

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ**

**EVSEL NİTELİKLİ ATIKSULARIN FOTO-**  
**FENTON PROSESİ KULLANILARAK**  
**ARITILMASI**

**Nuray ŞEN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2010**

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ**

**EVSEL NİTELİKLİ ATIKSULARIN FOTO-**  
**FENTON PROSESİ KULLANILARAK**  
**ARITILMASI**

**Nuray ŞEN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ**

**GEBZE**

# ÖZET

## TEZİN BAŞLIĞI: Evsel Nitelikli Atıksuların Foto-Fenton Prosesi Kullanılarak Arıtılması

**Yazar Adı: Nuray ŞEN**

Son yıllarda endüstrileşme ve nüfus artışına bağlı olarak su tüketimi, dolayısıyla da temiz su sıkıntısı giderek artmakta ve atıksuların arıtımına ilişkin çeşitli arıtım metodları uygulanmaktadır. Artan nüfus nedeniyle su tüketiminin, dolayısıyla da atıksu hacminin artması ile uygulanan metodlar arasında en verimli ve en ekonomik olanı tespit ve tercih yoluna gidilmiştir.

İleri oksidasyon prosesleri atıksuda bulunan organik ve inorganik maddelerin oksidasyon yöntemi ile giderimi için dizayn edilmiş bir seri kimyasal arıtım prosedürlerini gösterir. İleri oksidasyon prosesleri aynı zamanda klasik atıksu arıtım yöntemleri ile özellikle yüksek derecede toksik ve ayrışabilirliği düşük atıklar içeren mevcut biyolojik arıtım yöntemlerine göre avantajlı proseslerdir.

Bu çalışmada evsel atıksuların Foto-Fenton oksidasyon yöntemi uygulanarak,  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  ile hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) konsantrasyonlarının, reaktör ve lamba tipinin, değişik sıcaklık ve pH gibi proses değişkenlerinin etkileri araştırılmış, atıksu arıtımı için optimum şartlar tespit edilmiştir.

Çalışma beş bölümden oluşmaktadır. İlk iki bölümde evsel atıksular, temel arıtım prosesleri ve arıtılmış suların yeniden kullanımına yönelik genel bilgiler verilmektedir. Üçüncü bölümde kullanılan yöntemden bahsedilmektedir. Son olarak dördüncü ve beşinci bölümlerde ise deneysel sonuçlar ve bunların değerlendirilmesi ele alınmıştır.

# SUMMARY

## **Title of Thesis: Treatment of Municipal Wastewater Using Photo-Fenton Process**

**Author Name: Nuray ŞEN**

In recent years, water consumption and shortage of clean water has been increasing due to industrialization and population growth. As result of this, a variety of wastewater treatment methods applied to wastewater for reuse purposes. The most efficient and most economical treatment methods were needed to choose for this increased water consumption need due to increased population and industrialization.

Advanced oxidation processes (AOPs) are also emerging and promising technology both as an alternative treatment to conventional wastewater treatment methods and enhancement of current biological treatment methods especially dealing with highly toxic and low biodegradable wastes. On the other hand, the AOPs show specific advantages over conventional treatment alternatives because it can eliminate non-biodegradable organic components and avoid deposit residues as a special waste.

In this study, the results of domestic wastewater treatment using Foto-Fenton process in batch mode are presented. The effect of various process variables on removal performance of the process was evaluated by examining  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosages, temperature, pH and reactor and lamp type.

The study consists of five sections. Domestic wastewater, treatment processes, and basic general information were given in first two chapters. Materials and methods used in this study were given in the third section. Finally, the experimental results and their assessments were discussed in the fourth and fifth sections.

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük emeği geçen ve bu süre zarfında her türlü kolaylığı sağlayan, bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgisi ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımın başından sonuna kadar tüm aşamalarında yardımlarının yanı sıra, gösterdiği sabır ve desteğinden dolayı Araştırma Görevlisi Mesut TEKBAŞ'a, ihtiyaç duyduğum anlarda gösterdiği yardımlardan dolayı Araştırma Görevlisi Ülker Diler KERİŞ'e ve yine yardımlarını esirgemeyen Proje Asistanı Gülfem SOYDEMİR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında maddi ve manevi desteğini, benden esirgemeyen, canım annem Ayşe ŞEN'e, Türkiye'nin her köşesinden telefon ile desteğini esirgemeyen canım babam İlyas ŞEN'e, motivasyonumu her zaman hat safhada tutmayı başaran biricik kardeşim Mustafa ŞEN'e, sevgi, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen İ.Volkan SÖNMEZ'e sevgi ve minnettarlığımı sunarım.

Tüm zor anlarımda imdadıma yetişen vefalı dostlarım Birsen ULUSOY ve Derya KAYA'ya, yazım aşamalarında benimle birlikte sabahlayan değerli arkadaşım Meral VURAL'a, tezimi bir an önce bitirmem için sürekli olarak ikazda bulunan sevgili arkadaşım Çiğdem TÜRKCAN'a teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

|   | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| ÖZET  | i            |
| SUMMARY   | ii           |
| TEŞEKKÜR  | iii          |
| İÇİNDEKİLER   | iv           |
| SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ                               | vii          |
| ŞEKİLLER DİZİNİ   | viii         |
| TABLO LİSTESİ   | ix           |
| 1.GİRİŞ   | 1            |
| 1.1.Önceki Çalışmalar                                     | 2            |
| 2.EVSEL ATIKSULAR, ÖZELLİKLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ       | 7            |
| 2.1.Evsel Atıksuların Genel Özellikleri                   | 9            |
| 2.1.1.Fiziksel Özellikler                                 | 12           |
| 2.1.1.1.Toplam Katı Madde                                 | 12           |
| 2.1.1.2.Koku  | 12           |
| 2.1.1.3.Renk  | 12           |
| 2.1.1.4.Sıcaklık  | 12           |
| 2.1.2.Kimyasal Özellikler                                 | 13           |
| 2.1.2.1.Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ <sub>5</sub> ) | 15           |
| 2.1.2.2.Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)                   | 15           |
| 2.1.2.3.Toplam Organik Karbon                             | 15           |
| 2.1.2.4.pH  | 15           |
| 2.1.2.5.Klorür  | 16           |
| 2.1.2.6.Alkalinite  | 16           |
| 2.1.2.7.Azot  | 16           |
| 2.1.2.8.Fosfor  | 16           |
| 2.1.2.9.Kükürt  | 16           |
| 2.1.2.10.Ağır Metaller ve Zehirli Bileşikler              | 17           |
| 2.1.2.11.Gazlar   | 17           |
| 2.1.3.Biyolojik Özellikler                                | 17           |
| 2.2.Temel Arıtma Prosesleri                               | 18           |

|  |    |
|--|----|
| 2.2.1.Biyolojik Arıtım Yöntemleri                                  | 18 |
| 2.2.1.1.Aktif Çamur Sistemleri                                     | 19 |
| 2.2.1.2.Damlatmalı Filtreler                                       | 19 |
| 2.2.1.3.Stabilizasyon Havuzları                                    | 19 |
| 2.2.1.4.Anaerobik Sistemler  | 20 |
| 2.2.2.Fiziksel Arıtma Sistemleri                                   | 21 |
| 2.2.2.1.Izgaralar  | 22 |
| 2.2.2.2.Elekler  | 22 |
| 2.2.2.3.Dengeleme Havuzları  | 22 |
| 2.2.2.4.Kum Tutucular  | 22 |
| 2.2.2.5.Yüzdürme Sistemleri  | 22 |
| 2.2.2.6.Çöktürme Havuzları   | 22 |
| 2.2.2.7.Havayla Sıyırma  | 23 |
| 2.2.2.8.Güneş Yardımıyla Buharlaştırma                             | 23 |
| 2.2.2.9.Depo Gazı İle Kurutma                                      | 23 |
| 2.2.3.Kimyasal Arıtma Sistemleri                                   | 23 |
| 2.2.3.1.Nötralizasyon  | 23 |
| 2.2.3.2.Koagülasyon  | 23 |
| 2.2.3.3.Flokülasyon  | 24 |
| 2.2.3.4.Kimyasal Çöktürme  | 24 |
| 2.2.3.5.Gaz Transferi  | 24 |
| 2.2.3.6.Kimyasal İndirgeme   | 24 |
| 2.2.3.7.Aktif Karbon Adsorbsiyonu                                  | 25 |
| 2.2.3.8.Dezenfeksiyon  | 25 |
| 2.2.3.9.İyon Değiştirme  | 25 |
| 2.2.4.İleri Arıtma Sistemleri                                      | 25 |
| 3. ARITILMIŞ EVSEL ATIKSULARIN YENİDEN KULLANIMI                   | 26 |
| 3.1.Arıtılmış Atıksuların Sulamada Kullanımı                       | 27 |
| 4. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ (İOP)                               | 31 |
| 4.1.Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri                            | 33 |
| 4.1.1.Fenton Prosesleri  | 33 |
| 4.1.2.Foto-fenton Prosesleri                                       | 35 |
| 4.1.3. UV/Fe <sup>3+</sup> - Oksalat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 36 |
| 4.1.4.Ozon Su ve Ozon/UV Sistemi                                   | 36 |

|  |    |
|--|----|
| 4.1.5.Mn <sup>+2</sup> /Oksalik Asit/Ozon  | 37 |
| 4.1.6.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fotolizi   | 38 |
| 4.2.Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri  | 38 |
| 4.3.Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar  | 40 |
| 4.3.1.UV/Oksidasyon Teknolojileri  | 41 |
| 4.4.Proses Dizaynı   | 44 |
| 4.4.1.Reaktör Tipleri  | 44 |
| 4.4.2.Reaktör Geometrisi   | 44 |
| 4.4.3.Reaktör Materyali  | 44 |
| 4.4.4.Işık Kaynağı   | 45 |
| 4.4.5.Karıştırma ve Akım Karakteristikleri   | 46 |
| 5.MATERYAL VE METOD  | 47 |
| 5.1. Deneylede Kullanılan Materyaller  | 47 |
| 5.1.1. Fotoreaktör ve Deney Düzenegi   | 47 |
| 5.1.2. Sentetik Atıksuyun Hazırlanması   | 49 |
| 5.1.3. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğler Ekipmanlar                               | 49 |
| 5.2. Deneysel Metod  | 50 |
| 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR   | 52 |
| 6.1.Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi   | 52 |
| 6.2.Reaktant Tipi Seçimi   | 53 |
| 6.3.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konsantrasyonunun Seçimi                             | 56 |
| 6.4.Ortamın Sıcaklık Değişimi  | 58 |
| 6.5.Lamba Tipi Seçimi  | 61 |
| 6.6.Reaktör Tipi Seçimi  | 64 |
| 6.7.Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesini Etkileyen Bileşenlerin Oksidasyona Etkisi | 67 |
| 6.8.Gerçek Atıksu İle Denemeler  | 68 |
| 7. SONUÇLAR  | 70 |
| KAYNAKLAR  | 72 |
| ÖZGEÇMİŞ   | 78 |



# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- UV (Ultraviyole): Morötesi Işın
- BOİ<sub>5</sub>: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (g/kişi-gün)
- TKM: Toplam Katı Madde ( mg/l)
- AKM: Askıda Katı Madde (mg/l)
- ÇKM: Çökebilir Katı Madde (mg/l)
- BOD: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
- COD: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
- TOK: Toplam Organik Karbon
- KBOİ: Karbonlu Biyolojik Oksijen İhtiyacı
- KBOİ<sub>u</sub>: Aşırı Karbonlu Biyolojik Oksijen İhtiyacı
- BTU: Bulanıklık Birimi
- Φ: Kuantum Verimi
- IR (Infrared): Kızılötesi Işın
- c : Işık Hızı (3.1010 cm/s)
- λ : Dalga Boyu
- h : Planck Sabiti (6,626.10<sup>-34</sup> J.s)
- A : Temel Enerji Seviyesindeki Molekül
- η : Atıksuda bulunan kirleticilerin giderim verimi (%)
- Co : Kirleticinin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L)
- Ct : Kirleticinin t anındaki konsantrasyonunu (mg/L)
- hν : foton enerjisi

# ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekil  | Sayfa |
|--|-------|
| Şekil 4.3.1. Gün Işığı Spektrumu   | 40    |
| Şekil 4.3.2. Elektromanyetik Spektrum  | 41    |
| Şekil 4.4.2. Fotoreaktörlerde En Yaygın Kullanılan Fotoreaktör Geometrileri  | 45    |
| Şekil 5.1. Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Tipi<br>Şematik Gösterimi  | 48    |
| Şekil 5.2. Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Laboratuarda<br>Kullanılan Reaktör Tipi   | 49    |
| Şekil 6.1.Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi   | 52    |
| Şekil 6.2.(a) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum $Fe^{+3}$<br>Miktarının Belirlenmesi  | 53    |
| Şekil 6.2.(b) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum $Fe^{+2}$<br>Miktarının Belirlenmesi  | 54    |
| Şekil 6.3.(a),(b) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum $Fe^{+3}/Fe^{+2}$<br>Miktarlarının 1.Derece Kinetik Hız Doğruları   | 55    |
| Şekil 6.4.(a) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda $Fe^{+3}$ Kullanılarak<br>Optimum $H_2O_2$ Miktarının Belirlenmesi  | 56    |
| Şekil 6.4.(b) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda $Fe^{+2}$ Kullanılarak<br>Optimum $H_2O_2$ Miktarının Belirlenmesi  | 57    |
| Şekil 6.5.(a),(b) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum $Fe^{+2}/Fe^{+3}$<br>Miktarları Kullanılarak Elde Edilen Optimum $H_2O_2$ Miktarlarının 1.Derece<br>Kinetik Hız Doğruları | 57    |
| Şekil 6.6.(a),(b) Farklı Sıcaklıkların Optimum Dozda $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ ve $H_2O_2$ Kullanılarak<br>Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi   | 59    |
| Şekil 6.7.(a),(b) Farklı Sıcaklıkların Optimum Dozda $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ ve $H_2O_2$ Kullanılarak<br>Elde Edilen Giderim Verimi 1.Derece Kinetik Hız Doğruları                           | 60    |
| Şekil 6.8.(a) Farklı Lamba Tiplerinin Optimum Dozda $Fe^{+3}$ ve $H_2O_2$<br>Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi  | 61    |
| Şekil 6.8.(b) Farklı Lamba Tiplerinin Optimum Dozda $Fe^{+2}$ ve $H_2O_2$<br>Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi  | 62    |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 6.9.(a),(b) Farklı Lamba Tiplerinde Optimum Dozda $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ ve $H_2O_2$ Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi 1.Derece Kinetik Hız Doğruları    | 63 |
| Şekil 6.10.(a) Farklı Reaktör Tiplerinin Optimum Dozda $Fe^{+3}$ ve $H_2O_2$ Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi                             | 64 |
| Şekil 6.10.(b) Farklı Reaktör Tiplerinin Optimum Dozda $Fe^{+2}$ ve $H_2O_2$ Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi                             | 65 |
| Şekil 6.11.(a),(b) Farklı Reaktör Tiplerinde Optimum Dozda $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ ve $H_2O_2$ Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi 1.Derece Kinetik Hız Doğruları | 65 |
| Şekil 6.12.(a),(b) Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Bileşen Etkileri ( $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ )   | 67 |

# ÇİZELGE LİSTESİ

| Çizelge  | Sayfa |
|--|-------|
| Çizelge 2.1. Evsel Atıksu Birim Değerleri  | 7     |
| Çizelge 2.2. Atıksularda Mevcut Katı Maddelerin Sınıflandırılması  | 9     |
| Çizelge 2.3. Ham Evsel Atıksuyun Tipik Özellikleri   | 10    |
| Çizelge 2.4. Atıksu İçinde Bulunan Kirleticilerin Karakteristik Yükleri  | 12    |
| Çizelge 2.5. Yaygın Olarak Kullanılan Parametreler ve Analiz Metotları   | 14    |
| Çizelge 2.6. Aerobik Arıtma Sistemlerinin Karşılaştırılması  | 20    |
| Çizelge 2.7. Sulama Sularının Sınıflandırılmasında Esas Alınan Sulama Suyu Kalite Parametreleri                            | 28    |
| Çizelge 2.8. Arıtılmış Evsel Atıksuların Dezenfekte Edilmeden Sulamadan Kullanılıp Kullanılmayacağını Gösteren Çizelge     | 28    |
| Çizelge 2.9. Atıksuların Tarımda Kullanılması ile İlgili Esaslar ve Teknik Sınırlamalar                                    | 30    |
| Çizelge 4.1. İleri Oksidasyon Prosesleri Çeşitleri   | 32    |
| Çizelge 4.2. Kimyasal Oksidantların Bağlı Gücü   | 32    |
| Çizelge 6.1. Değişik Reaktant Miktarlarında Tespit Edilen $k_1$ ve $R^2$ Katsayıları                                       | 55    |
| Çizelge 6.2. Değişik Miktarlarda $H_2O_2$ İlavesi Sonucunda Tespit Edilen $k_1$ ve $R^2$ Katsayıları                       | 58    |
| Çizelge 6.3. Farklı Sıcaklıklarda $Fe^{+2}$ , $Fe^{+3}$ Reaktantları Kullanılarak Tespit Edilen $k_1$ ve $R^2$ Katsayıları | 60    |
| Çizelge 6.4. Farklı Sıcaklıklarda $Fe^{+2}$ , $Fe^{+3}$ Reaktantları Kullanılarak Tespit Edilen $k_1$ ve $R^2$ Katsayıları | 63    |
| Çizelge 6.5. Farklı Sıcaklıklarda $Fe^{+2}$ , $Fe^{+3}$ Reaktantları Kullanılarak Tespit Edilen $k_1$ ve $R^2$ Katsayıları | 66    |
| Çizelge 6.6. Arıtılmış Atıksu Numunesi Fotooksidasyon İşleminin Uygulanması ile Elde Edilen Analiz Sonuçları               | 68    |

# 1.GİRİŞ

Gezegeneimizin % 70'i su ile kaplı olmasına rağmen bunun sadece % 2.5'lük kısmı tatlı sudan oluşmaktadır. Bunun da yaklaşık %70'i buzullarda bulunmaktadır. Kalan bölümün bir kısmını da topraktaki nem ve erişilemeyen yeraltı suları oluşturmaktadır. Dünyadaki suyun ancak % 0.08'inden daha az bir bölümü insanların kullanımına doğrudan erişim olanağı sunmasına rağmen bu da oldukça düzensiz bir dağılım göstermektedir.

Ülkemizde, halen teknik ve ekonomik anlamda kullanılabilir yeraltı ve yerüstü su miktarının yılda 110 milyar m<sup>3</sup> olduğu belirlenmiştir. Bu miktarın 95 milyar m<sup>3</sup>'ü yurtiçinden doğan akarsulardan, 3 milyar m<sup>3</sup>'ünün yurtdışından ülkemize ulaşan akarsulardan, 12.3 milyar m<sup>3</sup>'ünün ise yeraltı suyundan sağlanabileceği kabul edilmektedir. Kullanılabilir su varlığı bakımından ve nüfusumuzun 70 milyon olduğu kabul edildiğinde yılda kişi başına düşen su miktarı 1.822m<sup>3</sup>'tür. 1990 yılında kişi başına 546m<sup>3</sup> olan su tüketimi, 2000 yılında 602m<sup>3</sup> civarındadır. Bu miktar gelişmiş ülkelerde 1000m<sup>3</sup>'ü bulmaktadır.

