0,928}$
2-Klorofenol	$k = 9,7039C_{2\text{-KF}}^{-0,9136}$	$k_1 = 1,5731C_{\text{KOİ}}^{-0,916}$ $k_2 = 0,5545C_{\text{KOİ}}^{-0,978}$

Elde edilen veriler sonucu jet loop reaktörün kabarcıklı kolon reaktöre kıyasla fenolü arıtmada biraz daha iyi performans sergilediği görülmektedir. Yine 2-klorofenolün fenole göre jet loop reaktörde daha hızlı bir biçimde parçalandığı sonucuna varılmıştır. KOİ giderimi olarak da olaya bakıldığında 2-klorofenolün ozonlanmasında ortaya çıkan ara ürünler fenolün ara ürünlerinin parçalanmasından daha hızlı bir şekilde okside olmaktadır

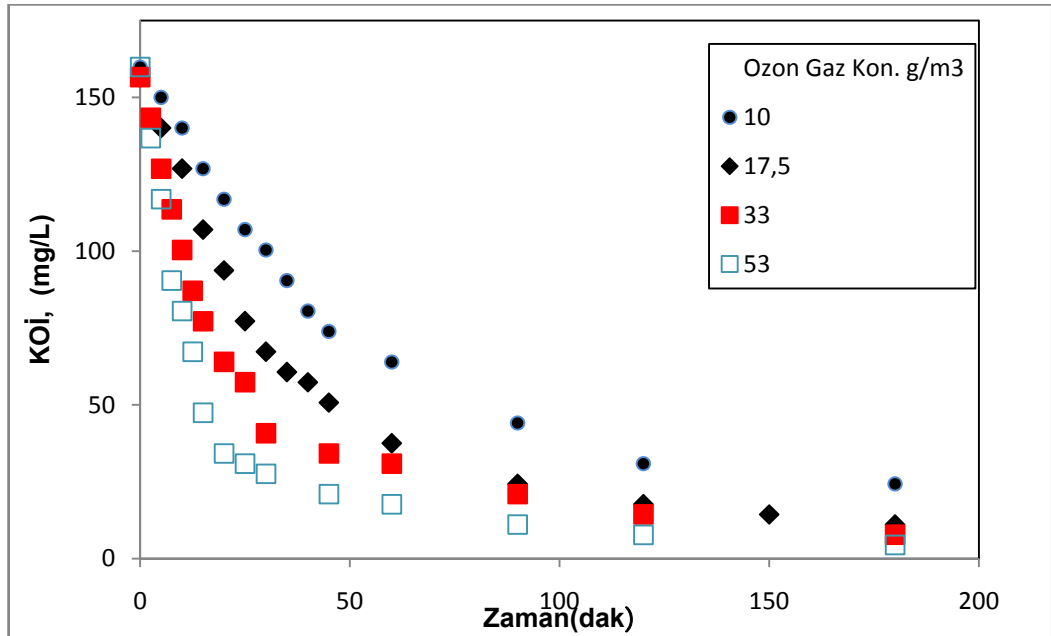
#### 4.4.2. Ozon gaz konsantrasyonunun 2-Klorofenol giderimi üzerine etkisi ve aynı koşullarda fenol giderimi ile karşılaştırılması

Jet loop reaktörde 2-klorofenolün giderimi üzerine ozon gazı konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan denemelerde pH değeri 11'e sabitlenmiş ve sıcaklık 20 °C'de tutulmuştur. Deneyler süresince sıvı sirkülasyon debisi 60 L/dak. olarak sabit tutulmuştur. Tüm deneyler 18 L deiyonize su ile hazırlanmış 100 mg/L'lik 2-klorofenol çözeltilerinde yürütülmüştür. Deneyler süresince 2-klorofenol, KOİ ve TOK değerleri belli aralıklarla reaktörden alınan numunelerin analiz edilmesiyle takip edilmiştir.

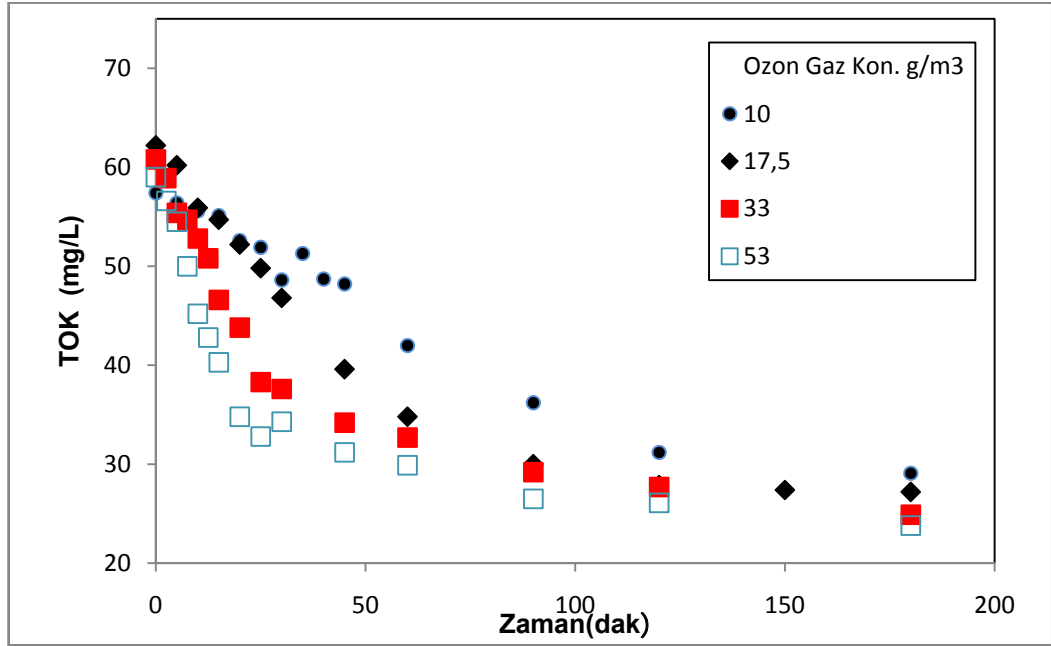
Şekil 4.80'den reaktördeki 2-klorofenolün 10 g/m<sup>3</sup> ozon gazında 50 dakika içinde tamamen ara ürünlere dönüştüğü, ozon gazı konsantrasyonunun 53 g/m<sup>3</sup>'e çıkartılmasıyla 11 dakika da tüm dönüşümün tamamlandığı görülmektedir.