Türkiye'nin yenilenebilir su potansiyeli meteorolojik koşullara bağlı olarak her yıl önemli ölçüde değişim gösterme niteliğine sahiptir. Ülkemizde su sıkıntısı bulunmama ile birlikte; kişi başına düşen yıllık yenilenebilir tatlı su miktarında; ülkede hızlı nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme ile kişisel bazda su tüketiminin artmasından kaynaklanan hızlı bir düşüş gözlenmektedir. Dolayısıyla, sürdürülebilir kalkınma ve gelecek nesiller için sağlıklı koşullar oluşturmanın gereği olarak, yaşamsal öneme sahip olan tatlı su kaynaklarını korunması, hava ve çevre kirliliğinin önlenmesi ve denetimi, etkin bir yönetim yapısının oluşturulması, karşılaşılabilecek su sıkıntılarının çözümüne önemli katkı sağlaması bakımında önemli araçlardır.

Yerüstü suyunda tüketim miktarına göre sulama, içme-kullanma, Sanayi şeklinde olan sıralama, yeraltı suyunda; içme-kullanma, sulama, sanayi şeklinde gerçekleşmiş bulunmaktadır. Bunun bir gereği olarak, arıtılmış atıksuların yeniden kullanılabilirliğinin sağlanması da su kaynakları tüketiminin azaltılması açısından önemli bir katkı sağlayacaktır.

İleri oksidasyon yöntemleri, son arıtım teknolojileri arasında yer almakta ve bu yöntemler atıksuların içindeki kalıcı ve toksik kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında yirmi yıldan fazla süredir uygulanmaktadır. Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında demir tuzları ile hidrojen peroksitin (ultra viyole) UV ışığı ile birlikte kullanıldığı Fenton prosesi ve yine hidrojen peroksit ile ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit ve çinko oksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri bulunmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinin verimi; başlangıç oksidant konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere, temas süresine ve ışınlama dozu gibi bazı ışınlama şartlarına bağlıdır. Başlıca avantajları; kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalitesi salınımlarına karşı esnek oluşu iken, dezavantajları; işletim maliyetinin yüksek olması, reaktif kimyasal maddelerin (hidrojen peroksit, ozon gibi) kullanımından kaynaklanan özel güvenlik gereksinimi ve yüksek enerji ihtiyacıdır.

Bu çalışmada ise ileri oksidasyon proseslerinden olan homojen Fenton ve foto-Fenton oksidasyonunun  $Fe^{+3}$  iyonu ile UVA-White dalga boyu eşliğinde gerçekleştirilmesine çalışılmıştır.

## 1.1.Önceki Çalışmalar

Çokay ve Şengül 2006'da yaptıkları çalışmada sentetik atıksularda toplam organik karbon (TOK) giderimi ve fenol/2,4-diklorofenol (DKF) giderimi çalışmışlardır. Giderim verimini yükseltmek için UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmış, hidrojen peroksitin UV kombinasyonu ile gerçekleştirilen denemelerin direkt UV yöntemine göre daha etkili olduğunu tespit ederek, bu kombinasyonun gerek degradasyon gerekse mineralizasyon hızını arttırdığını gözlemlemişlerdir. Reaksiyon süresinde mineralizasyon verimi, fenol için 15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0.27 mM Fe<sup>+2</sup> dozlarında %89, 2,4-DKF için 7.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0.014 mM Fe<sup>+2</sup> dozlarında %100 olarak elde edilmiştir. Böylece aynı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>+2</sup> dozlarında gerçekleşen çalışmalarda OH<sup>•</sup> radikalleri oluşumunun daha fazla olması nedeniyle foto-Fenton reaksiyonları arıtımının Fenton reaksiyonlarına göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Ksibi ve ark. evsel atıksuların arıtımı için  $H_2O_2$  kullanarak kimyasal oksidasyon çalışmışlardır. Su arıtımında güçlü bir kimyasal oksidant olan  $H_2O_2$ 'nin etkisi göz önünde bulundurularak, tarımsal alanda kullanılacak atıksuların koku giderimi ve dezeneksiyonunda İOP tekniklerinin sürekli olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda  $Fe^{+2}$ 'nin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimine herhangi bir etkisinin bulunmadığı, dolayısıyla organik madde giderimine de herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilirken,  $H_2O_2$ 'nin KOİ gideriminde kısmi de olsa katkısının olduğu tespit edilmiştir. Organik bileşiklerin büyük çoğunluğunun  $H_2O_2$ 'li oksidasyon prosesi ile yok edildiği ve böylece KOİ ile BOİ<sub>5</sub>/KOİ oranında %85 oranında azalma meydana geldiği belirlenmiştir.  $H_2O_2$ 'nin aynı zamanda biyolojik parçalanmayı da önemli ölçüde artırdığı bulunurken, toplam koliform sayısında azalma olurken, minimum doz olan 2,5ml/L'ye kadar düşüş olduğu belirlenmiştir.

Bu alanda yapılan bir diğer çalışma da evsel atıksuların UV/ $H_2O_2$  prosesi kullanılarak arıtma çalışmalarıdır. Yonar ve ark. yaptıkları bu çalışmada gerek kesikli gerekse sürekli reaktör kullanıldığında UV/ $H_2O_2$  prosesi ile 60 dakikadan kısa bir reaksiyon süresinde %95 üzerinde KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu giderim esnasında pH ve  $H_2O_2$  dozu için optimum koşullar sırasıyla 3 ve 50mg/L olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda pH=7'de optimum doz olarak belirlenen 60mg/L alüminyum kullanılması ile %39 KOİ ve %84 bulanıklık giderimi sağlanmıştır. Maksimum KOİ giderimi pH=3, 25-100mg/L  $H_2O_2$  ve UV kullanılan kesikli reaktörde 60 dakikalık bir reaksiyon süresi sonucunda elde edilmiştir. Bu 60 dakika süren reaksiyon süresince 8W'luk lambalar kullanılması sonucunda KOİ değeri deşarj standartlarını sağlarken, bu koşullardaki giderimi US\$ 0.076 kWh<sup>-1</sup> olmuştur. Sonuç olarak bu çalışmada  $H_2O_2$ /UV prosesinin evsel atıksu arıtımında iyi bir alternatif olabileceğini, herhangi bir çamur oluşum gözlenmeden % 95 üzerinde KOİ gideriminin sağlanabileceğini ve yüksek enerjili UV lambalarının reaksiyon süresini uzattığını tespit etmişlerdir.

Mısır'da yapılan bir diğer çalışmada ise Fenton ve koagülasyon ile evsel ve endüstriyel atıksu karışımının arıtımına çalışılmıştır. Çeşitli sektörlerden çeşitli fabrikalara ait atıksular ve kanalizasyondan alınan evsel atıksu karışımında bulunan ısıya dayanıklı ve/veya toksik organik maddeler (Fe türevleri)  $Fe^{+n}/H_2O_2$  ile giderilmeye çalışılmıştır. Çeşitli dozlarda  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ilaveleriyle oda sıcaklığında Fenton prosesine devam edilmiştir. Reaksiyon süresince pH değeri aynı olup,  $3.0 \pm 0.2$  olarak çalışılmıştır. Atıksuların arıtımı için ferik asidin çok ekonomik olduğu bulunmuş olup, bentonit kullanılması durumunda yüksek miktarda çamur ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Fenton prosesinin ön arıtım olarak kullanımı araştırılmış, pH ve  $H_2O_2$  dozunun etkileri gözlemlenerek, pH değerinin  $OH^\cdot$  radikallerinin oksidasyon potansiyelini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir.  $H_2O_2$  dozuna bağlı olarak ise KOİ giderim veriminin değiştiği, 16,17 mM  $H_2O_2$  kullanılırken %95 olan verimin, 17.6 mM  $H_2O_2$  kullanıldığında %82'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Fenton prosesinin gerek evsel/endüstriyel atıksuların bünyesinde bulunan ısıya dayanıklı ve/veya toksik bileşenlerin giderimi gerekse endüstriyel atıksuların ön arıtım uygulanmaksızın arıtımı açısından rahatlıkla uygulanabileceği tespit edilmiştir. Fenton prosesi koagülasyon prosesi ile kıyaslanmış ve Fenton prosesinden kaynaklanan çamur hacminin daha düşük olduğu dolayısıyla da ekonomik açıdan daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Yapılan tüm çalışmalar neticesinde Fenton reaktifi ile arıtılan sular bitki sulamada kullanılabilir.

Stasinaks ve ark.  $TiO_2/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  prosesleri ve Fenton reaksiyonu ile atıksu arıtımını çalışmışlardır. Bu prosesler atıksudan KOİ, TOK, boya, fenol bileşikleri, endokrini bozan kimyasallar ve diğer giderimi zor organik kimyasalların giderimi için uygulanmıştır.  $TiO_2/UV$  ışığı ile 24 saat süresince yapılan giderimde %22 ve %94 oranında KOİ ve fenol giderimi yapılmıştır. Renk gideriminin ise  $H_2O_2$  miktarı ile doğrusal olarak artarken, etkiyen UV ışığı miktarı ile ters orantılı olarak arttığı ifade edilmiştir. Fenton prosesinde ise arıtım yapmadan önce pH ayarlamasının yapılması gerektiği, Fe iyonu ile  $H_2O_2$  konsantrasyonunda gözlemlenen artışın giderim oranını da artırdığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada simültane veya ardışık farklı İOP uygulamalarının da arıtım performansını artırabileceği belirtilmiş, İOP uygulanmadan önce koagülasyon, sedimentasyon, filtrasyon gibi



ayırma adımlarının uygulanması durumunda bu katı partiküllerin gideriminde başarılı olunabileceği ifade edilmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada ise kağıt-küspe fabrikasından kaynaklanan sentetik atıksuların  $H_2O_2$  ile  $H_2O_2$ -UV Fotolizi, homojen, heterojen ve UV-heterojen yardımcı Fenton reaksiyonu ile  $FeZSM^5$  zeolitinin kullanımı gibi çeşitli metodlarla arıtımına çalışılmıştır. Katı haldeki  $FeZSM^5$ 'in fenoller, karboksilik asitler ve dimetilhidrazin gibi çeşitli maddelerin oksidasyonunda aktif bir heterojen katalizi olduğu gözlemlenmiştir.  $H_2O_2$  katılmadığı durumda lignin solüsyonunun UV ışığına karşı dayanıklı olduğu görülürken, UV radyasyonu ile birlikte  $H_2O_2$  katılması durumunda ligninin oksidasyona uğradığı gözlemlenmiştir. Yine aynı çalışmada, UV ışığı olmaksızın yapılan çalışmalarda reaksiyon 1 saat sonunda neredeyse duracak duruma gelirken, 5 saat sonunda da lignin oksidasyon miktarında çok büyük bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir. Oksidasyon oranının aynı zamanda pH'a bağlı olduğu belirtilmiş, pH=3 iken  $FeZSM^5/H_2O_2/UV$ ,  $FeZSM^5/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/UV$  ve  $FeZSM^5/H_2O_2/UV$  sistemlerinin verimi sırasıyla %24, %44 ve % 76 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla  $FeZSM^5/H_2O_2/UV$  sistemi ile yapılan lignin mineralizasyonun  $H_2O_2/UV$  sistemine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada beklendiği şekilde pH'ta meydana gelen küçük bir değişim sayesinde zeolit yüzeyine tutunan kirleticilerin adsorpsiyonu ile lignin muhteviyatı, KOİ, renk ve bulanıklıkta azalma gözlemlenmiştir. Aynı pH'ta  $FeZSM^5$  zeoliti ile lignin adsorpsiyonunun Langmuir Modeli'ne uygun olduğu belirlenirken, homojen Fenton ve  $H_2O_2$  fotoliz prosesinde lignin oksidasyonunun daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Andreozzi ve ark. reaktif kirleticilerin mineralizasyonunu ve giderimini sağlayan yüksek reaktiviteye sahip  $OH^{\bullet}$  radikallerinin giderim kapasitesini, İOP'ni gerçekleştirmek için kullanılan deneysel malzemeler ve bu deneyleri yapmak için izlenen çalışma prosedürlerinin maliyet analizini yapmışlardır. Atıksu arıtımı için uygulanan İOP'de  $H_2O_2$  ve/veya  $O_3$  gibi pahalı reaktantlar kullanıldığını ancak daha ekonomik olanları olsa dahi bu yöntemde biyolojik giderimde olduğu gibi bu

reaktantların yerine farklı reaktantların kullanımının mümkün olmadığını tespit etmişlerdir.  $H_2O_2/O_3$  prosesinde  $H_2O_2$  sisteme dozlanmadığı sürece yalnız  $O_3$  kullanımının fark edilir bir değişikliğe sebep olmadığı anlaşılmıştır. Aynı çalışmada Fenton reaktifinin fenoller ve herbisitler gibi toksik bileşenleri yok ettiği ifade edilmiştir. Mangan kompleksleri ve  $O_3$  arasında gerçekleşen reaksiyonun ise pirazin ve piriadin gibi kararlı kirleticilerin gideriminde etkili olduğu kanıtlanmıştır. Ancak sadece  $TiO_2$  formlarının yüksek kararlılık, iyi performans ve masrafının düşük olması gibi özellikleri olduğu belirlenmiştir. Çalışmada pH=3-5 aralığı kullanılmış olup,  $O_3$ 'un absorpsiyon kesit yüzeyinin  $H_2O_2$ 'den daha yüksek olduğu ancak  $O_3$  prosesi gerçekleşirken özellikle gerekli ekipmanlar ve bunların işleyişi nedeniyle masrafın daha yüksek olduğu ifade edilmiştir. Sistem geneline ait maliyetin ise yüksek oranda kirleticilerin yapısına, konsantrasyonuna, reaktör tipine ve atıksu debisine bağlı olduğu belirtilmiş, bu maliyet çalışmaları sonucunda İOP sistemlerinin kirletici giderimi yapan diğer bilinen/kullanılan arıtım yöntemlerinden daha pahalı olmadığı sonucuna varılmıştır. Güneş ışınlarının daha etkin ve verimli kullanılması durumunda ise suların arıtımı ve geri kazanımı sorununa ilişkin daha ekonomik çözümler bulunabileceğini ifade etmişlerdir.

## 2. EVSEL ATIKSULAR, ÖZELLİKLERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ

Modern toplumların gelişiminde en önemli faktörlerin başında yeterli su ihtiyacının sağlanması gelmektedir. Kullanılabilir durumda olan yeterli ve temiz suyun sağlanması toplum yaşantısını etkileyecek salgın hastalıkların önlenmesini sağlar veya azaltır. İhtiyaç duyulan temiz su ihtiyacının karşılanması kişi ve toplumların yaşam kalitesini ve su kullanım alanlarını dolayısıyla da oluşacak atıksu miktarını arttırmaktadır.

Evsel atıksular yerleşim yerlerinden evdeki mutfak, banyo v.b. ile bahçe, sulama, araba yıkama gibi ev dışındaki gündelik faaliyetlerin yanı sıra insanların atıklarından ve yıkanma, genel temizlik ve mutfak işleri sonucu meydana gelen sulardan oluşmaktadır. Evsel nitelikli atıksu oluşumuna neden olan yerler arasında; okullar, hastaneler, oteller, kamplar, tatil köyleri v.b. dinlenme yerlerinin yanı sıra motel, alışveriş merkezleri, eğlence yerleri ve çamaşırhaneler gibi ticari faaliyetleri olan hizmet sektörleri sayılabilir. Belediye hizmetleri sonucu oluşan sular, yangın söndürme amaçlı su kullanımı, park ve bahçelerin sulanması, kanal sistemlerinin bakımı gibi faaliyetlerin sonucu oluşan atıksular da evsel atıksu oluşumuna katkıda bulunur [Polprasert 1989]. Çizelge 2.1.'de çeşitli kullanımlardan kaynaklanan atıksu miktarlarının değişim aralığı verilmektedir.

Çizelge 2.1. Evsel Atıksu Birim Değerleri (Samsunlu,2006)

| <b>Kullanım Yeri</b> | <b>Değişim Aralığı</b> |
|----------------------|------------------------|
| Evsel                | 150-500 L/N-gün        |
| Otel                 | 150-225 L/misafir-gün  |
| Büro                 | 30-75 L/çalışan-gün    |
| Lokanta              | 30-40 L/müşteri-gün    |
| Hastane              | 50-1000 L/yatak-gün    |
| Okul                 | 60-120 L/öğrenci-gün   |

31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY)” evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulara “atıksu”, konutlardan ve okul, hastane, otel gibi küçük işletmelerden kaynaklanan, insanların günlük normal yaşam faaliyetlerindeki ihtiyaç ve kullanımları nedeniyle oluşan atıksulara ise “evsel atıksu” olarak tanımlanmıştır (SKKY,2004). Evsel atıksuların büyük bir kısmı su olup, %1-5’lik kısmı organik ve inorganik madde içermektedir. Atıksuların özelliklerini etkileyen diğer bir husus ise, toplama sisteminde geçirdikleri süredir. Uzun ve akış hızları düşük sistemlerde uzun süre kalan atıksular özellikle sıcak mevsimlerde bayat hale gelerek, oksijenini tamamen kaybedip, siyah renkli ve kötü kokulu hale dönüşürken (bu tip atıksulara “septik atıksular” da denir), taze evsel atıksular kötü kokulu olmayıp açık kahverengi renktedir. Toplama sistemine karışan atıksuyun tipi ve miktarına bağlı olarak atıksu bileşenleri değişebilir. Atıksuların özelliklerine göre çeşitli yöntemler ve çeşitli mekanizmalar geliştirilerek arıtımının sağlanması ve yeniden kullanımı gereklidir. Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin birini veya birkaçına “atıksu arıtma” denir (SSKY, 2004)

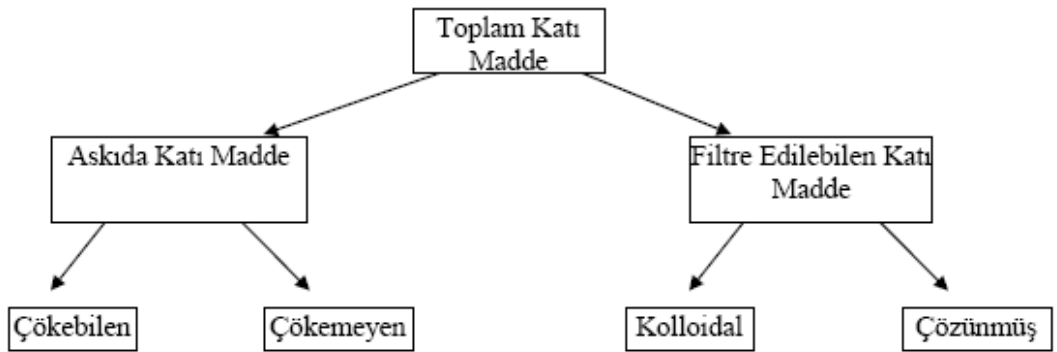
Atıksuların arıtımında çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bunlardan fiziksel arıtma atıksu içerisinde bulunan yüzer maddeler ile kendiliğinden çökebilen katı maddelerin giderilmesi amacıyla yapılır. Bu amaçla kullanılan ekipmanlar; ızgara ve elekler, kum ve yağ tutuculardır. Biyolojik ve kimyasal arıtmadan önce genel olarak fiziksel arıtma işlemleri uygulanır. Bu şekilde atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin bir kısmının giderilmesi sağlanmaktadır. Kimyasal veya biyolojik arıtmadan önce

uygulanan fiziksel arıtım, ana arıtma sistemine gelecek kirlilik yükünü azaltarak, buradaki ekipmanların (boru, vana vb.) zarar görmesini engeller ve aynı zamanda ilk aşamada uygulanan fiziksel arıtım işlemlerine yönelik maliyeti düşürür [Samsunlu,2006].

## 2.1.Evsel Atıksuların Genel Özellikleri

Atıksularda bulunan başlıca organik bileşikler proteinler, karbonhidratlar, yağlar, petrol artıkları ve üredir. Bunların yanında deterjanlar, fenoller ve pestisitler gibi çeşitli sentetik organik maddeler de atıksuların bünyesinde yer almaktadır. Orta kirlilikte bir atıksuda, askıda katı maddelerin yaklaşık %75'i ve filtre edilebilen katı maddelerin yaklaşık %40'ı organik karakterdedir [George, Edward 1987]. Atıksu içerisinde bulunan katı maddeler askıda katılar ve filtre edilebilen katı maddeler olmak üzere 2'ye ayrılırken, askıda katı maddeler çökebilir ve çökemeyen, filtre edilebilen katı maddeler ise kolloidal ve çözünmüş maddeler olarak incelenebilmektedir [Metcalf.,Eddy, 2005].

Çizelge 2.2.Atıksularda Mevcut Katı Maddelerin Sınıflandırılması [Metcalf, Eddy 2005]



Askıda, koloidal ve çözünmüş halde organik ve inorganik maddeler içeren evsel atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik açıdan bir takım unsurlar içermektedir. Çizelge 2.3'te arıtılmamış tipik evsel atıksu özellikleri verilmektedir. Çizelgeden de görüleceği gibi, atıklar çok büyük oranda karbon, azot, fosfor gibi organik besinlerden ve yüksek konsantrasyonda bulunan mikroorganizmalardan oluşmaktadır. Bu mikroorganizmalar hemen bozunmaya yatkın olup, kanallardan akarken bile biyolojik bozunmaları devam eder [Feachem,1977]. Atıksu içinde bulunabilecek kirleticilerin ortalama yük aralıkları farklılık gösterdiğinden atık suyun bazı özellikleri de değişmektedir. Atık sudaki kirleticilerin konsantrasyonları göz önünde bulundurularak atıksuyu, zayıf, orta ve kuvvetli olarak sınıflandırılmaktadır.

Çizelge 2.3.Ham Evsel Atıksuyun Tipik Özellikleri [Metcalf, Eddy,1991]

| Kirleticiler                          | Birim    | Konsantrasyon                    |                                  |                                  |
|---------------------------------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                       |          | Zayıf                            | Orta                             | Kuvvetli                         |
| Toplam katı (TS)                      | mg/l     | 350                              | 720                              | 1200                             |
| Toplam çözünmüş Katı(TDS)             | mg/l     | 250                              | 500                              | 850                              |
| Sabit                                 | mg/l     | 145                              | 300                              | 525                              |
| Uçucu                                 | mg/l     | 105                              | 200                              | 325                              |
| Askıda Katı (SS)                      | mg/l     | 100                              | 220                              | 350                              |
| Sabit                                 | mg/l     | 20                               | 55                               | 75                               |
| Uçucu                                 | mg/l     | 80                               | 165                              | 275                              |
| Çökebilir Katılar                     | mL/l     | 5                                | 10                               | 20                               |
| BOI <sub>5</sub> (20°C)               | mg/l     | 110                              | 220                              | 400                              |
| Toplam Organik Karbon (TOK)           | mg/l     | 80                               | 160                              | 290                              |
| KOI                                   | mg/l     | 250                              | 500                              | 1000                             |
| Azot (Toplam N olarak)                | mg/l     | 20                               | 40                               | 85                               |
| Organik azot                          | mg/l     | 8                                | 15                               | 35                               |
| Serbest amonyum azotu                 | mg/l     | 12                               | 25                               | 50                               |
| Nitrit azotu                          | mg/l     | 0                                | 0                                | 0                                |
| Nitrat azotu                          | mg/l     | 0                                | 0                                | 0                                |
| Fosfor (Toplam Fosfor olarak)         | mg/l     | 4                                | 8                                | 15                               |
| Organik                               | mg/l     | 1                                | 3                                | 5                                |
| İnorganik                             | mg/l     | 3                                | 5                                | 10                               |
| Klorürler                             | mg/l     | 30                               | 50                               | 100                              |
| Sülfat                                | mg/l     | 20                               | 30                               | 50                               |
| Alkalinite (CaCO <sub>3</sub> olarak) | mg/l     | 50                               | 100                              | 200                              |
| Yağ-Gres                              | mg/l     | 50                               | 100                              | 150                              |
| Toplam Koliform                       | no/100ml | 10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup> | 10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup> | 10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup> |
| Uçucu Organik Bileşikler (VOCs)       | µg/l     | <100                             | 100-400                          | >400                             |

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI) değeri, yerleşim yerlerinde kanalizasyon sisteminin etkili çalışması durumunda, ortalama 54g/kiş-gün civarındadır [Feachem,1977]. Gelişmekte olan bazı bölgelerde üretilen atıksuyun tamamının kanalizasyon sistemine dahil edilememesi nedeniyle, BOI değeri 30-40g/kiş-gün seviyesinde olabilir. Ofislerde, okullarda ve diğer part time kullanılan mekânlarda BOI değeri olarak 54 g/kiş-gün olan normal değerin yarısı, hatta daha da azı alınabilirken, restoranlarda ve kafeteryalarda ise yapılan her yemek servisinin BOI'ye etkisi bu değerin dörtte biri olarak kabul edilir [Vigil,2003]. Tiyatrolar ve sinemalarda ise koltuk başına düşen BOI miktarı söz konusu değerin altında farz edilirken, otellerde ve hastanelerde kiş başına düşen BOI, normaldekinin 1.5-2.5 katı olarak alınır. Eğer kanalizasyonda birleşik sistem kullanılıyorsa, BOI değeri %40 daha yüksek, yani 77g/kiş-gün seviyesinde olabilir. Gelişmiş ülkelerde ortalama BOI yükü ve ~60gr/N-gün alınmaktadır [Ujang,Henze,2006]. Çizelge 2.4'te atıksu içinde bulunabilecek kirleticilerin ortalama yük aralıkları verilmiştir.

## Çizelge 2.4. Atıksu İçinde Bulunan Kirleticilerin Karakteristik Yükleri

[Metcalf, Eddy,1991]

| Madde  | Atıklarda bulunan değeri<br>(g/kişi-gün) |
|--|--|
| BOI <sub>5</sub>   | 45-54                                    |
| KOI  | 1.6-1.9xBOI <sub>5</sub>                 |
| Toplam organik karbon  | 0.6-1.0xBOI <sub>5</sub>                 |
| Toplam katı maddeler   | 170-220                                  |
| Askıda katı maddeler   | 70-145                                   |
| Kum (inorganik, 0.2mm ve yukarısı)                                 | 5-15                                     |
| Madeni yağ   | 10-30                                    |
| Alkalinite (kalsiyum karbonat olarak,<br>CaCO <sub>3</sub> )       | 20-30                                    |
| Klorür   | 4-8                                      |
| Toplam azot  | 6-12                                     |
| Organik azot   | ≈0.4xtoplam N                            |
| Serbest amonyak  | ≈ 0.6xtoplam N                           |
| Nitrit azotu   | -  |
| Nitrat azotu   | ≈0.0-0.5xtoplam N                        |
| Toplam fosfor  | 0.6-4.5                                  |
| Organik fosfor   | ≈0.3 x toplam P                          |
| İnorganik (ortho-polifosfatlar)                                    | ≈0.7 x toplam P                          |
| Potasyum (K <sub>2</sub> O olarak)                                 | 2.0-6.0                                  |
| <i>Askıda bulunan mikroorganizmalar<br/>(100 ml atıksu içinde)</i> |  |
| Toplam bakteri   | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>       |
| Koliform   | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>       |
| Faecal Streptococci  | 10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>         |
| Salmonella typhosa   | 10 <sup>1</sup> -10 <sup>4</sup>         |
| Protozoa kistleri  | 10 <sup>3</sup> miktarına kadar          |
| Helminth yumurtaları   | 10 <sup>3</sup> miktarına kadar          |
| Virüsler (plak oluşturan birimler)                                 | 10 <sup>2</sup> - 10 <sup>4</sup>        |

### 2.1.1. Fiziksel Özellikler

Atıksuyun fiziksel özellikleri; toplam katı madde, koku, renk ve sıcaklık olarak sıralanabilir.

**Toplam Katı Madde:** Suda bulunan katılar tipik olarak nehir yataklarından, göllerden gelen kum ve killeri, doğal antropojenik kaynaklardan taşıdıkları organik maddeleri ve mikroorganizmaları içerirler. Arıtma işlemlerinin çoğu, askıdaki katı madde ve uçucu çözünmüş katı maddelerin uzaklaştırılması için tasarlanır [Vigil,2003].



**Koku:** Doğal kaynaklarda kokuya neden olan maddeler; çeşitli mikroorganizmalar, doğal maddelerin parçalanması ve hidrojen sülfat redüksiyonları olabilir [Cox,1964]. Yüzeysel suların içerdiği diğer bir ciddi problem de aşırı derecede büyüyen mikroorganizmalardan kaynaklanan kısmi koku ve tat problemidir. Tipik olarak algler koku ve tat oluşumundan sorumlu organizmalardır. Bununla birlikte yapraklar ve ağaçların biyolojik bozunmaları da koku oluşumunun başında gelmektedir. Tüm bunlar dışında; yağlar, petrol ve organik çözücüler de atıksuyun kokmasına neden olur [Vigil,2003].

**Renk:** Suyun içindeki askıda kolloidal katıların suya verdiği renge “zahiri renk” denir ve bu renk genellikle gridir. Atık sularda görülen diğer renkler suya endüstriyel atıkların katıldığına göstergesidir. Bozunmuş organik maddelerle temas etmiş sular açık sarımsı renkten kahverengimsi renk alırlar. Endüstriyel atıkların atıksuya deşarj edildiği noktada endüstrinin tipine göre çok çeşitli renklerle karşılaşılabilir [Vigil,2003].

**Sıcaklık:** Genellikle atıksu sıcaklığı, kış aylarında hava sıcaklığından daha yüksektir. Yaz aylarında ise hava sıcaklığından daha düşüktür [McGarry at al,1977]. Atıksuların sıcaklıkları ise bu tür su kaynaklarından daha düşük olup, 15.6°C civarındaki referans değerinin yanı sıra, coğrafi konuma bağlı olarak 10 ila 22°C arasında çeşitlilik gösterir [Cox,1964].

### 2.1.2.Kimyasal Özellikler

Atıksuların kimyasal özellikleri organik ve inorganik bileşenleri belirlemede yaygın olarak kullanılır. Çizelge 2.5.'de yaygın olarak kullanılan parametreler ve analiz metotları kısaca özetlenmiştir:

Çizelge 2.5.Yaygın Olarak Kullanılan Parametreler ve Analiz Metotları  
(Cox,1964)

| <b>ATIKSULARIN KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİ BELİRLEMEDE YAYGIN OLARAK KULLANILAN ANALİZ METOTLARI</b> |  |  |
|---|--|--|
| TEST  |  | KULLANIM   |
| <b><i>İnorganik Bileşenler</i></b>  |  |  |
| Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum   | Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Na <sup>+</sup>                                | Tarımsal geri kullanımın (?) tespit edildiği yerde adsorbe olan sodyum oranını belirler.   |
| Klor  | Cl <sup>-</sup>  | Atıksuyun tarımsal alanda tekrar kullanılabilirliğini belirler.  |
| Azot, Organik Azot  | Org N  | Atıksuda bulunan nütrientleri ve ayrışma derecesini ölçer; oksitlenmiş formlar oksitlenmenin bir derecesi olarak belirlenebilir. |
| Serbest Amonyum   | NH <sub>3</sub>  |  |
| Nitrit  | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   |  |
| Nitrat  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   |  |
| Toplam Kjeldahl Azotu   | TKN  |  |
| Organik Fosfor  | TP   |  |
| İnorganik Fosfor, Çoğunlukla PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>                                      | Org P, Inorg P   |  |
| Sülfat  | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>  | Aritma çamurundaki arıtılabilirliğini belirler.  |
| Alkalinite  | ∑ (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + OH <sup>-</sup> ) | Atıksuyun tamponlama kapasitesini belirler.  |
| pH  | pH = log 1/[H <sup>+</sup> ]   | Sulu solüsyonun asitlik ve bazikliğini ölçer.  |
| Ağır Metaller   |  | Atıksuyun tekrar kullanım için uygunluğunu, arıtma suları ve alıcı sulardaki toksisiteyi belirler.                               |
| İz Elementler   |  | Biyolojik arıtım ve tarımsal kullanımda önemli olabilir.   |
| <b><i>Organik Bileşenler</i></b>  |  |  |
| 5 Gün Süreli – Karbonlu Biyolojik Oksijen İhtiyacı  | BOİ <sub>5</sub> - (KBOİ <sub>5</sub> )  | Biyolojik atığı stabilize etmek için gereken oksijen miktarını ölçer.  |
| Aşırı Karbonlu Biyolojik Oksijen İhtiyacı   | BOİ <sub>u</sub> - (KBOİ <sub>u</sub> )  |  |
| Nitrojen Oksijen İhtiyacı   | NOİ  | Atıksudaki nitrojenin biyolojik oksidasyon ile nitrata dönüşmesi için gereken oksijen miktarını ölçer.                           |
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı   | KOİ  | Tüm atık stabilizasyonu için gereken oksijen miktarını ölçer.  |
| Toplam Organik Karbon   | TOK  | Çoğunlukla BOİ <sub>5</sub> yerine kullanılır.   |
| Özel Organik Bileşenler   |  | Pestisitler, fenoller, yüzey aktif maddeleri, yağlar ve diğer organik  |

|                 |                  |  |
|-----------------|------------------|--|
|                 |                  | maddelerin varlığını belirler.                     |
| <b>Gazlar</b>   |                  |  |
| Oksijen         | O <sub>2</sub>   | Havalandırma sistemlerinin performansını belirler. |
| Hidrojen Sülfür | H <sub>2</sub> S | Kokuların kaynağını belirler.                      |

**Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ):** Mikroorganizmaların aerobik koşullarda atıksudaki organik maddeleri parçalaması için gereken oksijen miktarıdır. Yavaş bir işlemdir ve teorik tamamlanma süresi sonsuzdur. 20 günlük bir süre içerisinde, oksitlenme % 95-99 tamamlanır, BOİ testi için kullanılan 5 günlük sürede ise oksitlenme % 60-70 arasında gerçekleşir [Manilal,1992].

**Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ):** Bir su örneğindeki organik ve oksitlenebilir inorganik bileşikleri yükseltgemek için gerekli oksijen miktarını ölçen su kalitesine ilişkin bir göstergedir. Kimyasal olarak oksitlenebilecek bileşikler, biyolojik olarak oksitlenebileceklerden daha fazla olduğundan, kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacından daha büyüktür [Cox, 1964].

**Toplam Organik Karbon (TOK):** Suda asılı halde veya çözülmüş durumda bulunan organik materyallerin toplamıdır. Sudaki organik karbonun kimyasal oksitleyiciler ile karbondioksite dönüştürülmeleri ve karbondioksinin infrared analizatörü vasıtasıyla ölçümü ile veya yakma ile belirlenir. TOK düşük organik madde konsantrasyonlarının ölçümünü sağlamakta ve güvenilir sonuçlar vermektedir [Metcalf, Eddy,1991].

**pH:** Atıksudaki hidrojen iyonu konsantrasyonudur. Atıksuyun pH değeri biyolojik ve kimyasal arıtma işlemlerinin belirlenmesinde önemlidir. İçme suyunun pH değeri 6-8 arasında, deniz suyunun 8, doğal suların 7 ve evsel atıksuyun ise 7-8 arasındadır [White,1977].

**Klorür:** Evsel atıksularda, klorürlerin belli başlı kaynağı insan idrarıdır. Su sertliğinin yüksek olduğu yörelerde, su yumuşatıcılarının kullanılması ile büyük miktarda klorür atıksuya karışmaktadır. Alıcı ortamda yüksek miktarda klorür konsantrasyonlarının bulunması, alıcı ortamın atıksu deşarjına maruz kaldığının bir göstergesidir [Vigil,2003].

**Alkalinite:** Su içerisinde çözülmüş bulunan karbonatlar, bikarbonatlar ve hidroksitlerin tamponlama kapasitesinin miktarsal ölçüsüdür. Atıksu genelde alkalidir [White,1977].

**Azot:** Atıksudaki mikroorganizmalar için bir besin maddesidir. Atıksularda azot genellikle proteinli maddeler ve üreye bağlı olarak bulunur. Azot yeterli olmadığı durumlarda, atıksuyun arıtılması için azot ilavesi gerekebilir. Evsel atıksuda azot biyolojik arıtım için gerekli miktarda vardır. Alıcı ortama deşarj edilen arıtılmış suda azot varsa, alıcı ortamda hem oksijen tüketimine hem de ötrofikasyona sebep olabilir. Atıksudaki azot başlıca, proteinli maddelerden ve üreden kaynaklanmaktadır. Bakteriler tarafından parçalanan bu bileşikler amonyak oluşumuna sebep olurlar. Oksijenli bir ortamda bakteriler amonyağı nitrit ve nitrate oksitlerler. Nitrat azotu atıksudaki azot bileşiklerinin son oksidasyon kademesidir [Vigil,2003].

**Fosfor:** Atıksudaki mikroorganizmalar için bir besin maddesidir. Alıcı ortama deşarj edilen arıtılmış atıksuda fosfor varsa, alıcı ortamda ötrofikasyona sebep olabilir. Ötrofik sular karakteristik olarak daha az canlı türleri barındırır ancak alg konsantrasyonu daha fazladır [White,1977].

**Kükürt:** Sülfat iyonu doğal olarak atıksuda mevcuttur. Sülfatlar, kimyasal olarak, anaerobik (oksijensiz) koşullarda, bakteriler tarafından sülfürlere ve hidrojen sülfüre ( $H_2S$ ) indirgenir. Daha sonra  $H_2S$  biyolojik olarak sülfürik asite oksitlenir.

**Ağır Metaller ve Zehirli Bileşikler:** Nikel, kuşun, krom, kadmiyum, çinko, bakır ve cıva gibi ağır metaller ve oluşturdıkları bileşikler mikroorganizmalar için zehirlidir. Bu nedenle atıksuyun biyolojik arıtımı safhasında sorunlar yaratırlar. Genlikle evsel atıksularda ağır metaller ve zehirli elementler bulunmaz [Mara,1976].

**Gazlar:** Evsel atıksularda bulunan gazlar; azot, oksijen, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, amonyak ve metandır. Çözünmüş oksijen, aerobik mikroorganizmaların ve diğer aerobik canlıların solunumu için gereklidir. Atıksulardaki oksijen miktarı, mikroorganizmaların oksijen tüketimi sebebi ile çok düşüktür. Atıksuda bulunan organik maddelerin anaerobik parçalanmasının yan ürünlerinden biri metan gazıdır. Bu gaz çabuk alev alan ve patlama tehlikesi olan bir gazdır. H<sub>2</sub>S gazının ise toksik etkisi çok fazladır [Vigil,2003;White,1977].

### 2.1.3.Biyolojik Özellikler

Suyun biyolojik özellikleri, su kalitesini etkileyen sucul mikroorganizma popülasyonu ile doğrudan ilişkilidir [Gainey and Lord,1952]. Tüm doğal sular insan sağlığı için zararlı olan birçok mikroorganizmayı içeren biyolojik organizma toplulukları taşır [Welch,1980]. Evsel atıksularda bulunan belirgin organizma grupları; bitkiler, kabuklular, funguslar, protozoalar, solucanlar, virüsler, bakteriler ve algler gibi mikroorganizmalardır. Evsel atıksudaki mikroorganizmaların birçoğu insanlar ve hayvanlar için hastalık yapıcı özelliktedir. Koliform bakterileri insan atıklarından kaynaklanan kirlenmenin bir göstergesi olmaktadır. Algler de tat ve koku problemlerine yol açmaktadır. Atıksuyun arıtımı esnasında organik maddeler bakteriler aracılığıyla parçalanmaktadır [White,1977;Gainey,1952].

## 2.2.TEMEL ARITMA PROSESLERİ

Bu bölümde temel arıtma prosesleri olan biyolojik arıtım, kimyasal arıtım ve ileri arıtım sistemleri ve çalışma prensipleri anlatılacaktır.