**Şekil 4.80.** Farklı ozon gazı konsantrasyonları için jet loop reaktörde zamanla 2-klorofenol konsantrasyonlarının değişimi  
(2-klorofenol konsantrasyonu=100 mg/L, pH=11, T=20 °C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)



**Şekil 4.81.** Farklı ozon gazı konsantrasyonları için jet loop reaktörde zamanla KOİ konsantrasyonlarının değişimi  
(2-klorofenol konsantrasyonu=100 mg/L, pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

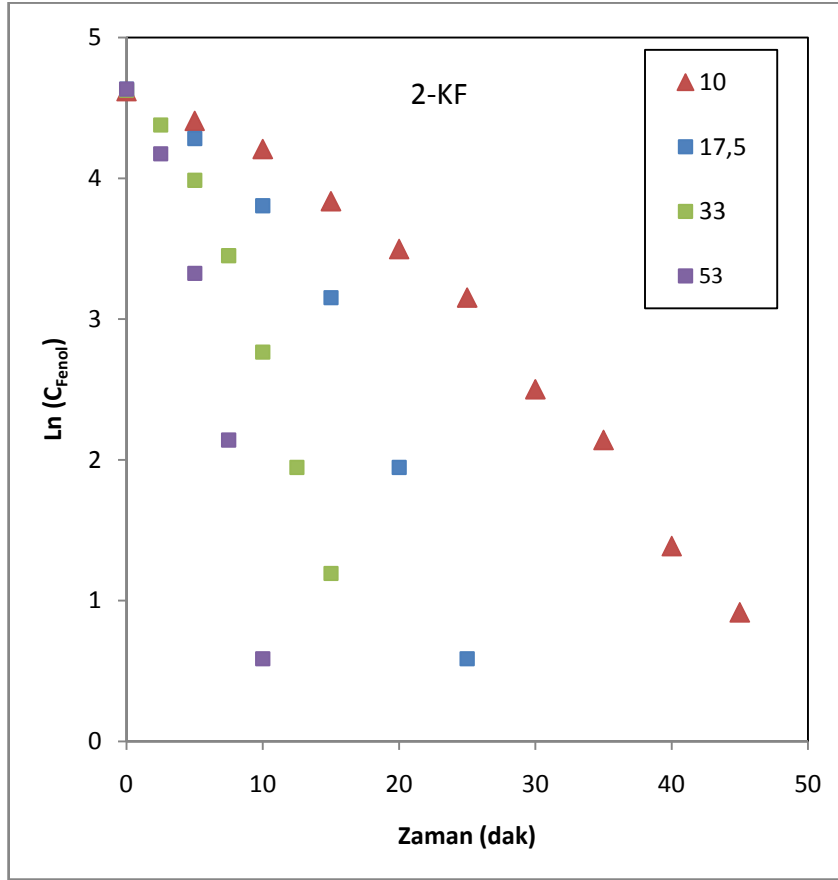


**Şekil 4.82.** Farklı ozon gazı konsantrasyonları için jet loop reaktörde zamanla TOK konsantrasyonlarının değişimi

(2-klorofenol konsantrasyonu=100 mg/L, pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

KOİ değerleri açısından ilk 50 dakika içinde hızlı bir biçimde parçalanma yaşanırken, daha sonraki ozonlama periyodunda KOİ değerlerinin daha yavaş düştüğü görülmektedir. Özellikle yüksek ozon gazı değerlerinde daha belirgin olan bu durum TOK değerlerinde de görülmektedir. Artan ozon gazı konsantrasyonları ozonla doğrudan tepkimeye giren ara ürünlerin daha kısa sürede tükenmesine yol açarken, geriye kalan yavaş parçalanmış araürünlerin ozonlanması ise zaman almaktadır.

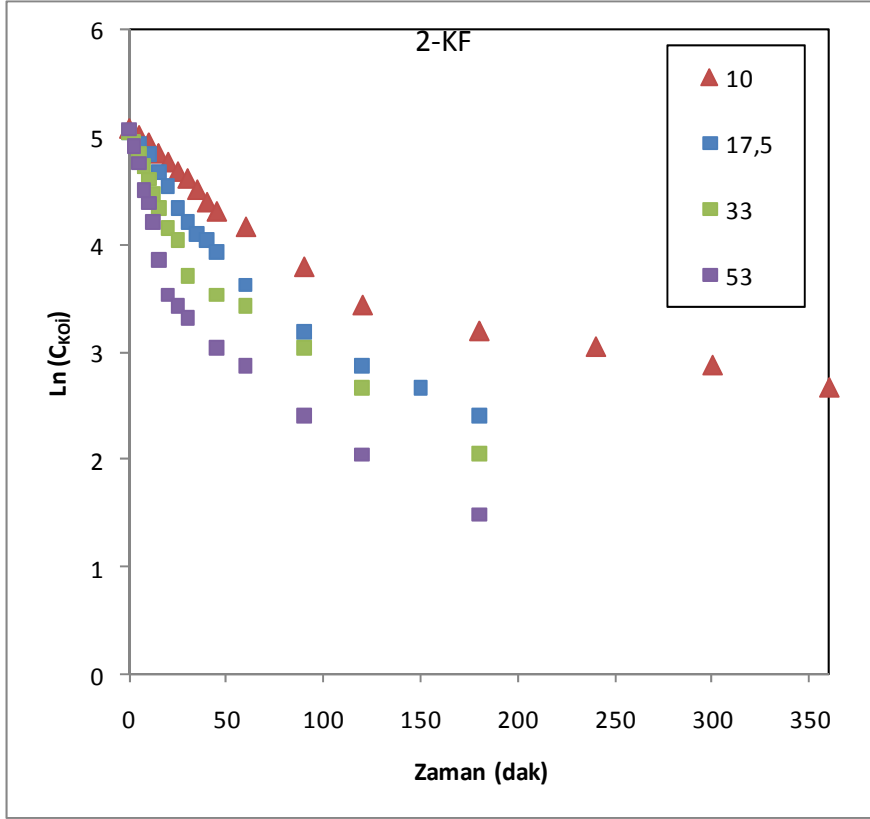
2-klorofenolün ozonlanmasında ozon gazının etkisi incelenirken zamanla 2-klorofenol ve KOİ değerlerinin 1. dereceden bir reaksiyonla azaldığı kabul edilerek parçalanma veya azalma hız sabitlerinin belirlenmesi amacıyla 2-klorofenol için Şekil 4.83, KOİ için ise 4.84 numaralı grafikler çizilmiştir. Şekil 4.83'den hesaplanan eğimler için reaksiyonun başlangıç bölgeleri seçilmiştir. Benzer şekilde aynı koşullarda 100 mg/L fenol içeren durumda jet loop ve kabarcıklı kolonda yapılan ozonlama çalışmalarının sonuçları değerlendirilmiş ve elde edilen k reaksiyon hız sabitleri Şekil 4.85'de verilmiştir.