### 2.2.1.Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Temel olarak biyolojik arıtma, atıksu içerisinde bulunan çözünmüş organik maddeler ile askıdaki katı maddelerin bakteriler tarafından parçalanması ile gaz olarak atmosfere bırakılan veya çökebilen biyolojik floklar ile atıksuyun içerisinde kalan sabit inorganik bileşenlere dönüşme işlemidir [Metcalf, Eddy,1991; Antonio,2004].

Ham atıksuda bulunan BOİ' nin %30-35'i, askıda katı madde (AKM)'nin ise %60'ı ön arıtma ile giderilebilmektedir. BOİ giderim veriminin artırılması için ikincil arıtma proseslerinin uygulanması gerekmektedir. Çözülmüş haldeki veya çökelemeyen durumdaki organik maddeler, biyolojik arıtma ünitelerinde kısmen yeni bakteri kütlesi haline dönüşebileceği gibi, kısmen de okside olabilmektedirler. Serbest ortamdaki oksijen varlığına göre biyolojik arıtma sistemleri, aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılabilir. Aerobik arıtımda organik maddeler sentez ve oksidasyon yolu ile giderilir.

Aerobik arıtma sistemleri, organizmaların arıtma sistemindeki durumlarına göre sabit film prosesi ile askıda prosesler olarak sınıflandırılabilirler. Sabit film proseslerine örnek olarak biyodiskler, akışkan yataklı sistemler ve damlatmalı filtreler verilebilir. Askıda proseslere örnek ise, aktif çamur sistemleri ile bunların değişik uygulamalarıdır [Lu,2004].

**Aktif Çamur Sistemleri:** Aktif çamur prosesi, koloidal ve çözülmüş haldeki maddeleri flokleştirilerek biyolojik yumaklar haline dönüştürmek için kullanılan sistemlerdir. Aktif çamur prosesi, atıksuyun içerisinde bulunan çözülmüş ve koloidal haldeki organik maddeler ile partiküllerin arıtılmasında kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Aktif çamur sistemleri, üzerinde çalışılan mikroorganizmaların askıda büyüme özelliğine sahip olduğu aerobik bir biyolojik arıtma prosesidir. Atıksular ile aerobik atıksu tasfiye tesislerinden çıkan organik içerikli suların büyük bir kısmını daha zararsız inorganik maddelere dönüştürmek mümkündür [Metcalf, Eddy,1991].

**Damlatmalı Filtreler:** Damlatmalı filtrelerin reaktör yapıları paketlemiş yataklı yapışık film şeklindedir. Biyolojik bozunma süreçleri, aktif çamur prosesleriyle yakınlık gösterir. Aralarındaki farklar ise, damlatmalı filtrelerde aktif çamur sistemindeki karışık sıvıdaki askıda katılar (MLSS) yerine, taş veya plastik gibi katı formdaki bir ortama yapışık halde biyofilm tabakası vardır. Katı form, ortalama 2m derinlikteki uygun bir yatağa yerleştirilerek atıksu bu yüzeye uygulanır [Metcalf, Eddy,1991]. Damlatmalı filtrelerin standart hızlı (yavaş) filtreler, yüksek hızlı filtreler, kaba filtreler ve kademeli (ardışık) filtreler olarak dört guruba ayrılırlar.

**Stabilizasyon Havuzları:** Stabilizasyon havuzları, atıksulan bünyesindeki organik maddelerin zararsız hale getirilmek amacıyla ayrıştırıldığı, genelde topraktan yapılan sığ havuzlardır. Stabilizasyon havuzlarının, havalandırılmalı lagünlerden farkı, burada gerekli oksijenin havuzun yüzey kısmında üreyen alg yosunları tarafından doğal olarak sağlanmasıdır. Dolayısıyla normal olarak bir havalandırma düzeneğine ihtiyaç duymazlar [Mara,1976]. Stabilizasyon havuzları genellikle küçük yerlerde çok kullanılır. Bunun nedeni diğer tasfiye metotlarına nazaran inşaat ve işletme masraflarının düşüklüğü önemli bir ekonomik avantaj oluşturur. Stabilizasyon havuzları, endüstri atıksularının uzaklaştırılması amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadır. Aerobik stabilizasyon havuzları, anaerobik stabilizasyon havuzları ve fakültatif stabilizasyon havuzları olmak üzere 3 tiptedir.

Çizelge 2.6.Aerobik Arıtma Sistemlerinin Karşılaştırılması [Metcalf, Eddy,1991]

| Arıtma Sistemi                  | BOİ <sub>5</sub> Giderimi (%) | Org.A zot Giderimi (%) | Enerji İhtiyacı (kwh/kgBOİ <sub>5</sub> ) | Arazi İhtiyacı (dekar) | İşletme ve Bakım Özelliği     |
|---------------------------------|-------------------------------|------------------------|---|------------------------|-------------------------------|
| Klasik Aktif Çamur              | 80-95                         | 15-50                  | 1-3                                       | 0,2-0,4                | Yetişmiş eleman ihtiyacı var. |
| Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur | 75-95                         | 15-30                  | 2-4                                       | 0,35-0,65              | Yetişmiş eleman ihtiyacı az.  |
| Damlatmalı Filtre               | 65-95                         | 15-50                  | 0,2-0,3                                   | 0,3-0,4                | Yetişmiş eleman ihtiyacı var. |
| Biyodiskler                     | 80-90                         | 15-50                  | 0,05-1,0                                  | 0,3-0,5                | Yetişmiş eleman ihtiyacı az.  |
| Stabilizasyon Havuzları         | 70-95                         | 40-50                  | 0-0,05                                    | 3-12                   | Kolay işletilir.              |

**Anaerobik Sistemler:** Havasız ortamda gerçekleştirilen arıtma sistemleridir. Biyolojik ve fizikokimyasal arıtmalarda oluşan arıtma çamurlarının stabilizasyonunda uygulandığı gibi endüstriyel ve evsel nitelikli, askıda katı madde içeren veya içermeyen sıvı atıkların arıtımında da kullanılmaktadır. Günümüzde bu anlamda geliştirilen çeşitli reaktör tipleri ile yapılan araştırmalar ışığında, çevresel faktörlerin proses üzerindeki etkileri ile olayın biyokimyasal gelişimi ayrıntılarıyla incelenmiş ve seyreltik atıkların düşük sıcaklıklarda bile anaerobik olarak arıtılabileceği ortaya konmuştur [Hawkes,1971]. Düşük KOİ'li evsel atıksuların anaerobik arıtımında bir takım problemlerle karşılaşmaktadır. Bu problemlerden en önemlileri sistemin ısıtılması ve düşük alkalinitedir. Evsel atıksuların anaerobik



arıtımının başarılı olması ve iyi bir karışım için sistemin yüksek hidrolik yüklerle beslenmesi gerekmektedir.

Orta ve yüksek kirlilik yüklü atıksuların havasız koşullardaki arıtımının ekonomik ve teknik açıdan kullanılabilir olduğu kanıtlanmıştır. Evsel atıksuların da doğrudan havasız koşullardaki arıtımı konusunda çeşitli araştırmalar yürütülmüştür. Yapılan bu çalışmalar neticesinde aerobik ve anaerobik arıtımanı ekonomik yönden mukayesesi Speece (1996) tarafından aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

- Hacimsel organik yük aerobik süreçlere göre 5-10 kat daha fazladır.
- Biyokütle sentez hızı aerobik proseslerin %5-20'si dir.
- Nütrient ihtiyacı (N, P) aerobik proseslerin %5-20'si dir.
- Anaerobik biyokütle aktivitesini kaybetmeksizin aylarca tutabilir.
- Aerobik süreçlerdeki 500-2.000kw-sa/1.000kg KOİ'lik bir havalandırma enerjisine karşılık anaerobik süreçlerde böyle bir ihtiyaç yoktur.
- Anaerobik arıtma ile 12.000.000 BTU (3395 kw-sa / 1.000 kg KOİ'gid eşdeğeri metan üretilebilir.

Anaerobik arıtmanın, BOI<sub>5</sub> değeri 1.000 mg/l den fazla olan atıksularda pratik olarak uygulanabilir. Yalnız söz konusu BOI<sub>5</sub> eşiği, atıksuyun sıcaklık, gerekli alkalinite ve nütrientlere sahip olması durumunda önemli oranda düşürülebilmektedir [Vigil,2003].

### **2.2.2.Fiziksel Arıtma Sistemleri**

Atıksuların içerisinde bulunan kirletici maddelerin fiziksel yöntemler kullanılarak sudan uzaklaştırılması için uygulanan yöntemdir. Fiziksel arıtma

sistemlerine örnek olarak; kum tutucular, ızgaralar, yüzdürme sistemleri, elekler, dengeleme havuzları ve çöktürme havuzlarıdır [George,1987].

**Izgaralar:** İçerisinde büyük boyutlu madde bulunan atıksuların arıtım mekanizmasına zarar vermemesi için kullanılan arıtım üniteleridir. Bu büyük hacimli maddeler pompa ve diğer arıtım elemanlarına zarar verebilmekte ve diğer arıtım ünitelerine gelen yükü arttırmaktadır. Izgaralar, ince ve kaba ızgara olmak üzere iki şekilde dizayn edilirler [George,1987].

**Elekler:** Arıtma tesisine giren atıksuyun içerisindeki katı maddelerin tutulması ve sistemin giriş kirlilik yükünün azaltılması amacıyla kullanılırlar [George,1987].

**Dengeleme Havuzları:** Arıtma tesisine giren atıksuyun debi ve kirlilik yüklerinin dengelenmesi amacı ile kullanılırlar [George,1987].

**Kum Tutucular:** Atıksuda bulunan çakıl, kum v.b maddelerin sisteme zarar vermesini engellemek ve gereksiz birikimini önlemek için kullanılırlar [George,1987].

**Yüzdürme Sistemleri:** Çökeltme işleminin tersi olan yüzdürme işlemi ile yoğunluğu sudan daha düşük olan maddelerin su yüzeyinde toplanması sağlanır. Yüzdürme sistemleri ile atıksuda bulunan yağ, sabun, talaş v.b maddelerin uzaklaştırılması hedeflenir [George,1987].

**Çöktürme Havuzları:** Çöktürme havuzlarında sudan daha ağır olan maddelerin yerçekimi etkisinin yardımı ile dibe çöktürülmesi ve atıksudan uzaklaştırılması sağlanır. Çöktürme havuzlarının kullanım sırası genellikle fiziksel ve kimyasal arıtım tamamlandıktan sonra gelmektedir [George,1987].

**Havayla Sıyırma:** Hava sıyırma işleminde amonyak, diğer uçucu inorganik ve organik gazların giderimi hedeflenir. Bunu sağlamak için bir kule içerisinde arıtılacak kirli su ve hava akımı ters olarak temas ettirilir. Giderilecek maddenin kimyasal özelliği işlemin verimi açısından büyük önem taşır. pH ve sıcaklık ise verimi etkileyen diğer etkenlerden bazılarıdır [George,1987].

**Güneş Yardımıyla Buharlaştırma:** Buharlaşmanın hızı, rüzgarın şiddetine, sıcaklığa, havadaki nem oranına ve su içerisindeki katı madde miktarına bağlıdır [George,1987].

**Depo Gazı İle Kurutma:** Sıvı atık, depo gazı yakılarak elde edilen ısı enerjisi ile kurutulur [George,1987].

### 2.2.3.Kimyasal Arıtma Sistemleri

Kimyasal arıtma sistemlerinde amaçlanan, sudaki çözünmüş veya askıda halde bulunan maddelerin, kimyasal madde ilavesiyle (koagülant, polielektrolit v.b) fiziksel özelliklerinin değiştirilerek çöktürülmesi ve çamur halinde sudan uzaklaştırılmasıdır. Kimyasal arıtma işlemlerinde suyun uygun pH değerinde olması önemlidir. Bu sistemin uygulama alanları, nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyondur [VanLoon 2000].

**Nötralizasyon:** Asidik veya bazik durumdaki atıksuların pH değerlerinin ayarlanması amacıyla atıksuya asit yada baz ilave edilmesi işlemidir [VanLoon 2000].

**Koagülasyon:** Koagülasyon işleminde amaç, uygun pH aralığında atıksuya koagülant madde ilave edilmesi ile atıksu içerisindeki askıda katı maddelerin ve kolloidal maddelerin floklar oluşturarak yerçekimi etkisiyle

çöktürülmesidir. Kolloidal maddeler üzerlerinde taşıdıkları elektrik yükleri nedeniyle durağan hale gelemeler ve yumak oluşturmazlar. Dolayısıyla da su içerisinde çökmezler. Koagülasyon işleminde kullanılan alum, demir tozları, polielektrolit polimerler yardımı ile organik maddeler, fosfor, süspansiyon maddeler, bulanıklık ve bazı metaller atıksudan giderilebilmektedir [VanLoon 2000].

**Flokülasyon:** Flokülasyon işlemini koagülasyon işleminin devamı olarak düşünebiliriz. Koagülasyon işlemi ile oluşturulan küçük tanelerin uygun karıştırma hızı ile birleştirilmesi ve kolay çökebilecek floklar haline getirilmesidir [VanLoon 2000].

**Kimyasal Çöktürme:** Kimyasal çöktürme işleminde atıksuya ilave edilen kimyasal maddeler (alum, ferro ve ferri demir tuzları) atıksu içerisindeki bileşenlerle reaksiyona girerler ve  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  gibi çözünmeyen yumakları oluştururlar. Oluşan bu yumaklar atıksu ile beraber çökme eğilimi gösterirler ve organik maddelerinde sürüklenmesini sağlarlar. Kimyasal çöktürme ile %40-70 BOİ giderimi, %30-60 KOİ giderimi, %80-90 bakteri giderme ve %80-90 süspansiyon katı madde giderim verimi sağlanabilir. Sadece çökeltme işlemi uygulandığında ise, %30-40 organik madde ve %50-70 AKM giderim verimine ulaşılabilmektedir [VanLoon 2000].

**Gaz Transferi:** Gazların giderim yöntemlerinden bazıları, hava ile sıyırma, karıştırma ve basınç değişimidir [Lin and Pang 1994].

**Kimyasal İndirgeme:** Metal iyonlarının indirgenmesindeki amaç, çöktürülerek toksik etkilerinin giderilmesidir. Bu işlem sayesinde çoğu metal ortamdan bertaraf edilebilmektedir.  $SO_2$ ,  $NaHSO_3$ ,  $FeSO_4$  indirgen maddelerdir [Lin and Pang 1994].

**Aktif Karbon Adsorbsiyonu:** Bazı ağır metallerin tutulmasında etkin bir yöntem olan aktif karbon adsorbsiyonu BOİ, KOİ, toksik ve yüksek moleküllü organiklerin giderilmesinde kullanılır. Adsorbsiyon işlemi toz ya da granüler aktif karbon yataklarında gerçekleştirilir [Lin and Pang 1994].

**Dezenfeksiyon:** Arıtma tesisinde arıtılan su alıcı ortama verilmeden önce içerisindeki bakteri ve virüslerin uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla dezenfeksiyon işlemi uygulanır. Patojenlerin yok edilmesi için oksidant maddeler veya UV ışınlarından faydalanılır [Lin and Pang 1994].

**İyon Değiştirme:** İyon değiştiriciler yardımıyla sudan inorganik iyonların uzaklaştırılması için kullanılan etkili bir yöntemdir [Lin and Pang 1994].

## 2.2.4.İleri Arıtma Sistemleri:

İleri arıtma sistemleri azot giderme, fosfor giderme, adsorbsiyon, ters osmoz ve ultrafiltrasyon olarak beşe ayrılır.

Azot giderme yönteminde atık suyun içerisindeki amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla nitrifikasyon işlemine uğrarlar ve önce nitrite daha sonrada nitrate dönüştürülürler. Daha sonra denitrifikasyon kademesinde anoksik şartlar altında azot gazı halinde sudan uzaklaştırılırlar. Fosfor giderme yönteminde ise atıksulardaki fosforu gidermek için kimyasal veya biyolojik yöntemler beraber ya da ayrı olarak uygulanabilir. Adsorbsiyon yöntemi, suda çözülmüş halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzeyde toplanması işlemi olup, ters osmoz işlemi endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan çözülmüş organik veya inorganik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması için yüksek basınç uygulanarak yapılmasıdır. Bu yöntemde amaç atıksuyun yeniden kullanılabilirliğinin sağlanmasıdır. Ultrafiltrasyon ise yarı geçirgen membranların kullanıldığı ters osmoz işlemine benzeyen basınçlı membran filtrasyon metodudur [Hoigné,1998].

### 3.ARITILMIŞ EVSEL ATIKSULARIN YENİDEN KULLANIMI

Temiz/kullanılabilir su sıkıntısının önüne geçebilmek için çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır. Mevcut su kaynaklarının kirletilmemesi ve uygun su kullanımı en çok adı geçen çözüm önerilerindedir. Bu önerilere ek olarak deniz suyunun tuzsuzlaştırılması konusu da son günlerde son derece popüler konular arasındadır. Tüm bunların yanı sıra dünyada zaman zaman kullanılan ülkemizde de yeteri derecede dikkate alınmayan atıksuların arıtıldıktan sonra yeniden kullanılması da kullanılabilir su kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır [Vandevivere,1998].

Şehirlerin giderek nüfus oranlarının artması, su ihtiyaçlarının belirli merkezlerde yoğunlaşması ve deşarj edilen atıksular için verilen deşarj standartlarının ve arıtma seviyelerinin giderek yükselmesi atıksuların geri kazanılarak tekrar kullanılması potansiyelini artırmıştır. Hatta bazı durumlarda alıcı ortamlara deşarj için gerekli arıtma ihtiyacı, tekrar kullanım için gerekli arıtma ihtiyacından daha fazla olabilmektedir [White,1977].

Arıtılmış atıksuların tekrar kullanım alanları,

- Sanayi suyu (soğutma ve proses suyu olarak)
- Sulama suyu olarak
- Yeraltı sularının suni beslenmesi
- Meskûn bölge içerisinde tekrar kullanım (Çift dağıtım sistemleri)
- Arıtılmış Atıksu ile Rekreasyon alanlarının oluşturulması
- Akifer depolama ve iyileştirme (ASR)
- Yangın Söndürme
- Diğer kullanımlar (İnşaat, sahil kesiminde kuyularda tuzlu su girişiminin önlenmesi, içme suyu...vb.) şeklinde sıralanabilir.

Atıksuların da bir su kaynağı gibi düşünülmesinin en büyük nedeni, evsel atıksuların % 99.9 oranında saf su içermesidir. Ülkemizde tahsis edilen su miktarının % 16'ı içme suyu, %12'si sanayi ve geri kalan %72'i ise tarımsal amaçlı kullanılmaktadır. Ancak ülkemizde toplam yıllık atıksu potansiyeli 2.92 milyar m<sup>3</sup> civarında olmakla birlikte, bu arıtılmış atıksu miktarı çok azdır. Atıksu miktarı, tüketilen su miktarının yaklaşık %60~90'ı arasında değiştiğinden, içme ve kullanma suyu ihtiyacının yarısına denk bir atıksuyun tekrar kullanılabilme potansiyeli oluşturduğu söylenebilir [Metcalf,Eddy,2007]. Atık suyun yeniden kullanımı teorik olarak, uygun koşullar sağlanması koşuluyla her zaman mümkün olup, bu durum ekonomik imkanlara bağlıdır. Yeniden kullanımı sağlanacak suyun kullanım amacı ile arıtılmış atık suyun kalite özellikleri birbiriyle uyumlu olmalıdır. Arıtılmış atık suyun yeniden kullanımı için belirlenecek teknoloji; arıtılmış atık suyun özellikleri, geri kullanım amaçları için kalite kriterleri, güvenilirlik, işletme kolaylığı ve ekonomik imkan konuları göz önüne alınarak belirlenmelidir [White,1977].

Bireyler ve toplumun hemen her alanda suları tüketmesi milyonlarca metreküp suyun kirlenerek, kullanılamaz hale gelmesine, yine insan faaliyetleri nedeniyle süregelen küresel ısınmanın da etkisiyle birçok su kaynağının kuruyarak yok olmasına yol açmıştır.

### **3.1.Arıtılmış Atıksuların Sulamada Kullanımı**

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, Madde 28'e göre; sulama suyunun kıt olduğu ve ekonomik değer taşıdığı yörelerde, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliğinde verilen sulama suyu kalite kriterlerini sağlayacak derecede arıtılmış atıksuların, sulama suyu olarak kullanılması teşvik edilir. Bu amaçla uygulanacak ön işlemler ve yapılması gereken incelemeler yine Teknik Usuller Tebliği'ne göre yapılır. Bir atıksu kütlelerinin bu tür kullanımlara uygunluğu, valilikçe İl Çevre Ve Orman Müdürlüğü, İl Tarım Müdürlüğü ve Devlet Su İşleri Bölge Müdürlüğü'nden oluşturulacak komisyonca belirlenir.

Çizelge 2.7.Sulama Sularının Sınıflandırılmasında Esas Alınan Sulama Suyu Kalite Parametreleri

| Kalite kriterleri   | Sulama suyu sınıfı            |  |   |  |   |
|---|-------------------------------|--|---|--|---|
|   | I. Sınıf su<br>(çok iyi)      | II. Sınıf su<br>(iyi)  | III. Sınıf su<br>(tulkenikbilir)  | IV. Sınıf su<br>(ihtiyatlı<br>tulkenikmeli)  | V. sınıf su<br>(zararlı<br>uygun değil) |
| EC <sub>25</sub> ×10 <sup>4</sup>                                   | 0-250                         | 250-750  | 750-2000  | 2000-3000  | > 3000                                  |
| Değişebilir Sodyum Yüzdesi<br>(% Na)                                | < 20                          | 20-40  | 40-60   | 60-80  | > 80                                    |
| Sodyum Adsorbsiyon oranı<br>(SAR)                                   | < 10                          | 10-18  | 18-26   | > 26   |   |
| Sodyum karbonat kalıntısı<br>(RSC) meq/l<br>mg/l                    | > 1.25<br>< 66                | 1.25-2.5<br>66-133   | > 2.5<br>> 133  |  |   |
| Klorür (Cl <sup>-</sup> ), meq/l<br>mg/l                            | 0-4<br>0-142                  | 4-7<br>142-249   | 7-12<br>249-426   | 12-20<br>426-710   | > 20<br>> 710                           |
| Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ) meq/l<br>mg/l                | 0-4<br>0-192                  | 4-7<br>192-336   | 7-12<br>336-575   | 12-20<br>575-960   | > 20<br>> 960                           |
| Toplam tuz konsantrasyonu<br>(mg/l)                                 | 0-175                         | 175-525  | 525-1400  | 1400-2100  | > 2100                                  |
| Bor konsantrasyonu (mg/l)   | 0-0.5                         | 0.5-1.12   | 1.12-2.0  | > 2.0  | -                                       |
| Sulama suyu sınıfı*   | C <sub>1</sub> S <sub>1</sub> | C <sub>1</sub> S <sub>2</sub> ,<br>C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> S <sub>1</sub> | C <sub>1</sub> S <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ,<br>C <sub>3</sub> S <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ,<br>C <sub>3</sub> S <sub>1</sub> | C <sub>1</sub> S <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ,<br>C <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ,<br>C <sub>4</sub> S <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ,<br>C <sub>4</sub> S <sub>1</sub> | -                                       |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> veya NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l | 0-5                           | 5-10   | 10-30   | 30-50  | > 50                                    |
| Fekal Koliform ** 1/100 ml  | 0-2                           | 2-20   | 20-100  | 100-1000   | > 1000                                  |

Çizelge 2.8.Arıtılmış Evsel Atıksuların Dezenfekte Edilmeden Sulamadan Kullanılıp Kullanılmayacağını Gösteren Çizelge

|  | Tarla |    | Çayır<br>-Mera |    | Sebze |    | Yem<br>Bitkisi |    | Meyv<br>ecilik |    | K<br>o<br>r<br>u<br>O<br>r<br>m<br>a<br>n<br>l<br>ı<br>k |
|--|-------|----|----------------|----|-------|----|----------------|----|----------------|----|--|
|  | BY    | BV | BY             | BV | BY    | BV | BY             | BV | BY             | BV |  |
| Biyolojik Arıtma tesisi veya en az 2 saat beklemeli çökeltim havuzunu şeklindeki ön arıtma tesisi çıkış suları | +     | +  | +              | +  | -     | -  | +              | -  | -              | -  | +  |
| Aerobik stabilizasyon havuzları veya lagünlerim çıkış suları   | +     | -  | +              | -  | -     | -  | +              | -  | -              | -  | +  |



**Not:** (-) işaret suyun kullanılamayacağını, (+) işaret ise suyun kullanılabilirliğini gösterir.

Madde 46'ya göre ise; atıksuların araziye verilmeye veya sulamaya uygun olup olmadığını belirlemek için incelenmesi gereken en önemli parametreler şunlardır:

- Suyun içindeki çözülmüş maddelerin toplam konsantrasyonu ve elektriksel iletkenlik
- Sodyum iyonu konsantrasyonu ve sodyum iyonu konsantrasyonunun diğer katyonlara oranı
- Bor, ağır metal ve toksik olabilecek diğer maddelerin konsantrasyonu,
- Bazı şartlarda  $Ca^{++}$  ve  $Mg^{++}$  iyonlarının toplam konsantrasyonu,
- Toplam katı madde, organik madde yükü ve yağ gres gibi yüzen maddelerin miktarı,
- Patojen organizmaların miktarı,
- Atıksuyun içindeki çözülmüş tuzlar, bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler,
- Yörenin iklim şartlarına toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak ortamda birikebilir, bitkiler tarafından alınabilir veya suda kalabilir.

Bu nedenle, arıtılmış atıksuların arazide kullanılması ve bertarafı söz konusu ise, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler açısından öngörülen sınır değerlere uygunluğunun yanı sıra, bölgenin toprak özellikleri de dikkate alınır. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda; tarımsal sulamada kullanılacak değişik sınıf sular için istenen sulama suyu kalite kriterleri Çizelge 2.8.'de verilmiştir.

Çizelge 2.9. Atıksuların Tarımda Kullanılması ile İlgili Esaslar ve Teknik Sınırlamalar

| <b>Tarım Türü</b>   | <b>Teknik Sınırlamalar</b>   |
|---|--|
| Meyvecilik ve Bağcılık  | - Yağmurlama metodu ile sulama yasaktır.<br>- Yere düşen meyveler yenmemelidir.<br>- Fekal koliform sayısı 1000/100 ml   |
| Elyaflı Bitki ve Tohum Üretimi                                    | - Salma veya yağmurlama sulama yapılabilir.<br>- Yağmurlama sulamada biyolojik olarak antılmış ve klorlanmış atıksular kullanılabilir.<br>- Fekal koliform 1000/100 ml |
| Yem Bitkileri, Yağ Bitkileri, Çiğ Yenmeyen Bitkiler ve Çiçekçilik | - Salma sulama, mekanik antılmış atıksu  |

## 4. İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ (İOP)

Geçmiş yıllarda tüm arıtma ihtiyaçlarına cevap verebilen çeşitli arıtma yöntemleri son yıllarda atıksu karakterlerinin ve içeriğinin değişmesi, sağlanması gereken deşarj limitlerinin olması, özellikle endüstriyel alanda atıksu arıtma maliyetlerinin yüksek oluşu ve nitelikli su elde edilememesi, alternatif ve daha ileri teknolojilere sahip arıtım yöntemleri ihtiyacını doğurmuş, daha etkin su yönetimine gidilmiştir. Bu aynı zamanda küçük yaşam alanları, oteller, okullar, organize sanayi bölgeleri gibi toplu yerleşim yerlerinde kompakt atıksu arıtımın yapılması ve atıksuyun yeniden kullanılması gibi durumlarda da ileri oksidasyon prosesleri (İOP) kullanılması önemli hale gelmiştir. Bu anlamda ileri oksidasyon prosesleri özellikle sularda bulunan organiklerin temizlenmesinde kullanılabilecek en etkili yöntemdir. Bu proseslerin ortak özelliği ortamda bulunan radikallerin reaktivitesini arttırarak kirleticilerin mineralizasyonunu sağlamak, kirletici maddeyi tamamen gidermek ve oksidasyon yan ürünlerinin de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir forma dönüştürmektir.

İOP genel olarak, ortamdaki radikallerin reaktivitesi ile kirleticilerin mineralizasyonunu sağlayarak kirletici maddeyi giderir. Bunun yanı sıra oksidasyon yan ürünlerini kendiliğinden parçalanabilir hale getirirken, aynı zamanda tehlikesiz forma dönüşmelerini sağlamaktadır. Atıksu arıtımında etkili yöntemlerden olan bir olan bu proseslerde serbest radikaller oluşturulur [Huang at al,1993]. Bu yöntemlere elektrokimyasal oksidasyon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyon, O<sub>3</sub> ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, UV ışını ile reaksiyon ve UV ışınının birlikte kullanımıyla oksidasyon örnek verilebilir. Bu yöntemler Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. İleri Oksidasyon Prosesleri Çeşitleri [Sacco, 1996]

| Oksidasyon Proses Tipi        | Açıklamalar                    |
|-------------------------------|--------------------------------|
| $H_2O_2 / Fe^{+2}$            | Fenton                         |
| $H_2O_2 / Fe^{+3}$            | Fenton Benzeri                 |
| $H_2O_2 / Fe^{+2} (Fe^{+3})$  | UV – Foto Fenton               |
| $H_2O_2 / Fe^{+3}$            | Oksalat                        |
| $Mn^{+2}$                     | Okzalik Asit / Ozon            |
| $TiO_2 / hv / O_2$            | Fotokataliz                    |
| $O_3$                         | Yüksek pH'ta Ozonlama<br>> 8.5 |
| $O_3 / H_2O_2$                | Peroxone                       |
| $O_3 / UV$                    | -                              |
| $H_2O_2 / UV$                 | -                              |
| $O_3 / H_2O_2 / UV$           | -                              |
| Ultrasound                    | -                              |
| Ultrasound / $O_3$            | -                              |
| Ultrasound / $H_2O_2$         | -                              |
| Sono Fotokatalitik Oksidasyon | -                              |

$OH^{\bullet}$  radikallerinin, hız sabitleri ozon,  $H_2O_2$  ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyük olup, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede diğerlerine göre daha az seçicidirler [Topudurti at al,1993]. Bu yüzden en yaygın kullanılan reaktiftir. Hidroksil radikalleri ( $OH^{\bullet}$ ) oldukça agresif ve reaktif bir yapıya sahiptir [Legrini at al,1993]. Kimyasal oksidantların bağıl gücü Çizelge 4.2.'de verilmektedir:

Çizelge 4.2. Kimyasal Oksidantların Bağıl Gücü

| Bileşik               | Oksidasyon Potansiyeli | Oksitleme Gücü ( $Cl_2=1.0$ ) |
|-----------------------|------------------------|-------------------------------|
| Hidroksil Radikalleri | 2.80                   | 2.1                           |
| Sülfat Radikalleri    | 2.6                    | 1.9                           |
| Ozon                  | 2.1                    | 1.5                           |
| Hidrojen Peroksit     | 1.8                    | 1.3                           |
| Permanganat           | 1.7                    | 1.2                           |
| Klorindioksit         | 1.5                    | 1.1                           |
| Klorin                | 1.4                    | 1                             |
| Oksijen               | 1.2                    | 0.9                           |
| Bromin                | 1.1                    | 0.8                           |
| İyodin                | 0.76                   | 0.54                          |

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; pH, başlangıç oksidant dozajı gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartları gibi parametrelere bağlıdır. Yöntemin önde gelen avantajları ise, su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşu ve kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonudur. Dezavantajları ise, yüksek enerji kaynağı kullanılması, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi olmasıdır [Kochany at al,1992].

İleri oksidasyon prosesleri kullanılan katalizörün bulunuş şekline göre homojen ve heterojen prosesler olarak iki şekilde incelenebilir:

## **4.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri**

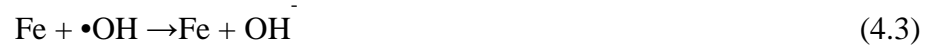
Homojen ileri oksidasyon prosesleri, tüm reaktantların çözünmüş olarak bulunduğu sistemler olarak tanımlanabilir. Atıksudan organik kirleticilerin giderilmesi için ozon veya hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyicilerin kullanıldığı ve çözünmüş karbonlu bileşiklerin yakıldığı oksidasyon prosesleri gerekir [Serpone,2005]. O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> veya diğerleri gibi bir yükseltgen veya benzer ışık çiftleri organik karbonlu bileşiklerin CO<sub>2</sub>'e mineralizasyonuna izin verir [Poulios at al,1999; Qu at al,1998]. Bu tip proseslere Fenton, UV-Fenton, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>-UV örnekler verilebilir.

### **4.1.1. Fenton Prosesleri**

İleri oksidasyon teknolojileri arasında günümüzde en çok kullanılanları arasında; demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesleri yer almaktadır [Shaul at al.1991]. Bu prosesin arıtma prosesinin yatırım ve işletme maliyetleri ile hızlı ve verimli arıtılabilirlik performansları açasından avantajlarının olması, son dönem gelişmiş arıtma teknikleri arasındaki popülaritesini artırmıştır.

Fenton reaksiyonu ilk olarak 1894 yılında H.J.Fenton tarafından bulunmuştur. Bu tarihten 40 yıl sonra (1934) Haber-Weiss mekanizması ile Fenton reaksiyonundaki baskın oksidant türün hidroksil radikali (OH<sup>•</sup>) olduğu ortaya konmuştur. Fenton prosesi biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır.

Kuvvetli bir oksitleyici niteliğine sahip olan hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmakta olan bu yöntem asidik koşullarda Fe iyonun ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin birbirleriyle reaksiyona girmesiyle oluşturulur [Perkins at al,1996]. Fe<sup>+2</sup> tuzlarına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin eklenmesi ile Fenton reaktifi ile OH<sup>•</sup> radikallerinin üretimi sağlanır. Çok aktif yapılara sahip olan kimyasal radikaller, en hızlı reaksiyonları verirler. Fenton uygulamasında, hidroksil radikallerinin direkt olarak organik maddelerle tepkime vermesi istenir. [Sacco,1996].



Etkin pH aralığının sınırlı olması nedeniyle Fenton prosesinin tek başına uygulanması güç olmakla birlikte, proseste kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu meydana gelen arıtma çamurunun giderim maliyeti (yeniden arıtılması gerektiği için) yüksektir. Bununla birlikte Fenton prosesinin atıksu arıtımında Organik kirliliğin giderilmesi, toksisitenin indirgenmesi, Biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılması, Renk ve koku giderimi gibi avantajlı yönleri bulunmaktadır [Walling, 1975; Sychev and Isak, 1995]:

Fenton reaksiyonu gerçekleşirken reaksiyona etki eden bazı faktörler bulunmaktadır. Bu faktörler ise aşağıda sıralandığı gibidir:

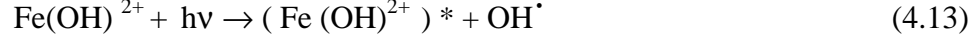
- Demir İyonları Konsantrasyonu
- Demir İyonu Türü
- $H_2O_2$  Konsantrasyonu
- Sıcaklığın Etkisi
- pH 'nın Etkisi
- Reaksiyon Zamanının Etkisi

#### **4.1.2. Foto-Fenton Prosesleri**

UV-VIS ışınlamasıyla 300nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü büyük ölçüde artırılabilir. Fenton prosesinin UV ışığının varlığında gerçekleşmesi durumu, foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır.

Atıksuda bulunan organik kirlleticilerin bozunma hızı ve mineralizasyonu  $Fe^{+2}/H_2O_2+UV$  (foto-Fenton ) ve  $Fe^{+3}/H_2O_2+UV$  (foto-Fenton-benzeri) reaktantları ile önemli derecede artırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir [Antonio,2004]. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle daha fazla OH' radikallerinin oluşması (reaksiyon 4.5'te), fotokimyasal olarak  $Fe^{+2}$ 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar  $Fe^{+3}$ 'e

yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır [Lu Ming Cuhng, 2004].



Bu şartlarda Fe<sup>3+</sup> komplekslerinin fotolizi ile Fe<sup>2+</sup> iyonları yeniden üretilir :

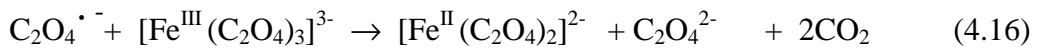
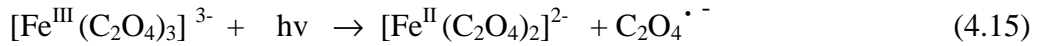


hν : foton enerjisi

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri meydana gelir. Fenton proseslerinin etkin pH aralığının dar olması nedeniyle dikkatli pH izlemesi gerektirir [Sacco,1996]. Arıtma çamurunun bertarafı ise süregelen bir problemdir.

#### 4.1.3. UV/Fe<sup>3+</sup> - Oksalat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

UV-VIS/Demiroksalat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminin radikal oluşum reaksiyon zinciri aşağıdaki şekildeki gibi gelişir [Sacco,1996].

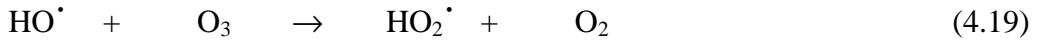


Fe<sup>3+</sup> - polikarboksilat komplekslerinin en bilinen örneği demiroksalattır. Bu proses diğer proseslere göre daha verimlidir [Chaudhuri at al,1999].



#### 4.1.4. Ozon Su ve Ozon/UV Sistemi

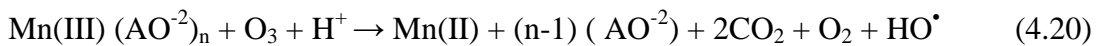
Sulu alkali çözeltiler içinde ozon davranışının belirlenmesi O<sub>3</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin mekanizmasının kimyasal olarak açıklanabilmesi için gerekmektedir. Ozonun kısa ömürlü ve kararsız kimyasal yapıya sahip olduğu Hoigné ve arkadaşları tarafından test edilmiştir [Hoigné at al,1998]. Başlangıç ve bitiş reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Sulu çözeltide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sarfiyatının olup olmadığı, O<sub>3</sub> ayrışmasından anlaşılır. O<sub>3</sub> ayrışması gerçekleştiği sürece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sarfiyatı da var demektir. Bu sebepten sulu çözeltilere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesiyle reaksiyon dengesinin sağa kaydığı ve OH<sup>•</sup> radikalleri oluşumu dolayısıyla da O<sub>3</sub> parçalanma oranında artış gözlemlenir. Bu sistemde sadece O<sub>3</sub> kullanılmasını kabul eden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> prosesinin kullanılması önemli değişiklikler meydana getirmez çünkü bu sisteme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozaj sistemi eklenmelidir. O<sub>3</sub>/UV prosesi su içinde bulunan toksik organiklerin yok edilmesini sağlayan bir ileri arıtım yöntemi olup, oksidasyonun etkili olmasını sağlar [Parsons,2004].