**Şekil 4.83.** 2-Klorofenolün farklı ozon gazı konsantrasyonlarında ozonla parçalanma hız sabitlerinin bulunması

(2-klorofenol konsantrasyonu=100 mg/L, pH=11, T=20 °C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17.5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

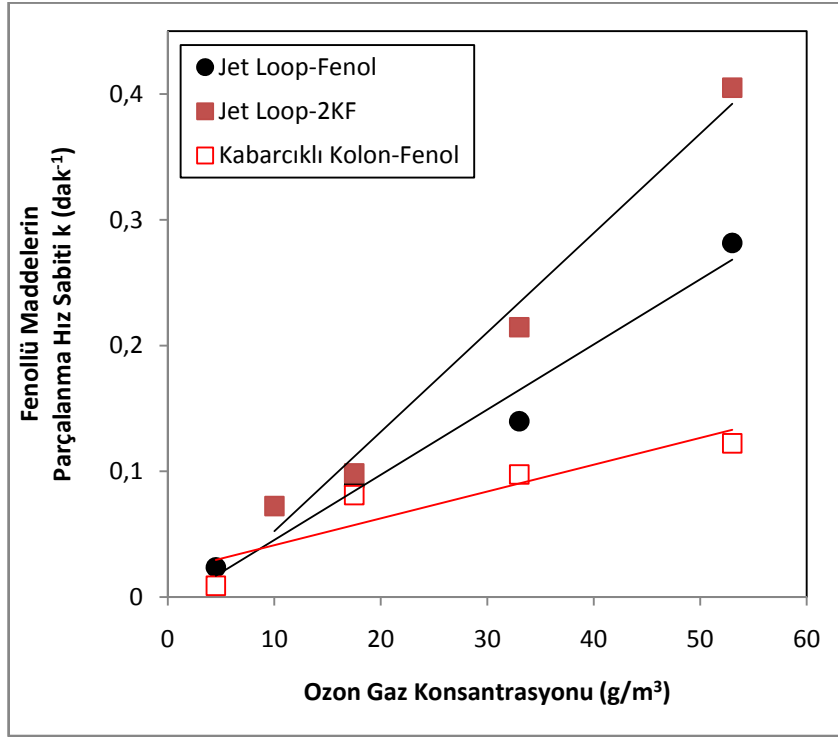
Şekil 4.84’de verilen KOİ esaslı parçalanma hız sabitlerinin değerlendirilmesinde ise iki ayrı eğim göze çarpmaktadır. Bu değişimler hızlı ve yavaş parçalanma bölgelerine göstermektedir. Artan ozon gaz konsantrasyonları ortamdaki ozonla tepkimeye hazır moleküllerin daha kısa sürede tükenmesine yol açıp, yavaş reaksiyon bölgesine daha kısa sürede ulaşılmasına yol açmaktadır. Düşük ozon gaz konsantrasyonlarında ozona daha dirençli doymuş karboksilik asitler, aldehitler gibi ara ürünlerin oluşumu geç olacağından KOİ değerlerinin daha yavaş düşme evresi de daha geç gerçekleşmeye başlamaktadır.



**Şekil 4.84.** 2-Klorofenolün farklı ozon gazı konsantrasyonlarında ozonla parçalanma hız sabitlerinin KOİ cinsinden bulunması

(2-klorofenol konsantrasyonu=100 mg/L, pH=11, T=20°C, Gönderilen Ortalama O<sub>3</sub> Gazı Kons.=17,5 g/m<sup>3</sup>, Gönderilen Gaz Debisi=250 L/saat, Gaz Tipi= kuru hava, Reaktör hacmi=18 L)

Şekil 4.84’de KOİ değerlerinin değişim hızları ile ilgili olarak hesaplanan değerler, aynı koşullarda jet loop reaktör ve kabarcıklı kolon reaktörde de hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.85’de grafiksel olarak verilmiştir. Kritik nokta olarak da adlandırılan bu kırılma anına ulaşma süresi ortamdaki diğer kimyasal türlere de yakından bağlıdır. Özellikle karbonatların varlığı ozonun oksidasyon kapasitesini inhibe ederler. Böylece yüksek pH’larda KOİ değerlerinde beklenildiği gibi daha fazla azalmalara rastlanılmaz.