#### 4.1.5. Mn<sup>+2</sup>/Oksalik Asit/Ozon

Mn<sup>+2</sup>/Oksalik Asit Sistemi HO<sup>•</sup> üretecek ozonun ayrışmasını artırmak için diğer bir metottür. Oksalit asitten katalizleşmiş Mn<sup>+2</sup> ozonlama pH>4.0 'da Mn(III)-dioksalat ve Mn(III)-trioksalatın oluştuğu mekanizmaya göre gelişir. Bu şartlarda oluşacak meydana gelebilecek oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



OH<sup>\*</sup> radikallerinin oluşumundan dolayı ve ozon ile aralarındaki reaksiyonun bir sonucu olarak mangan komplekslerinin oluşumu devam eder. Bu sistem priazin ve pridin gibi kirleticilerin azaltımında etkilidir [Parsons,2004].

#### 4.1.6. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fotolizi

Hidrojen peroksit kuvvetli bir oksidantdır. Ancak UV ışığının parçaladığı oksidant moleküllerden meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidantlardır [45]. UV ışınlaması altında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotokimyasal olarak kararsızdır. Hidrojen peroksitin UV ışığı tarafından ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği OH<sup>\*</sup> 'i oluşturmaktadır [44]. Bu yöntem, 280 nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeren kirletici solüsyonunun ışınmasından etkilenmektedir. Bu etkileşim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin homolitik ayrılmasına neden olur [Rabbani at al,2005].



254 nm'de 18.6 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin küçük molar katsayısı bu prosesin tek dezavantajıdır. Bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman veya pH'a bağlı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fotoliz oranı artabilir [Behnajady at al,2005].

## 4.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Heterojen ileri oksidasyon prosesleri, katalizörlerin katı bir yüzey üzerine tutturulmuş olduğu sistemler olarak tanımlanabilir. Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneği olur [Sacco,1996]. Bu tip proseslere yarı iletken

metal oksitlerin veya bir yüzeye tutturulmuş Fe iyonlarının kullanıldığı katalitik oksidasyonlar örnek verilebilir.

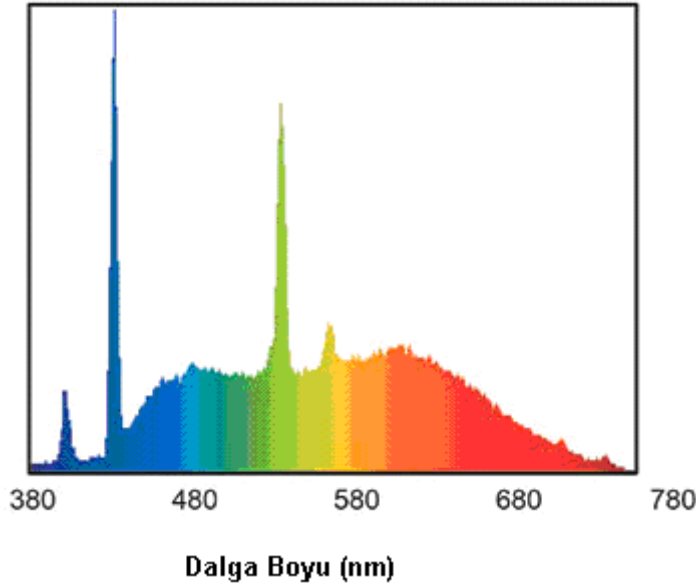
Oksidasyon katalitik reaksiyon fotonlarının bulunduğu bir ortamda gerçekleştiği durumda sistem fotokatalitik olur. Reaksiyon kinetiğine etkiyerek reaksiyon hızını arttıran ancak kendisi reaksiyona girmeyen ve yapısı değişmeyen maddeye katalizör denilmekle birlikte, substrat ile doğal veya uyarılmış durumda ve/veya birincil foto ürün ile etkileşerek fotoreaksiyonu hızlandırabilir. Yarı iletken metal oksitlerin varlığında ve UV ışığı varlığında kirleticilerin degradasyonu (fotokatalitik degradasyon), bir çok organik kirletici ve toksik madde gideriminde etkin bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. OH<sup>•</sup> radikalleri fotokatalitik bir sistemin en aktif yükseltgenleridir [Parsons,2004].

Metal birikimi, su toksisitesini giderme, hidrojen transferi, hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenerasyon, heterojen fotokataliz prosesleri, gaz fazındaki kirletici giderimi...vs. reaksiyonların büyük değişikliğini içeren bir düzendir. Heterojen fotokataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen kataliz prosesi ise beş aşamaya ayrılabilir [Parsons,2004]:

- 1- Reaktiflerin akışkan faz içinde yüzeye transferi
- 2- Reaktiflerden en az birinin yüzeyde adsorpsiyonu
- 3- Adsorplanmış faz içinde reaksiyon
- 4- Ürünün desorpsiyonu
- 5- Ara yüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

### 4.3. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar

Güneş elektromanyetik dalga uzunluğunda geniş bir enerji spektrumu yayar. Güneş ışınları, kızıl ötesi ışınlar (infrared) (IR), gözle görülen ışınlar ve morötesi UV ışınlar olarak sınıflandırılır. UV elektromanyetik spektrumun görünür ışıktan daha kısa dalga boylu olan belli bir parçasını oluşturur. UV ışınlar genel olarak 3 bölümde incelenebilir. Bunlar dalga boylarına göre sırasıyla UV-A, UV-B ve UV-C olmak üzere üçe ayrılır [Sacco, 1996].



Şekil 4.3.1. Gün Işığı Spektrumu [Sacco, 1996]

UV ışınları kendi içinde dalga boyuna göre 3'e ayrılır:

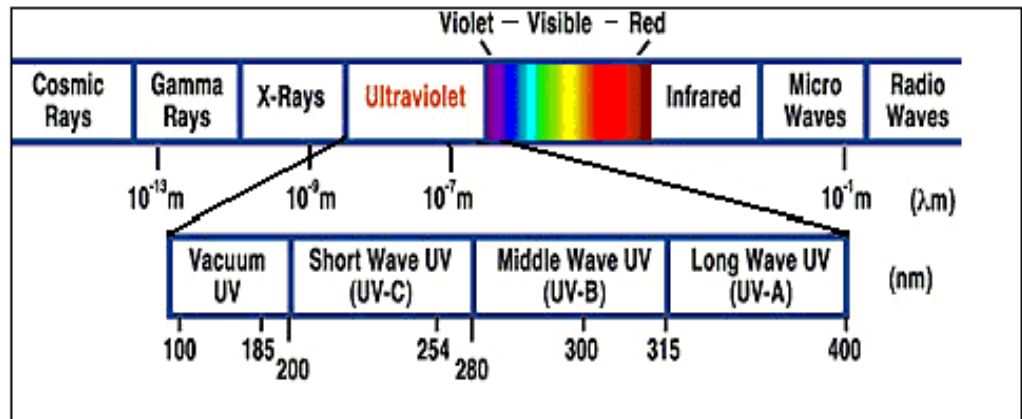
**UVA:** Dalga boyu 315-400nm arasında olan radyasyondur. UV-A stratosfer tabakasını geçerek yeryüzüne kadar ulaşır. Ayrıca derinin alt kısımlarına kadar etki yaparak, öncelikle cildin koyulaşmasına neden olmakla birlikte deri kanserinin gelişimini de artırmaktadır.

**UVB:** Dalga boyu 280-315nm arasında olan radyasyondur. Atmosferdeki stratosferik ozonun konsantrasyonuna bağlı olarak değişik oranlarda yeryüzüne

ulaşır. Uzun süre maruz kalınması durumunda tüm canlılar için zararlı etkiye sahiptir.

**UVC:** Dalga boyu 200-280nm arasında olan radyasyondur. UV radyasyonun en tehlikeli kısmı olup, tamamı atmosferdeki ozon ve oksijen tarafından emilir.

Dalga boyu aralığı; sıvı ya da gaz fazındaki organik ve inorganik moleküllerin adsorplama kapasitesiyle tanımlanmaktadır. Elektromagnetik spektrumun fotokimyasal aktivite bölgesi 5 bant aralığına bölünmüştür. Bunlar; UV (VUV), UV-C, UV-B, UV-A ve VİS bölgeleridir. Her bir UV spektral bölgesinin farklı etki alanları bulunmaktadır [Sacco, 1996].



Şekil 4.3.2. Elektromanyetik Spektrum [Sacco, 1996]

### 4.3.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri

Uygun bir oksidant madde (hidrojen peroksit yada ozon) ilavesiyle homojen bir ortam olması durumunda yada yarı iletken partiküller (örn:  $\text{TiO}_2$  - titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortam olması durumunda UV/oksidasyon teknolojileri meydana gelmektedir [Sacco,1996]. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama bağlı olarak da homojen prosesler ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3$ ) veya heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. Fenton reaksiyonu olarak

bilinen reaksiyonla meydana gelen OH<sup>-</sup>, aynı proste hidrojen peroksidin Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile de meydana gelmektedir [Sun and Pignatello,1993].

Elektromagnetik spektrumun fotokimyasal aktivite bölgesi 5 bant aralığına bölünmüştür. Bunlar; UV(VUV), UVC, UVB, UVA ve VİS bölgeleridir [STOKKwald at al,1991]. UVC ışınlarını absorplayan organizmadaki hücreler ciddi mutasyona uğrar ya da ölmektedir. UVC bakterilerin, mikroorganizmaların, virüslerin yaşamsal faaliyetlerini engellediğinden dezenfeksiyon için kullanılır [Metzger and Falkenstein 2001]. Oksijen ve ozonun absorplama etkisiyle UVC ve VUV ışınları yeryüzüne ulaşmaz, UVB ve UVA ışınları yeryüzüne ulaşmaktadır ve bu ışınlar kansere, güneş yanıklarına neden olmaktadır. VİS bölge ise fotosentezin, biyolojik yaşamın gerçekleştiği bölgedir [Bolton,1999].

$10^{-7} - 10^{-6}$  m dalga boyu aralığındaki ışınların neden olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına "fotokimya", meydana gelen kimyasal tepkimelere de "fotokimyasal reaksiyon" denir. Bazı özel fotokimyasal reaksiyonlara özel adlar verilmiştir. Örneğin; moleküllerin ayrışması ile sonuçlanan tepkimelere "fotoliz", izomerleşme ile sonuçlanana "fotoizomerizasyon", bitkiler tarafından güneş ışınları etkisiyle CO<sub>2</sub> ve sudan karbonhidratların sentezlenmesine ise "fotosentez" denir.

Bir ışın demeti çok sayıdaki tanecikten meydana gelir. Bu taneciklere "foton", "enerji paketleri" veya "enerji kuantumları" denir. Elektromanyetik ışının; fotonların akışı olarak düşünülebilir. Elektromanyetik ışın, dalga niteliğinin yanı sıra parçacık niteliği de gösterir. Parçacık (foton) kütleyle sahip değildir. Ancak,  $h\nu$  kadar bir enerjiye sahiptir ve ışının frekansı ile artar. Buradan frekans ile dalga boyu arasındaki ilişkinin  $\nu = c / \lambda$  olduğu düşünülürse, ışının enerjisinin dalga boyu ile ters orantılı görülür.

Işık madde üzerine farklı şekillerde etki edebilir. Madde ile ışığın etkileşme olayı kırılma, yansımaya, dağılma ve absorplama şeklinde olur. Kırılma, yansımaya ve dağılma etkileşimlerinde ışığın enerjisi korunur ve moleküllere aktarılmaz.

Absorplama olarak ise ışığın enerjisi moleküllere aktarılır. Moleküllerle ışığın etkileşimi genellikle bir fotonla bir molekülün etkileşimi şeklindedir. Bu etkileşim genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir [Sacco,1996]:



Burada, A temel enerji seviyesindeki molekülü, h.v absorplanan fotonu ve \*A uyarılmış molekülü gösterir. Bir molekül temel elektronik seviyeden uyarılmış seviyeye h.v foton enerjisini alarak geçer. Bu enerjiye temel hal ile uyarılmış hal arasındaki “boşluk (geçiş) enerjisi” denir. Bu boşluk enerjisi, genellikle organik ve inorganik moleküller için görünür ve ultraviyole bölgesindeki ışıklara karşılık gelmektedir. Uyarılan bir molekül  $10^{-8}$ s gibi çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel haline döner [Gouvêa at al,2000].

Fotokimyasal reaksiyonlar, fotokatalizörler kullanılarak hızlandırılabilir [Chang and Young,2000]. Eğer bir molekül ışığı absorblayamıyorsa veya uyarılmış hali tepkimeye girmeyecek kadar kısa ömürlü ise fotokimyasal prosese aracılık yapması için fotouyarıcı olarak adlandırılan maddeler ortama ilave edilir. Işın enerjisini doğrudan alamayan molekül kolay uyarılabilen fotouyarıcıyı molekülün aldığı enerji ile aktiflenerek tepkimeye girer. Fotouyarıcılar absorplanan ışığın etkilerini artırır ve ışın enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümünde etkin rol oynar [Vandevivere at al,1998].

## 4.4. Proses Dizaynı

Bu bölümde proses dizaynına etki eden parametreler anlatılacaktır:

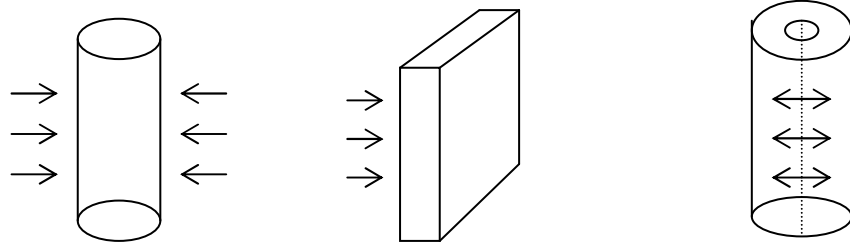
### 4.4.1 Reaktör tipleri

Fotoreaktör tasarımındaki ilk aşamalar; ışık kaynağı, ışınlama sistemi, reaktör tipi ve en uygun katalizörün seçilmesidir. Tasarım aşamasında, birçok reaktör tipinin incelenmesi gerekli olabilir. Çoğu durumda, özellikle reaksiyon kinetiği bilinmiyorsa laboratuvar deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları gerçekleştirilir. Bu sonuçlar daha sonra ölçek yükseltilmesinde kullanılabilir [Rajenshwar,1996]. Reaktör tasarımı ya sabit yatak ya da akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir [Haarstrick at al,1996; Mehos and Turchi,1993]. Eğer sabit yataklı reaktör kullanılırsa, katalizör ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve büyük reaktör hacmi gereklidir. Akışkan yataklı fotoreaktörler temas veriminin artırılması için daha uygundur. Fotoreaktör tipinin seçilmesinde bazı faktörlere öncelikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu faktörler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır [Rajenshwar,1996]:

### 4.4.2. Reaktör Geometrisi

Fotoreaktörler için reaktör geometrisi çok önemlidir. Bir fotoreaktörün geometrik şekli genellikle ışınlamadan maksimum fayda alınacak şekilde seçilir. En yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri silindirik, paralel levhalı ve daireseldir. Her üç reaktör için ışınlama reaktör yüzeyine dikey yöndedir. Eğer reaktör sürekli ise, reaktörü eksen yönünde ışınlamak da uygundur.





Şekil 4.4.2.Fotoreaktörlerde En Yaygın Kullanılan Fotoreaktör Geometrileri  
[Malati,1995]

### 4.4.3. Reaktör Materyali

Fotoreaktörler için inşa materyalinin seçimi, kullanılacak materyalin ışık geçirgenliği sağlayacak özellikte olmasının gerekli oluşu nedeniyle sınırlıdır. Tasarımcı farklı tipte camlar arasında seçim yapmak durumundadır. Ticari olarak bulunabilen materyaller; optik cam, pyreks cam, vycor cam ve kuvarstır. Kuvars en iyi ışık geçirgenliği sağlar, fakat maliyeti diğerlerinden çok daha yüksektir. Bununla birlikte, düşük dalga boylarında (<300 nm) kuvars en uygun materyaldir. Işık geçirgenliğindeki azalma, reaktör duvarının kalınlığı ile de artmaktadır. Bu yüzden reaktör boyutu, işletme sıcaklığı ve basınç aralıkları da sınırlıdır.

### 4.4.4. Işık Kaynağı

Bir fotoreaktörün performansı, ışık kaynağına bağlıdır. Işık kaynağı reaktörde cam bir kılıf içersine yerleştirilir. Lamba seçimi reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılmasıyla yapılır. Fotokatalitik bozunma prosesinde ışık kaynağı olarak düşük, orta ve yüksek basınçlı cıva lambaları, ksenon lambaları, cıva/ksenon lambaları veya güneş ışığı kullanılmaktadır [Ha and Anderson,1996;Malati 1995].

#### 4.4.5. Karıştırma ve Akım Karakteristikleri

Homojen fotoreaksiyonlar için reaktantların fotonlarla temasının sağlanması gereklidir. Bu tür temaslar reaktör içindeki karıştırma ve akım karakteristiklerine bağlıdır. Katalizörlerin mevcut olduğu fotoreaktörler için reaktantlar, fotonlar ve katalizörler arasındaki temas çeşitli yollarla sağlanabilir. Reaktörün karıştırılması, karıştırıcılar vasıtasıyla sağlanabilmektedir, özellikle sıvı-katı fotoreaktörler için bu en kolay yöntemdir. Reaktör, katalizörün sürekli hareketini sağlamak için döndürülerek de karıştırılabilmektedir.

Hidroksil iyonları ve süper oksit anyon  $O_2$  radikalleri ile hidroperoksil radikali  $HO_2$  formlarını meydana getiren ozon arasında reaksiyon meydana gelir. Ozon ve süper oksit anyonik ozon radikali  $O_3$  arasında meydana gelen reaksiyonda parçalanmış  $O_3$ ,  $OH^\cdot$  radikallerini oluşturur. 3 adet ozon molekülünden 2 adet  $OH$  radikali oluşunun gözlemlendiği reaksiyon aşağıdaki gibi özetlenebilir:



## 5. MATERYAL VE METOD

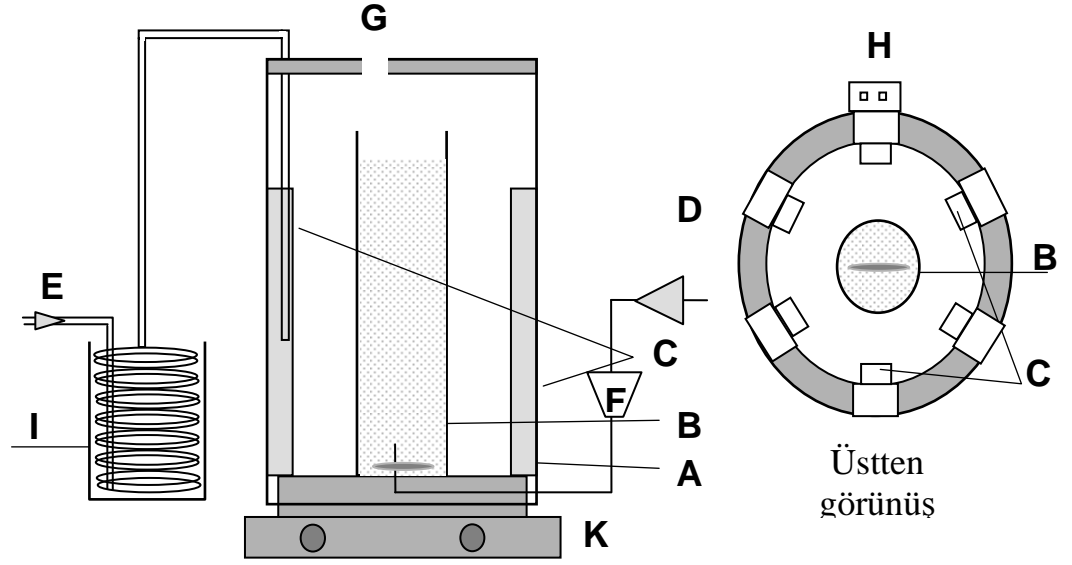
Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanan evsel atıksuların homojen foto-Fenton oksidasyon prosesi ile giderimi çalışılmıştır. Tüm bu proste UVA-White ve UVC tip lambalar kullanılarak, kesikli tip reaktörde giderim verimi incelenmiş, UV<sub>254</sub> ölçümü ve gerçek evsel atıksu ile yapılan deneysel çalışmada e-coli sayımı yapılmıştır.