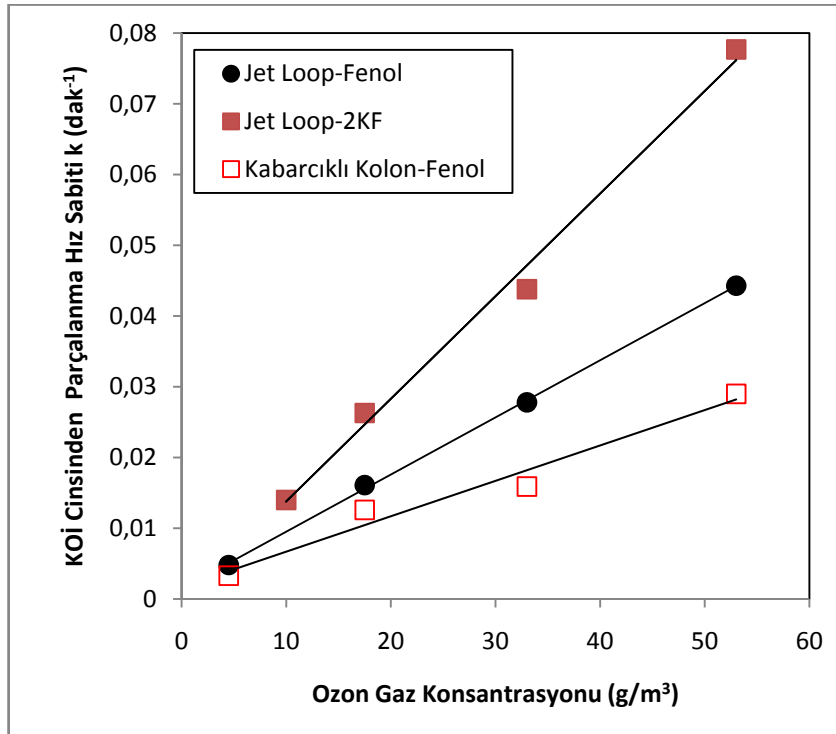
**Şekil 4.85.** Fenol ve 2-klorofenolün jet loop ve kabarcıklı kolonda ozonlanma ile parçalanma hız sabitlerinin ozon gazı konsantrasyonu ile değişiminin karşılaştırılması

Şekil 4.85’de 2-klorofenolün aynı koşullarda fenole göre, artan ozon gaz konsantrasyonlarında daha hızlı parçalandığı açıkça görülmektedir. Benzer şekilde jet loop reaktörde fenolün parçalanmasında kabarcıklı kolona nazaran artan ozon gaz konsantrasyonlarında daha iyi performans elde edilebilmektedir.

Jet loop reaktör ve kabarcıklı kolon reaktörde hesaplanan ve çeşitli ozon gaz konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4.6'de verilmiştir.

**Çizelge 4.6** Birinci derece ozonlama hız sabitlerinin ozon gaz konsantrasyonları ile değişimleri

Reaktör Tipi	Jet Loop Reaktör					Kabarcıklı Kolon	
Fenol Bileşiği	2-Klorofenol=100 mg/L			Fenol=100 mg/L			
O <sub>3</sub> Gaz konsantrasyonu (g/m <sup>3</sup> )	k <sub>(2-KF)</sub> (dak <sup>-1</sup> )	k <sub>1 (KOİ)</sub> (dak <sup>-1</sup> )	k <sub>2 (KOİ)</sub> (dak <sup>-1</sup> )	k <sub>(Fenol)</sub> (dak <sup>-1</sup> )	k <sub>(KOİ)</sub> (dak <sup>-1</sup> )	k <sub>(Fenol)</sub> (dak <sup>-1</sup> )	k <sub>(KOİ)</sub> (dak <sup>-1</sup> )
4,5				0,0237	0,0048	0,0090	0,0033
10	0,0724	0,0140	0,0029				
17,5	0,0984	0,0263	0,0099	0,0890	0,0161	0,0811	0,0126
33	0,2146	0,0438	0,0112	0,1398	0,0278	0,0975	0,0159
53	0,4051	0,0777	0,0129	0,2816	0,0443	0,1223	0,0290



**Şekil 4.86.** KOİ cinsinden fenol ve 2-klorofenolün jet loop ve kabarcıklı kolondaki parçalanma hız sabitlerinin ozon gazı konsantrasyonu ile değişimlerinin karşılaştırılması

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Jet loop ve kabarcıklı kolon reaktörlerde ozonlama ile fenol ve klorlanmış fenollerin uzaklaştırılması performansının test edildiği araştırmamızda üç aşamalı bir laboratuvar çalışması yürütülmüştür.

Çalışmanın birinci aşamasında kabarcıklı kolon reaktörde kesikli denemeler yapılmıştır. Fenol için kabarcıklı kolon reaktörde yapılan kesikli denemelerde çeşitli parametreler ayrı ayrı test edilmiştir. Bu parametreler; pH (2, 5, 7, 9.11), ozon gazı konsantrasyonu ( $4,4 \sim 56,5 \text{ g/m}^3$ ) ve fenol konsantrasyonu (100 ~ 1000 mg/L) dir. Kabarcıklı kolonda öncelikle 100 mg/L fenol konsantrasyonu için, pH kontrollü ve pH kontrolsüz deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde pH kontrolü yapmanın fenol ve 2-kloro fenol gideriminde daha etkili olduğu görülmüş ve yapılan diğer deneylere pH kontrollü olarak devam edilmiştir.

Arıtım deneylerinde farklı pH değerleri çalışılmış ve en iyi verim pH=11 değerinde elde edilmiştir. Kabarcıklı kolonda farklı ozon konsantrasyonlarında çalışılmış ve reaktöre gönderilen ozon gazı konsantrasyonu arttıkça fenolün giderimi çok daha kısa sürede yapılmıştır. Örneğin,  $4,4 \text{ g/m}^3$  ozon gaz besleme değerinde 100 mg/L fenolün ara ürünlere tamamen parçalanması 250 dakika sürerken, bu süre  $53,5 \text{ g/m}^3$  ozon gazı değerinde 13 dakikaya kadar düşmektedir. Başlangıç fenol konsantrasyonlarının etkisi incelendiğinde ise artan konsantrasyonların fenolün ara ürünlere tamamen parçalanması süresini doğrusal bir biçimde artırdığı görülmüştür. Dolayısıyla fenol konsantrasyonu arttıkça, fenol giderimi için gereken süre uzamaktadır.

Fenolün parçalanmasında en önemli parametrenin pH olduğu görülmüş ve yüksek pH değerlerinde yıkım hızının önemli ölçüde arttığı ortaya konulmuştur. Yüksek konsantrasyona sahip fenol çözeltisi pH=11'de diğer düşük pH değerlerine göre daha kısa sürede giderilmektedir.



Tüm deneylerde başlangıç fenol konsantrasyonu arttıkça açık sarıdan, sarı-kahve ve siyaha kadar değişen ara ürünlerden kaynaklanan renk meydana gelmiş ve bu renk tamamen giderilinceye kadar ozonlamaya devam edilmiştir. Bu renk değişimi ile deneyler dışarıdan gözle takip edilebilmiş ve başlangıçtaki renk elde edilinceye kadar deneylere devam edilmiştir.

Yapılan tüm deneylerde KOİ ve TOK parametreleri de incelenmiştir. Deneyler sonucunda, KOİ değerlerindeki azalmanın fenolün azalışına göre daha yavaş, TOK giderim yüzdelerinin ise en yavaş azalan parametre olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında jet loop reaktörde kesikli denemeler ile fenol ve 2- kloro fenol giderimi yapılmıştır. Jet loop reaktörde de kabarcıklı kolon reaktörde kullanılan deney parametreleri (pH, ozon gazı konsantrasyonu, fenol konsantrasyonu) kullanılarak deneyler yapılmış ve elde edilen deney sonuçları kabarcıklı kolon reaktörle karşılaştırılmıştır. Yapılan kıyaslamada, fenol giderimi açısından yüksek pH'larda jet loop reaktör ile kabarcıklı kolon reaktörün performansının neredeyse aynı olduğu ancak pH değeri küçüldükçe jet loop reaktörün kabarcıklı kolon reaktöre göre daha iyi bir performans sergilediği görülmüştür.

Yapılan deneyler sonucu, KOİ giderimi için jet loop reaktörün daha iyi performans sergilediği, TOK giderimi açısından her iki reaktörün yaklaşık aynı performansı sergilediği görülmüştür.

4,4-53,5 g/m<sup>3</sup> arasındaki ozon gazı konsantrasyonlarında yapılan, ozon gazının etkisini belirleme deneylerinde ise artan gaz konsantrasyonların her iki tip reaktördeki performansları birbirine yaklaştırdığı görülmüştür. Düşük ozon gaz konsantrasyonlarında daha etkili olan jet loop reaktör, yüksek ozon gaz konsantrasyonlarında kabarcıklı kolon reaktör ile hemen hemen aynı düzeyde performans sergilemiştir.

Başlangıç fenol konsantrasyonlarının etkisi ile alakalı karşılaştırma deneylerinde ise jet loop reaktörün artan fenol konsantrasyonlarda kabarcıklı kolon reaktörlere göre daha iyi performans sergilediği anlaşılmıştır. Şöyle ki; 100 mg/L fenol konsantrasyonu için yaklaşık aynı sürede arıtımı tamamlayan iki reaktör, söz konusu 1000 mg/L fenol olduğunda çok farklı sürelerde fenolün parçalanmasına yol açmaktadır. Kabarcıklı kolon reaktörde 1000 mg/L fenol yaklaşık 400 dakikada parçalanırken, bu süre jet loop reaktörde 275 dakikaya inmektedir. Artan fenol konsantrasyonları her iki reaktör arasındaki süre farkını da açmaktadır. Bir başka deyişle jet loop reaktörler yüksek konsantrasyonlardaki fenollü sular için daha avantajlı görülmektedir.

Jet loop reaktörde 2-klorofenolün kesikli arıtımı üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda ise 50-500 mg/L aralığında çalışılmış ve yaklaşık 2 saatlik süre sonunda tüm 2-klorofenol konsantrasyonlarında %100 verim elde edilmiştir. 2-klorofenolün parçalanma sürelerinin aynı konsantrasyonlardaki fenol için bulunan sürelerle yakın olduğu bulunmuştur. 6 saatlik ozonlama süresi sonunda 500 mg/L için KOİ'de %77, TOK'da ise %48 verime ulaşılmıştır.

Artan 2-klorofenol konsantrasyonları ile ozonla direk reaksiyona giren maddelerin tükenmesi ve daha yavaş parçalanarak ara ürünlerin artması neticesinde giderim hızlarının azaldığı tespit edilmiştir. 2-klorofenolün ve KOİ'nin azalması birinci dereceden kabul edilerek reaksiyon hız sabitleri belirlenmiş ve KOİ değerlerindeki azalmanın iki ayrı hız sabiti ile açıklanabileceği sonucuna varılmıştır. Bu durumun başlangıçta var olan kolay parçalanarak organik maddelerin zamanla tükenmesi ve daha zor parçalanarak ara ürünlerin ortaya çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle başlangıçta hızlı bir biçimde azalan KOİ değerleri, kritik noktadan sonra daha yavaş artılmakta ve bu durum özellikle düşük fenol konsantrasyonları ve yüksek ozon gaz değerlerinde daha belirgin bir biçimde ortaya çıkmaktadır.

Elde edilen k hız sabitlerinin 2-klorofenol ve fenol için karşılaştırılması yapıldığında ise 2-klorofenolün fenole göre daha hızlı parçalandığı, oluşan ara ürünlerin KOİ'sin de buna paralel olarak daha kısa sürede arıtıldığı belirlenmiştir. Benzer şekilde 100 mg/L