### 5.1. DeneYlerde Kullanılan Materyaller

Homojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde fotoreaktör, sentetik atıksu numunesi, kimyasal maddeler ve gerekli analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

#### 5.1.1. Fotoreaktör ve Deney Düzenegi

Deneysel aşamalarda 500mL kapasiteli kesikli tip cam reaktör UV lamba sistemi kullanılmıştır. Cam reaktör 50cm boyunda ve 4.6cm çapındadır. Reaktördeki karışım hava akımı vasıtasıyla sağlanmıştır. Proste kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5cm ve çapı 14.3cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 adet 8W'lık UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır. Bu lambaların uzunluğu 21.2cm, çapları 15mm'dir. 365nm dalga boyunda ışık yayan (UVA) model Philips TL 8W/08 FAM lambadır. Işık şiddeti 3.55 mW/cm<sup>2</sup>'dir. Foto Fenton oksidasyonda kullanılan reaktöre ait şematik çizim Şekli 5.1'de, aynı reaktöre ait resim ise Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.1.Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Tipi Şematik Gösterimi

**A:** Lamba düzeneği

**B:** Quartz reaktör

**C:** UVA Lamba

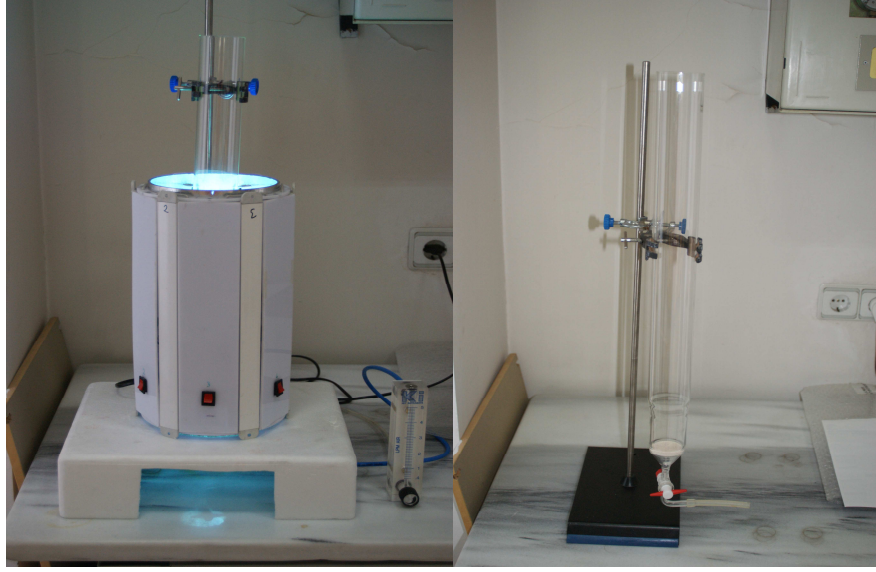
**D:** Hava girişi

**F:** Debimetre

**G:** Numune alma noktası

**H:** Açma-Kapama anahtarı

**I:** Soğutma kabı



Şekil 5.2.Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Laboratuarda Kullanılan Reaktör Tipi

### 5.1.2.Sentetik Atıksuyun Hazırlanması

Atıksuların hızlı biyolojik bozunabilirliklerinin olması nedeniyle, atıksu günlük olarak hazırlanmış olup, çalışmalar günlük olarak gerçekleştirilmiştir.

1 L, 80 mg/L TOK içerecek sentetik atıksu hazırlamak için; 1L suya 0.65g glikoz, 0.05g pepton, 0.1g üre, 0.05g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.005g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0.05g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.075g  $\text{MgSO}_4$ , 0.05g  $\text{NaCl}$ , 0.01g  $\text{KCl}$ , 0.01g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.01g  $\text{FeCl}_3$ , 0.25g  $\text{NaHCO}_3$  katılarak 1000mL'lik balon jode hazırlanarak manyetik karıştırıcıda çözülene kadar yaklaşık 30 dakika süreyle karıştırılarak hazırlanmıştır. Stok hazırlanan bu çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak deneylerde kullanılmıştır.

### 5.1.3.Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar

Deneyler süresince farklı aşamalar için kullanılan diğer ekipmanlar aşağıda verilmiştir:

- pH Metre (WTW Multi 340i)
- Hassas Terazı (Ohaus-Explorer)
- Saf Su Cihazı (Millipore-Elix)
- Santrifüj (Heittch-EBA 20)
- TOK Ölçüm Cihazı (HACH-IL 550)
- Spektrofotometre Hat Lange 5000

Deneylerde santrifüj uygulanan numunelerdeki TOK miktarını belirlemek amacıyla TC metodu kullanılarak ölçüm yapılmıştır. Buradan elde edilen değerler kullanılarak atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin giderim verimi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$\text{Verim } (\eta) = (C_0 - C_t) * 100 / C_0 \quad (5.1.)$$

$\eta$  = Atıksuda bulunan kirleticilerin giderim verimi (%),  
 $C_0$  = Kirleticinin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L),  
 $C_t$  = Kirleticinin t anındaki konsantrasyonunu (mg/L)

## 5.2.Deneysel Metot

Yapılan çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamaların amacı, arıtım için gereken kimyasalların optimum dozda kullanılarak, Foto-Fenton oksidasyon yöntemiyle atıksu içindeki kirleticilerin parçalanması ile arıtım işlemin uygulanması ve arıtılmış atıksuyun deşarj kriterlerine uygun hale getirilmesi, suyun yeniden kullanılabilirliğinin sağlanmasıdır.

Çalışmada hazırlanan sentetik atıksu numunesi kullanılmıştır. Homojen foto-Fenton deneylerinde Şekil 5.1. ve/veya 5.2.'de görülen sistem kullanılarak 500mL sentetik atıksu cam reaktöre konulmuştur. Daha sonra çeşitli miktar ve konsantrasyonlarda  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  ve  $H_2O_2$  çözeltisi katılarak, lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. Deneyler 180 dakika süreyle devam etmiş olup, her 30 dakikada bir alınan 5mL'lik numuneler 10dak. süreyle santrifüj işlemi uygulanmıştır.

Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>,ten ayrılan sıvı faz başka bir numune kabına alınarak TOK ölçümleri yapılmıştır. Oksidasyon deneyleri süresince 30dak. aralıklarla alınan tüm numunelerde multimetre ile pH ve sıcaklık ölçümleri yapılmıştır.

Bu deneylerde demir reaktantı (100, 150, 200, 250 ve 360 mg/L Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup>) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7.5, 15 ve 22.5 mmol), sıcaklık (25°C, 35°C ve 45°C) UV kaynağı (UVA-W, UVC), reaktör tipi (hava akımlı, manyetik karıştırıcılı) gibi değişkenlerin proses üzerine etkilerine bakılmış, optimum çalışma şartlarının belirlenmesine ve kirletici gideriminin verimli bir şekilde sağlanmasına çalışılmıştır.

Atıksuda bulunan kirletici giderim verimi aşağıda yer alan bağıntılar yardımı ile elde edilen 1.derece kinetik modeline göre yapılan çalışmalar doğrultusunda değerlendirilmiştir.

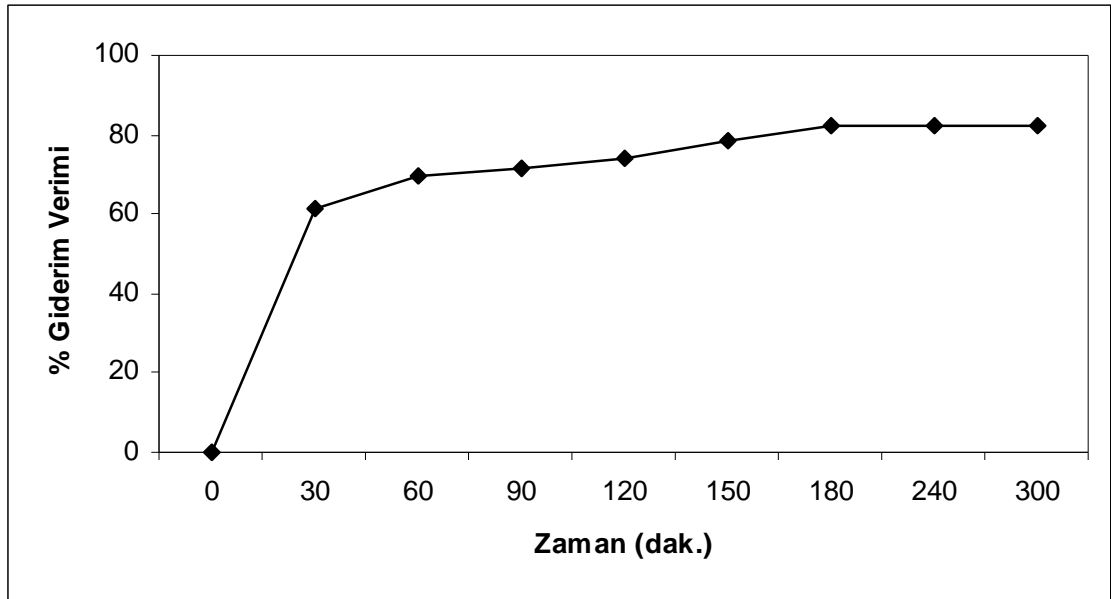
$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= kC \\ \ln \frac{C_0}{C} &= kt \end{aligned} \quad (5.2.)$$

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada evsel atıksuyun foto-Fenton oksidasyonun TOK giderimi için optimum proses parametrelerin bulunması için çeşitli deneysel şartlarda çalışmalar yapılmıştır. Çözeltinin kendi pH değerinde homojen foto-Fenton prosesine (proseste demire) etkisini saptamak amacıyla 35°C sıcaklıkta, 100, 150, 200, 250 ve 360 mg/L Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> denenmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisini belirlemek için 7.5, 15 ve 22.5 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonları, UV-A ışığı ile 500mL sentetik atıksu numunesinde başlangıç pH'ı değiştirilmeden deneyler yapılmıştır. 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarındaki giderim verimi, farklı reaktör tipi ve farklı lamba tiplerindeki giderim verimleri incelenmiş, böylece yapılan denemeler sonucunda optimum demir ve optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu belirlenmiş, bu doğrultuda farklı sıcaklıklardaki, farklı reaktör ve farklı lamba tiplerindeki giderim verimleri belirlenmiştir.

### 6.1.Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi

Yapılacak deneysel çalışmalarda optimum reaksiyon süresi belirlenmiş olup, 300 dakika süreli reaksiyon süresince elde edilen giderim verimi Şekil 6.1.'de verilmiştir.



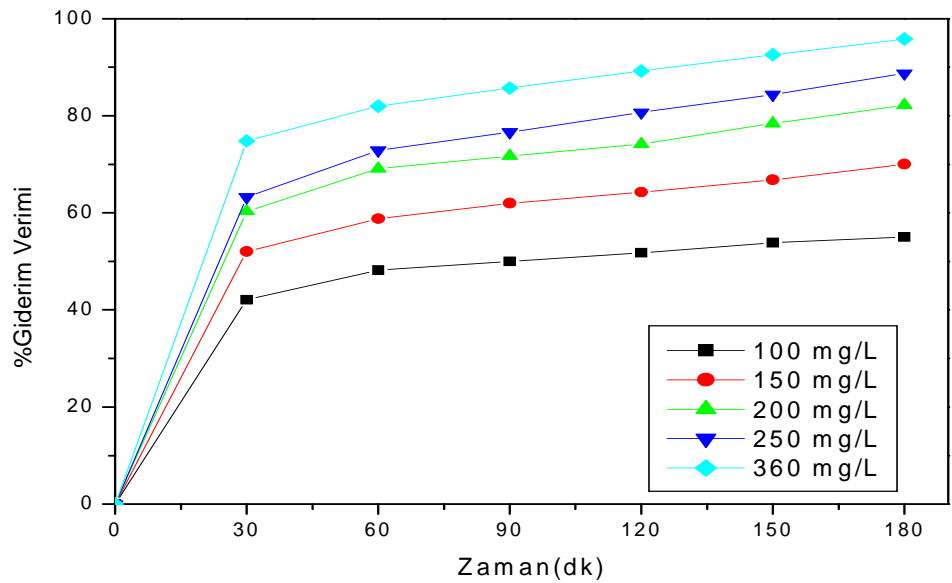
Şekil 6.1. Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi



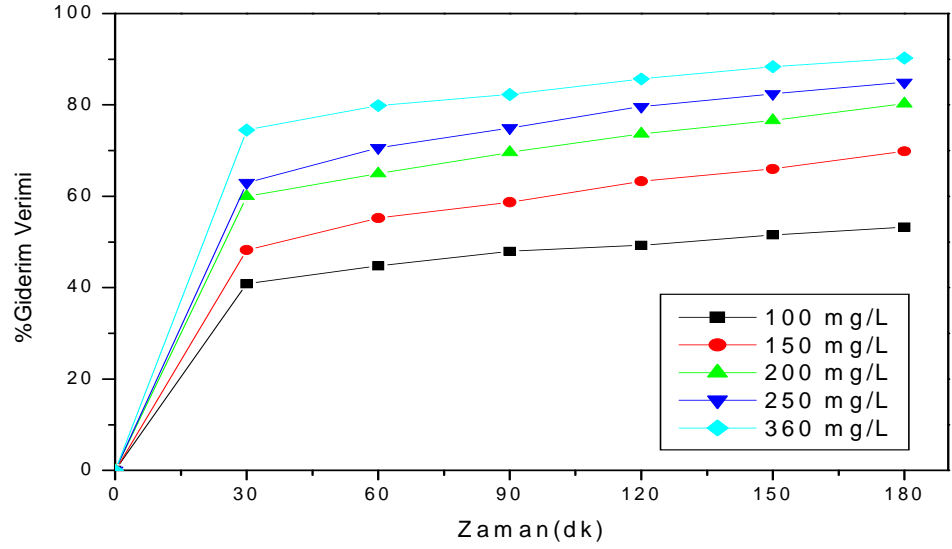
Şekilde görüldüğü üzere giderim verimi üzerinde 150. dakikadan sonra artış gözlemlenmiş, 180, 240 ve 360. dakikalarda grafiğin sabitlendiği, giderim verimlerinin yaklaşık aynı değerler olduğu gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak optimum reaksiyon süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir.

## 6.2.Reaktant Tipi Seçimi

Yapılan foto-Fenton çalışmasında  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  olmak üzere demir türleri reaktant olarak seçilmiştir. Bu reaktantlar üzerine farklı miktarlarda  $H_2O_2$  ilavesi yapılarak farklı sıcaklıklarda, farklı tip reaktörlerde ve UVA, UVC lamba tiplerine göre zamana karşı giderim verimi üzerine etkileri gösterilmektedir.

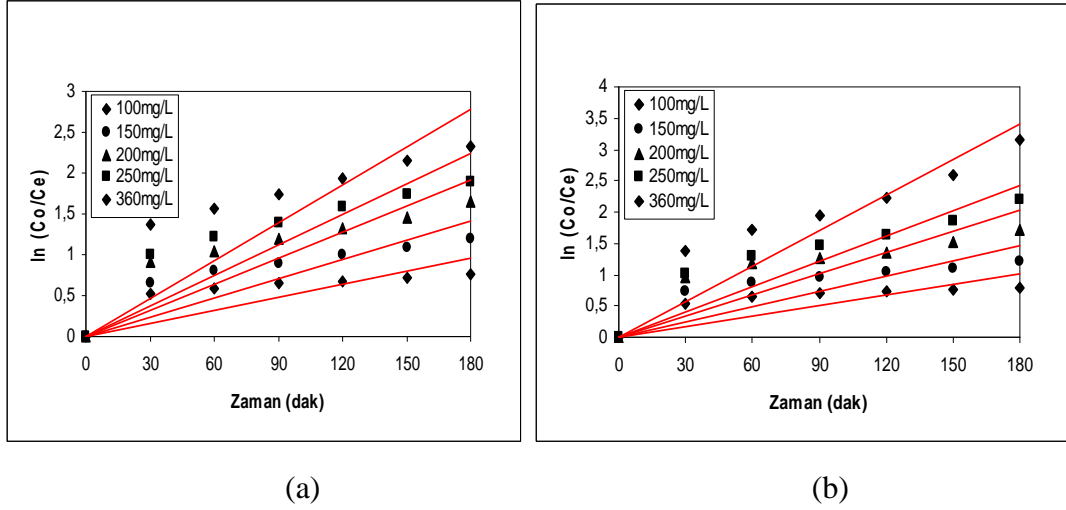


Şekil 6.2.(a) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum  $Fe^{+3}$  Miktarının Belirlenmesi (pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 15mmol  $H_2O_2$ , 35°C)



Şekil.6.2.(b) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum  $Fe^{+2}$  Miktarının Belirlenmesi (pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 15mmol  $H_2O_2$ , 35°C)

Şekil 6.2.(a) ve (b)'de görüldüğü üzere çözeltide 360 mg/L dozlarında giderim veriminin en yüksek seviyede olduğu gözlemlenirken, 100 mg/L dozlarında giderim veriminin en düşük seviyede olduğu gözlemlenmiştir. Artan  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  miktarına bağlı olarak sistem için gerekli aktif malzemelerin sayısı artmakta, ışık absorpsiyonu ve  $OH^{\bullet}$  radikallerinin oluşmasından dolayı sistemde gerçekleşen reaksiyonlar hızlanmaktadır. UVA ışığı ve hava akımlı karıştırıcı kullanılarak, 35°C altında 180 dakika oksidasyon süresince farklı dozlarda çalışılan  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  miktarlarına ait giderim verimlerine bakıldığında giderim verimi bakımından optimum dozun 200 mg/L  $Fe^{+3}$  olduğu tespit edilmiştir. Bu tespit yapılırken ekonomik nedenler ve çamur miktarı göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 6.3.Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum  $Fe^{+3}$  ve  $Fe^{+2}$  Miktarlarının 1.Derece Kinetik Hız Doğruları (a)  $Fe^{+3}$  (b)  $Fe^{+2}$

Farklı miktarda  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  ile 1. derece hız doğruları Şekil 6.3. (a) ve (b)'de verilmiştir. Birinci derece kinetik hız sabitleri ve korelasyon katsayıların reaktantların farklı konsantrasyonları ile değişimi ise Çizelge 6.1'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre 1.derece hız eğrilerinin doğrusal tam bir uyum göstermediği görülmektedir.