2-klorofenol derişimi için yapılan farklı ozon gazı konsantrasyonu çalışmalarında artan gaz konsantrasyonlarının reaksiyon hız sabitini yükselttiği belirlenmiştir. 2-klorofenol için hesaplanan hız sabitinin gaz konsantrasyonu ile artışı, fenol için meydana gelen artıştan daha fazladır. Benzer şekilde jet loop reaktörün kabarcıklı kolon reaktöre göre yüksek gaz konsantrasyonlarında daha yüksek k parçalanma (reaksiyon) hız sabitinin oluşmasına neden olduğu da belirlenmiştir. Bir başka ifade ile düşük fenolik madde ve düşük ozon gaz değerlerinde yaklaşık aynı performansları sergileyen jet loop ve kabarcıklı kolon reaktörlerden, artan fenolik madde konsantrasyonları ve ozon gaz konsantrasyonlarında jet loop reaktörün kabarcıklı kolon reaktöre göre 1,5 ila 3 kat arasında değişen oranlarda daha fazla hızda arıtımı başarabildiği belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında jet loop reaktörde sürekli denemeler ile fenol giderimi yapılmıştır. Sürekli beslemeli fenol arıtım deneylerinde ise 1-8 saat arası hidrolik kalış süreleri altında 100-500 mg/L fenol içeren sentetik atıksular 14,5~56,5 g/m<sup>3</sup> arasında değişen ozon gaz konsantrasyonlarında 20°C ve pH=11'de arıtılmışlardır. Tüm deneylere çıkış suyundaki fenol, KOİ ve TOK değerleri kararlı hale gelinceye kadar devam edilmiş ve sonuçlar, 1 saatlik kalış süresinde bile 100 mg/L giriş fenol konsantrasyonu için çıkış suyunda fenolün bulunmadığını göstermiştir. Ara ürünlerden kaynaklanan KOİ ve TOK çıkış suyunda bulunmaya devam etse de jet loop reaktörün fenolü arıtma konusunda düşük hidrolik kalış sürelerinde etkili olduğu gösterilmiştir. Artan hidrolik kalış süreleri ile çıkış suyu kalitesi KOİ ve TOK açısından da iyileştirilmiş ve fenol için %100 olan arıtım verimleri KOİ için de %90'a kadar ulaşmıştır. Bu durumun artan alıkonma zamanları ile birim kirletici başına uygulanan ozon gazı kütleindeki artışa bağlanmıştır. 500 mg/L giriş fenol konsantrasyonu için yapılan hidrolik kalış süresinin etkisi çalışmalarında ise 2 saatlik kalış süresinde fenol için %80 olarak elde edilen verimler  $t_h=4$  saat için %97,4'e ve 8 saat için %100'e ulaşmıştır. KOİ için elde edilen verimlerde de görünen artış  $t_h=8$  saat için %77'dir. Artan fenol konsantrasyonları birim kirletici başına kullanılan ozon gaz kütlelerini de azaltmakta ve bu durum çıkış suyu verimlerini de doğal olarak düşürmektedir.

$t_H=2$  saat için 100, 200, 300 ve 500 mg/L fenol içeren çözeltiler ile beslenen jet loop reaktörün çıkışında 100 ve 200 mg/l için hiç fenol değeri kaydedilememiştir. Benzer şekilde artan giriş suyu fenol değerleri daha yüksek giriş suyu KOİ'si olduğundan çıkış suyunda da artan bir biçimde KOİ değerleri belirlenmiştir. 100 mg/L'de fenol giderim verimi %100 iken bu değer 500 mg/L'de 79,8'e gerilemiştir. Benzer şekilde KOİ verimleri de %75'den %35,7'ye, TOK verimleri ise %38,9'dan %13,9'a düşmüştür. Bu düşüşün nedeni, giderilen birim KOİ, fenol ve TOK başına harcanan ozon miktarının azalması olarak açıklanmıştır.

Besleme ozon gaz konsantrasyonunun çıkış fenol, KOİ ve TOK verimleri üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla 17,5 ve 56,5 g/m<sup>3</sup>'lük iki ayrı gaz konsantrasyonu ile çalışılmış ve 4 saatlik kalış süresinde ozon gaz konsantrasyonunun yaklaşık 17.5'den 56.5 g/m<sup>3</sup>'e 3 kat artırılmasının neticesinde KOİ arıtma verimleri %41 oranında iyileşerek %86.54'e yükselmiş, TOK giderim değerleri ise %52 oranında artarak %50.76'ya çıkmıştır. Fenol giderim değerlerindeki artış ise %97'den %100'e çıkarak sadece %3 oranında gerçekleşmiştir.

Yapılan çalışmada jet loop reaktörün az alan kapsayan mimarisi ile atıksulardan fenol ve klorlanmış fenollerin giderilmesinde klasik kabarcıklı kolon reaktörlere göre daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Kütle transferi konusunda yapımı ve işletilmesi kolay jet loop reaktörlerin ozonlama prosesinde çeşitli alanlarda kullanılmaları mümkündür. Bunlar arasında içme suyunun ozonlanması, biyolojik olarak arıtılmayan veya zor arıtılan çeşitli endüstriyel atıksuların ozon olarak, biyolojik arıtıma uygun hale getirilmesi ve biyolojik arıtım ile jet ozonlamalı sistemlerin birlikte kullanımı gibi konular sayılabilir. Özellikle biyolojik arıtımda membran ayırma sistemleri ile birlikte kullanımının getirdiği avantajları bilinen jet loop reaktörlerin ozonlama prosesi ile birlikte kullanımı, daha az çamur üreten ve daha performanslı bir reaktör haline gelmesine yol açabilir.

Klorlama neticesinde ortaya çıkan kanserojen yan ürünler sebebiyle, klorla dezenfeksiyon halk sağlığı açısından potansiyel bir tehlike olduğundan ve belirli süre

sonunda hiçbir atık bırakmadan ana hammaddesi olan oksijene dönüşen ozon gazının etkili bir dezenfektan olduğu bilinmektedir. Bu reaktörlerin dezenfeksiyon sistemlerindeki etkinliğinin araştırılması faydalı olabilir.

**KAYNAKLAR**

- Aggelis G., Iconomou D., Christou M., Bokas D., Kotzailias S., Christou G., Tsagou V., Papanikolaou S., Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *Pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process, *Water Research*, 37, 16, 3897-3904, (2003).
- Anonim, Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Petrokimya Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT 2007, Öik: 311, Ankara, (1985)
- Arslan I., Balcioglu A.I., Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulfone and aminochlorotrazine dyes, *Desalination*, 130, 1, 61-71, (2000).
- Bakopoulos A., Multiphase fluidization in large-scale slurry jet loop bubble columns for methanol and or dimethyl ether production, *Chemical Engineering Science*, 61, 2, 538-557, (2006).
- Beltran F.J., Ozone reaction kinetics for water wand wastewater systems, Lewis Publisher, CRC press company, (2004). Pp: 358.
- Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Duran A., Degradation kinetics of *p*-nitrophenol ozonation in water, *Water Resarch*, 26, 1, 9-17, (1992).
- Beltran F.J., Overjero G., Rivas J., Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water 3. Ozone combined with hydrogen peroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 3, 891-898, (1996).
- Beltran F.J., Overjero G., Rivas J., Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 3, 883-890, (1996).
- Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Alvarez P.M., Domestic Wastewater Ozonation: A kinetic model approach, *Ozone Science And Engineering*, 23, 3, 219-228, (2001).
- Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., Kinetics of the reaction between ozone and Phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, *Water Research*, 35, 4, 1077-1085, (2001).
- Bin A.K., Duczmal B., Machniewski P., Hydrodynamics And Ozone Mass Transfer in A Tall Bubble Column, *Chemical Engineering Science*, 56, 21, 6233-6240, (2001)
- Bin A.K., Ozone dissolution in aqueous systems treatment of the experimental data, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28, 395-405, (2004).
- Byun S., Cho S.H., Yoon J., Geissen S.U., Vogelpohl A., Kim S.M., Influence of mass transfer on the ozonation of wastewater from the glass fiber industry, *Water Science and Technology*, 49, 4, 31-36, (2004).
- Canton C., Esplugas S., Casado J., Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, 2, 139-149, (2003).

- Carrillo-Pedroza F.R., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A., Cyanide Oxidation By Ozone In Cyanidation Tailings: Reaction Kinetics, *Minerals Engineering*, 13, 5, 541-548, (2000).
- Chedeville O., Debaq M., Almanza M.F., Porte C., Use of an ejector for phenol containing water treatment by ozonation, *Separation and Purification Technology*, 57, 2, 201-208, (2007).
- Couvert A., Bastoul D., Roustan M., Chatellier P., Hydrodynamic and mass transfer study in a rectangular three-phase air-lift loop reactor, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 11, 1381-1387, (2004).
- Dhotre M.T., Ekambara K., Joshi J.B., CFD simulation of sparger design and height to diameter ratio on gas hold-up profiles in bubble column reactors, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28, 5, 407-421, (2004).
- Eckenfelder W.W., *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill, NewYork, (2000), Pp: 584.
- Fadavi A., Chisti Y., Gas-liquid mass transfer in a novel forced circulation loop reactor, *Chemical Engineering Journal*, 112, 1-3, 73-80, (2005).
- Fakeeha A.H., Jibril B.Y., Ibrahim G., Abasaed A.E., Medium effects on oxygen mass transfer in a plunging jet loop reactor with a downcomer, *Chemical Engineering and Processing*, 38, 3, 259-265. (1999).
- Farines V., Baig S., Albet J., Molinier J., Legay C., Ozone Transfer From Gas To Water In A Co-Current Upflow Packed Bed Reactor Containing Silica Gel, *Chemical Engineering Journal*, 91, 1, 67-73, (2003).
- Farizoğlu B., Keskinler B., Yildiz E., Nuhoglu A., Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, 39, 12, 2283-2291, (2004).
- Ferreira F.C., Peeva L., Boam A., Zhang S., Livingston A., Pilot scale application of the Membrane Aromatic Recovery System (MARS) for recovery of phenol from resin production condensates, *Journal of Membrane Science*, 257, 1-2, 120-133, (2005).
- Flores-Cotera L.B, Garcia-Salas S., Gas holdup foaming and oxygen transfer in a jet loop bioreactor with artificial foaming media and yeast culture, *Journal of Biotechnology*, 116, 4, 387-396, (2005).
- Gaddis E.S., Vogelpohl A., The Impinging-Stream Reactor: A High Performance Loop Reactor for Mass Controlled Chemical Reactions, *Chemical Engineering Science*, 47, 9-11, 2877-2882, (1992).
- Gaoa M.T., Hirata M., Takanashib H., Hano T., Ozone Mass Transfer In A New Gas-Liquid Contactor-Karman Contactor, *Separation And Purification Technology*, 42, 2, 145-149, (2005).
- Garcia I., Jimenez Pena P.R., Bonilla Venceslada J.L., Martin Martin A., Martin Santos M.A., Ramos Gomez E., Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium* *Aspergillus niger* *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*, *Process Biochemistry*, 35, 8, 751-758, (2000).
- Ghirardini M., Donati G., Rivetti F., Gas lift reactors: hydrodinamic mass transfer and scale up, *Chemical Engineering Science*, 47, 9-11, 2209-2214, (1992).

- Gogate P.R., Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 3-4, 501–551, (2004).
- Gonzalez-Munoz M.J., Luque S., Alvarez J.R., Coca J., Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors, *Journal of Membrane Science*, 213, 1, 181-193, (2003).
- Gottschal C., Libra A.J., Saupe A., *Ozonization of water and wastewater*, Wiley-VCH New York, (2000). Pp: 189.
- Graham N., Chu W., Lau C., Observations of 2,4,6-trichlorophenol degradation by ozone, *Chemosphere*, 51, 4, 237-243, (2003).
- Gunten U., Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide iodide or chlorine, *Water Research*, 37, 7, 1469-1487, (2003).
- Hirvonen A., Trapido M., Hentunen J., Tarhanen J., Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution, *Chemosphere*, 41, 8, 1211-1218, (2000).
- Hsu Y.C., Huang C.J., Ozone Transfer with Optimal Design of a New Gas-Induced Reactor, *AIChE Journal*, 43, 9, 2336-2342, (1997).
- Ileri R., *Çevre Biyoteknolojisi, Değişim Yayınları, Adapazarı*, (2000). Pp: 661.
- Jamshidi A.M., Sohrabi M., Vahabzadeh F., Bonakdarpour B., Hydrodynamic and mass transfer characterization of a down flow jet loop bioreactor, *Biochemical Engineering Journal*, 8, 3, 241-250, (2001).
- Jin B., Yin P., Lant P., Hydrodynamics and mass transfer coefficient in three-phase airlift reactors containing activated sludge, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 7, 608–617, (2006).
- Kermanshahi POUR A., Karamanev D., Margaritis A., Biodegradation of petroleum hydrocarbons in an immobilized cell airlift bioreactor, *Water Research*, 39, 15, 3704-3714, (2005).
- Kim J., Oh K., Lee S., Kim S., Hon S., Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed cultures in shake-flasks and packed bed reactor, *Process Biochemistry*, 37, 12, 1367-1373, (2002).
- Kouakou E., Salmon T., Toyé D., Marchot P., Crine M., Gas-liquid mass transfer in a circulating jet-loop nitrifying MBR, *Chemical Engineering Science*, 60, 22, 6346-6353, (2005).
- Langlais, B., Reckhow, D.A. and Brink, D.R., *Ozone in Water Treatment: application and engineering*, Lewis Publishers, Michigan, (1991), Pp: 569.
- Liz., Wu M., Jiao Z., Bao B. Lu, S., Extraction of phenol from wastewater by *N*-octanoylpyrrolidine, *Journal of Hazardous Materials*, 114, 1-3, 111-114, (2004).
- Lopez-Lopez A., Pic J.S., Benbelkacem H., Debellefontaine H., Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process, *Chemical Engineering and Processing*, 46, 7, 649–655, (2007).
- Markku K., Arto L., Juha K., Determination of the Henry's Coefficient and Mass Transfer for Ozone in a Bubble Column at Different pH Values of Water, *Ozone: Science & Engineering*, 26, 3, 277-286, (2004).



- Mokrini A., Oussi D., Chamarro E., Esplogas S., Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide, *Water Science Technology*, 35, 4, 95-102, (1997).
- Muthukumar M., Sargunamani D., Selvakumar N., Nedumaran D., Effect of salt additives on decolouration of acid black 1 dye effluents by ozonation, *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, 5, 612-616, (2004).
- Petruccuoli M., Duarte J.C., Eusebio A., Federici F., Aerobic treatment of winery wastewater using a jet loop activated sludge reactor, *Process Biochemistry*, 37, 8, 821-829, (2002).
- Prasad K.Y., Ramanujam T.K., Gas holdup overall volumetric mass transfer coefficient in a modified reversed flow jet loop reactor, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, 2, 190-195, (1995).
- Qu Y., Chiang-Hai K., Mark E.Z., Performance and simulation of ozone absorption and reactions in a stirred-tank reactor, *Environmental science & technology*, 35, 1, 209-215, (2001)
- Quan X., Shi H., Zhang Y., Wang J., Qian Y., Biodegradation of 2,4-dichlorophenol and phenol in an airlift inner-loop bioreactor immobilized with *Achromobacter sp.*, *Separation and Purification Technology*, 34, 1-3, 97-103. (2004).
- Rhim J.A., Yoon H.J., Mass Transfer Characteristics and Overall Mass Transfer Coefficient in the Ozone Contactor, *Korean Journal Chemical Engineering*, 22, 2, 201-207, (2005).
- Rice R.G., The use of ozone to control trihalomethanes in drinking water treatment, *Ozone Science Engineering*, 2, 75-99, (1980).
- Ruppert G., Bauer R., Heisler G., UV-O<sub>3</sub>, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-TiO<sub>2</sub> and the photo-Fenton reaction: comparison of 2 advanced oxidation processes for wastewater treatment, *Chemosphere*, 28, 8, 1447-1454, (1994).
- Sajc L., Grubisic D., Vunjak-Novakovic G., Bioreactors for plant engineering: an outlook for further research, *Biochemical Engineering Journal* 4, 2, 89-99, (2000).
- Salehi Z., Sohrabi M., Kaghazchi T., Bonakdarpour B., Application of down flow jet loop bioreactors in implementation and kinetic determination of solid-liquid enzyme reactions, *Process Biochemistry*, 40, 7, 2455-2460, (2005).
- Schugerl C., *Bioreaction Engineering: Characteristics Features of Bioreactor*, Vol:2, John Wiley Sons, UK, (1991), Pp: 393.
- Schwartz M., *Encyclopedia of Materials Parts and Finishes*, Second Edition, CRC Press, New York, (2002), Pp: 925.
- Shin W.T., Mirmiran A., Yiacoumi S., Tsouris C., Ozonation using microbubbles formed by electric fields, *Separation and Purification Technology*, 15, 3, 271-282, (1999).
- Sung M., Huang C.P., Kinetics of the degradation of 2-chlorophenol by ozonation at pH 3, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 1, 140-147, (2007)
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D., *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, NewYork, (2003), Pp: 1820.

- Traversay C., Bonnard R., Adrien C., Luck F., Application of static mixers in drinking water treatment: the ozonation process, Proc. Int. Symp. Mix. Ind. Process. Toulouse, France, 4, (2001) Pp: 55.
- Tiwari G., Bose P., Determination Of Ozone Mass Transfer Coefficient In A Tall Continuous Flow Counter-Current Bubble Contactor, Chemical Engineering Journal, 132, 1-3, 215-225, (2007).
- Velan M., Ramanujam T.K., Gas-Liquid Mass Transfer in a Down Flow Jet Loop Reactor, Chemical Engineering Science, 47, 9-11, 2871-2876, (1992).
- Villasenor J., Reyes P., Pecchi G., Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO<sub>2</sub> supported catalysts, Catalysis Today, 76, 2-4, 121-131, (2002).
- Wu J., Rudy K., Spark J., Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase, Advances in Environmental Research, 4, 4, 339-346, (2000).
- Xu J.Q., Duan W.H., Zhou, X.Z., Zhou J.Z., Extraction of phenol in wastewater with annular centrifugal contactors, Journal of Hazardous Materials, 131, 1-3, 98-102, (2006).
- Yang C., Qian Y., Zhang L., Feng J., Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater, Chemical Engineering Journal, 117, 2, 179-185, (2006).
- Yener J., Aksu Z., Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu, Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi, 23, 93-104. (1999).
- Yıldız E., Keskinler B., Pekdemir T., Akay G., Nuhoglu A., High strength wastewater treatment in a jet loop membrane bioreactor: kinetics and performance evaluation, Chemical Engineering Science, 60, 4, 1103-1116, (2005).
- Yıldız E., Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Sistemli Jet loop Reaktörlerde Biyolojik Arıtım, (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (1999).
- Zhu X., Xu X., The mechanism of Fe (III)-catalyzed ozonation of phenol, Journal of Zhejiang University, 5, 12, 1543-1547, (2004).

## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2005 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nden, 2009 yılında, Çevre Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. 2007 yılında çift anadal programı ile başladığı İnşaat Mühendisliği Bölümü'nü 2010 yılında tamamlayarak İnşaat Mühendisi ünvanını aldı. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.