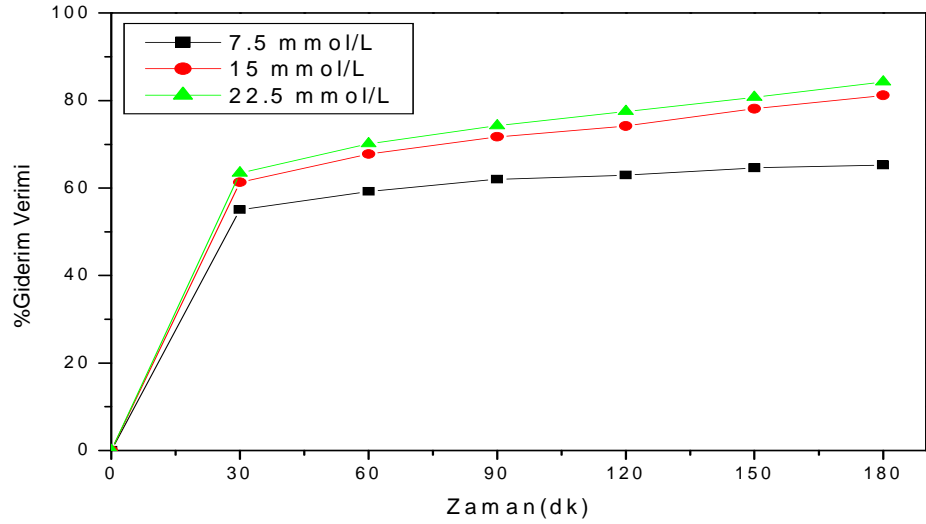
Çizelge 6.1.Değişik Reaktant Miktarlarında Tespit Edilen  $k_1$  ve  $R^2$  katsayıları

| Reaktant<br>( $Fe^{+3}$ , $Fe^{+2}$ ) | Miktarı | 1. Derece Kinetik Hız Sabiti<br>( $k_1$ ), ( $mgL^{-1}dk^{-1}$ ) |           | Korelasyon Katsayısı<br>( $R^2$ ) |           |
|---------------------------------------|---------|--|-----------|-----------------------------------|-----------|
|                                       |         | $Fe^{+3}$  | $Fe^{+2}$ | $Fe^{+3}$                         | $Fe^{+2}$ |
| 100 mg/L                              |         | 0.0057   | 0.0053    | 0.2772                            | 0.2964    |
| 150 mg/L                              |         | 0.0082   | 0.0079    | 0.4465                            | 0.5969    |
| 200 mg/L                              |         | 0.0112   | 0.0106    | 0.5661                            | 0.6115    |
| 250 mg/L                              |         | 0.0135   | 0.0125    | 0.7499                            | 0.6567    |
| 360 mg/L                              |         | 0.0189   | 0.0155    | 0.8093                            | 0.5642    |

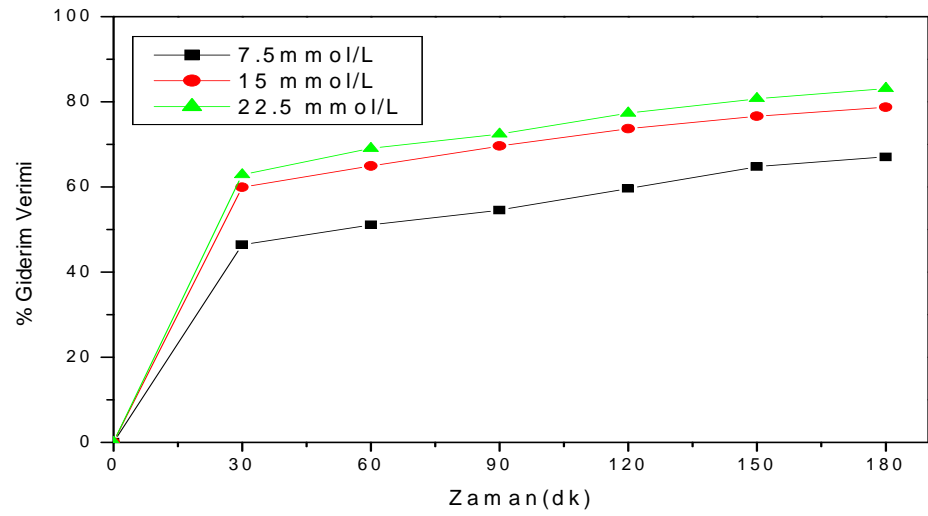
### 6.3.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Konsantrasyonunun Seçimi

Belirlenen Fe<sup>+3</sup> ve Fe<sup>+2</sup> (reaktanlar) ile optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu saptama çalışmaları 7.5-15-22.5 mmol miktarlarında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile çalışılmış, farklı miktarların foto-Fenton oksidasyona etkisini incelemek amacıyla UVA ışığı ile 35°C’de deneyler yapılmıştır. Bu deneylere ait grafikler Şekil 6.3.(a) ve (b)’de verilmiştir.

Gerçekleştirilen foto-Fenton reaksiyonunun etkili bir reaktifi ve OH<sup>•</sup> radikallerinin oluşması açısından H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’nin ortamdaki varlığı önemli olup, Şekil 6.3. (a) ve (b)’de verilen grafiklerden de görüldüğü üzere 7.5mmol ile 15mmol arasındaki giderim verimi karşılaştırıldığında verim artışı açıkça görülürken daha fazla (22.5mmol) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi durumunda giderim veriminin çok fazla değişmediği görülmektedir. Yine ekonomik nedenler göz önünde bulundurulduğunda harcanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının 15mmol olarak optimum sayılabileceği görülmektedir.

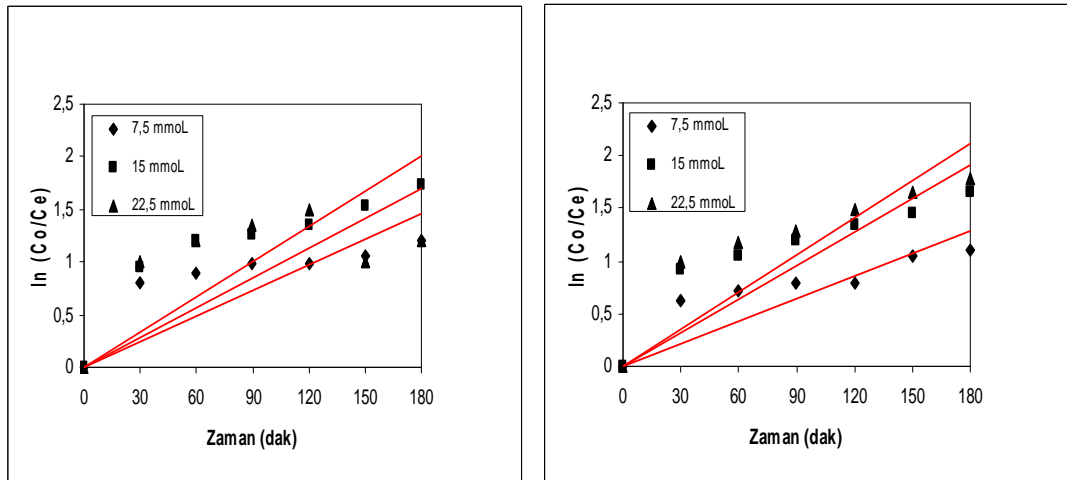


Şekil 6.4.(a) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda Fe<sup>+3</sup> Kullanılarak Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Miktarının Belirlenmesi (pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 200mg/L Fe<sup>+3</sup>, 35°C)



Şekil 6.4.(b) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda  $Fe^{+2}$  Kullanılarak Optimum  $H_2O_2$  Miktarının Belirlenmesi (pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 200mg/L  $Fe^{+2}$ , 35°C)

Şekil 6.4.(a) ve (b)'ye bakıldığında 1.derece hız eğrilerinin doğrusal yine tam bir uyum göstermediği görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 6.5. (a) ve (b) Homojen Foto-Fenton Oksidasyonunda Optimum  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  Miktarları Kullanılarak Elde Edilen Optimum  $H_2O_2$  Miktarlarının 1.Derece Kinetik Hız Doğruları (a)  $Fe^{+3}$ - $H_2O_2$  (b)  $Fe^{+2}$ - $H_2O_2$

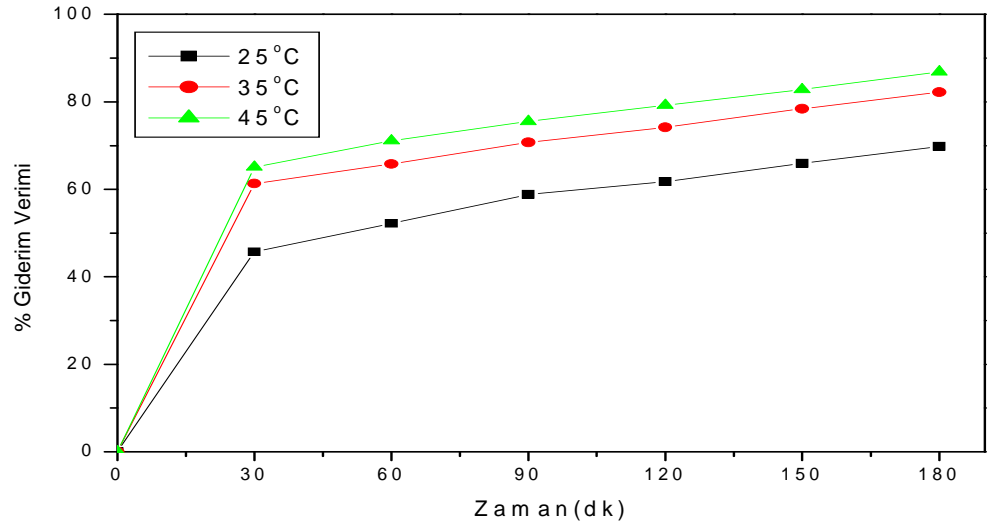
Birinci derece kinetik hız sabitleri ve korelasyon katsayılarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin farklı konsantrasyonları ile değişimi ise Çizelge 7.2.'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Değişik Miktarlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> İlavesi Sonucunda Tespit Edilen k<sub>1</sub> ve R<sup>2</sup> Katsayıları

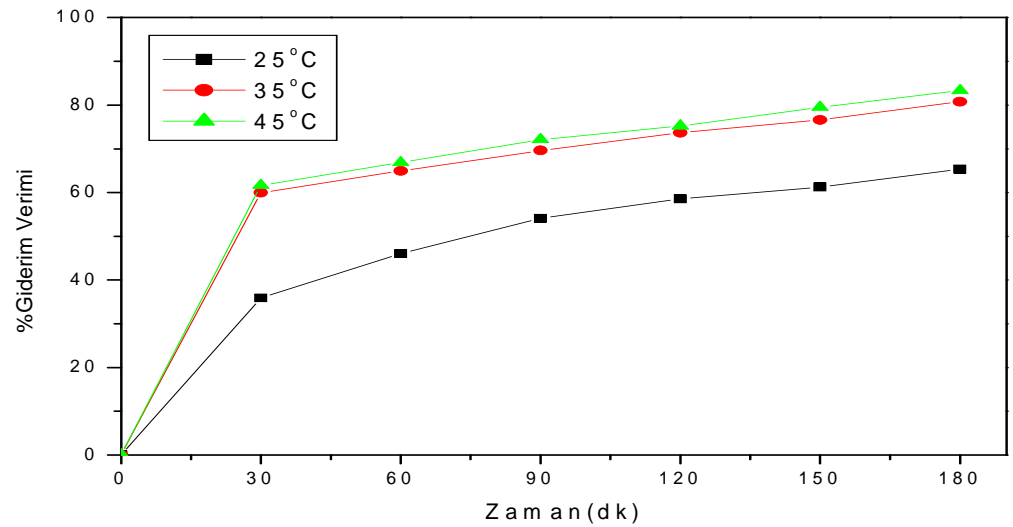
| Reaktör Tipi | I.Derece Kinetik Hız Sabiti (k <sub>1</sub> ), (mgL <sup>1</sup> dk <sup>-1</sup> ) |                  | Korelasyon Katsayısı (R <sup>2</sup> ) |                  |
|--------------|---|------------------|--|------------------|
|              | Fe <sup>+3</sup>  | Fe <sup>+2</sup> | Fe <sup>+3</sup>                       | Fe <sup>+2</sup> |
| 7.5 mmol     | 0.0081  | 0.0071           | 0.3353                                 | 0.6136           |
| 15 mmol      | 0.0112  | 0.0106           | 0.5661                                 | 0.6115           |
| 22.5 mmol    | 0.0094  | 0.0117           | 0.1966                                 | 0.6155           |

### 6.3.Ortamın Sıcaklık Değişimi

Ortam sıcaklığının foto-Fenton oksidasyona etkisini saptamak amacıyla 25°C, 35°C ve 45°C gibi farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Aşağıda verilen grafikten de anlaşılacağı üzere 25°C ve 35°C'de giderim veriminde artış kolaylıkla gözlemlenirken, sıcaklığın 45°C 'ye yükseltilmesi durumunda giderim veriminde çok büyük bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu nedenle yine ekonomik nedenler göz önünde bulundurularak 35°C optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir.

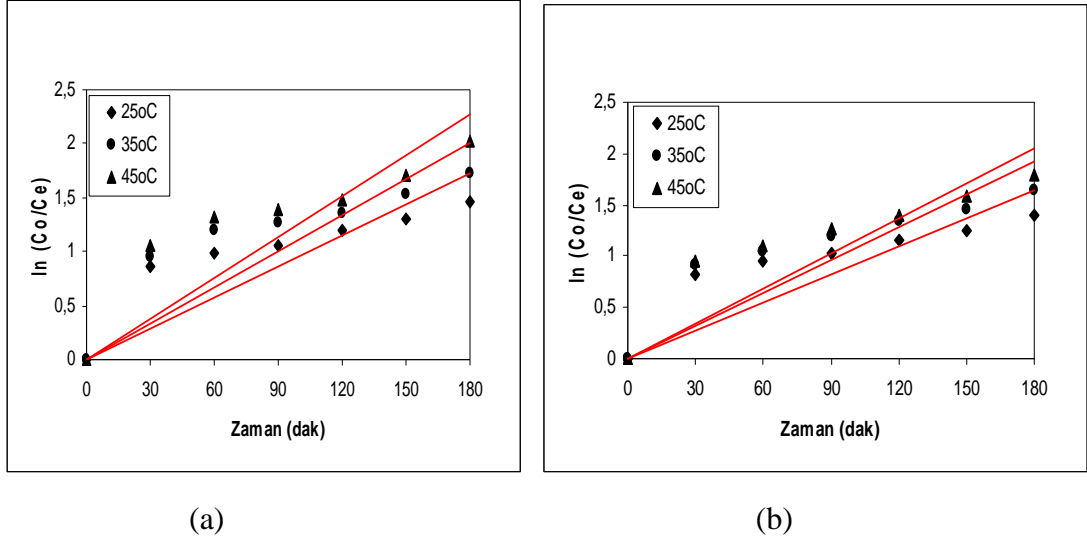


Şekil 6.6.(a) Farklı Sıcaklıkların Optimum Dozda  $Fe^{+3}$  ve  $H_2O_2$  Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi (pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 200mg/L  $Fe^{+3}$ , 15mmol  $H_2O_2$ )



Şekil 6.6.(b) Farklı Sıcaklıkların Optimum Dozda  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi (pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 200mg/L  $Fe^{+2}$ , 15mmol  $H_2O_2$ )

Şekil 6.6.(a) ve (b)'de 1.derece hız eğrileri doğrusal tam bir uyum göstermemiş, özellikle Şekil 6.5.(a)'dan da anlaşılacağı üzere sıcaklık arttıkça sapmalar görülmüştür.



Şekil 6.7.Farklı Sıcaklıklarda Optimum Dozda  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  ve  $H_2O_2$  Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi 1.Derece Kinetik Hız Doğruları (a)  $Fe^{+3}$ - $H_2O_2$  (b)  $Fe^{+2}$ - $H_2O_2$

Birinci derece kinetik hız sabitleri ve korelasyon katsayılarının farklı sıcaklıklar ile değişimi ise Çizelge 6.3.'te verilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak optimum sıcaklık  $35^{\circ}C$  olarak belirlenmiştir.

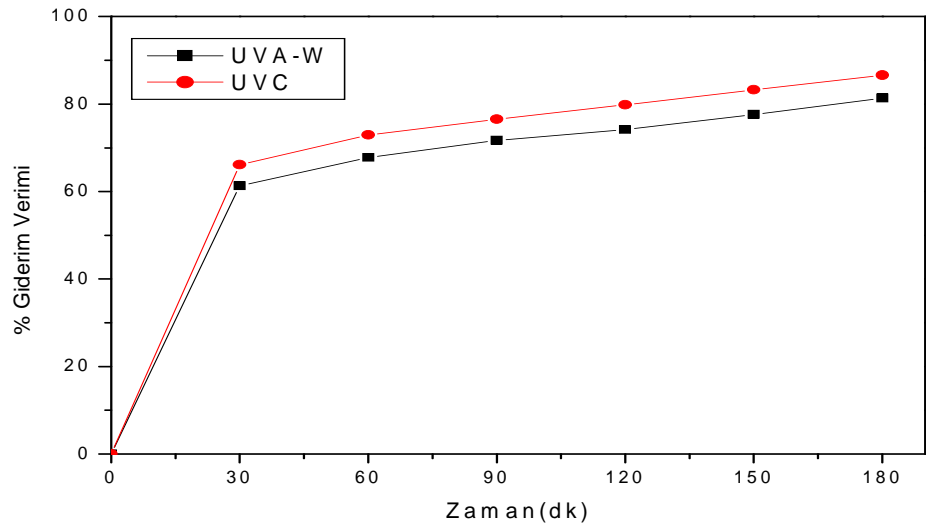
Çizelge 6.3.Farklı Sıcaklıklarda  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  Reaktantları Kullanılarak Tespit Edilen  $k_1$  ve  $R^2$  Katsayıları

| Reaktör Tipi | I.Derece Kinetik Hız Sabiti ( $k_1$ ), ( $mgL^{-1}dk^{-1}$ ) |           | Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ ) |           |
|--------------|--|-----------|--------------------------------|-----------|
|              | $Fe^{+3}$  | $Fe^{+2}$ | $Fe^{+3}$                      | $Fe^{+2}$ |
| 7.5 mmolL    | 0.0081   | 0.071     | 0.3353                         | 0.6136    |
| 15 mmolL     | 0.0112   | 0.0106    | 0.5661                         | 0.6115    |
| 22.5 mmolL   | 0.0094   | 0.0117    | 0.1966                         | 0.6155    |

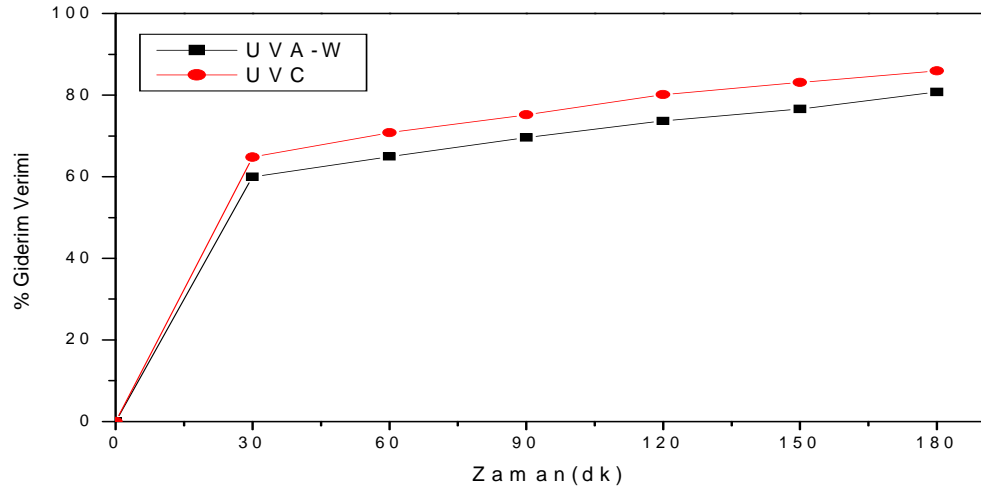


## 6.4.Lamba Tipi Seçimi

Lamba tipi seçimi için hazırlanan sentetik atıksuda giderim sağlamak için 2 ayrı reaksiyon gerçekleştirilmiş, optimum miktarda  $Fe^{+3}$  ve  $Fe^{+2}$  (200mg/L),  $H_2O_2$  (15 mmol) kullanılmış, işlem optimum sıcaklık olarak belirlenen  $35^{\circ}C$ 'de UVA ve UVC lamba tiplerine göre zamana karşı giderim verimi çalışılmıştır.

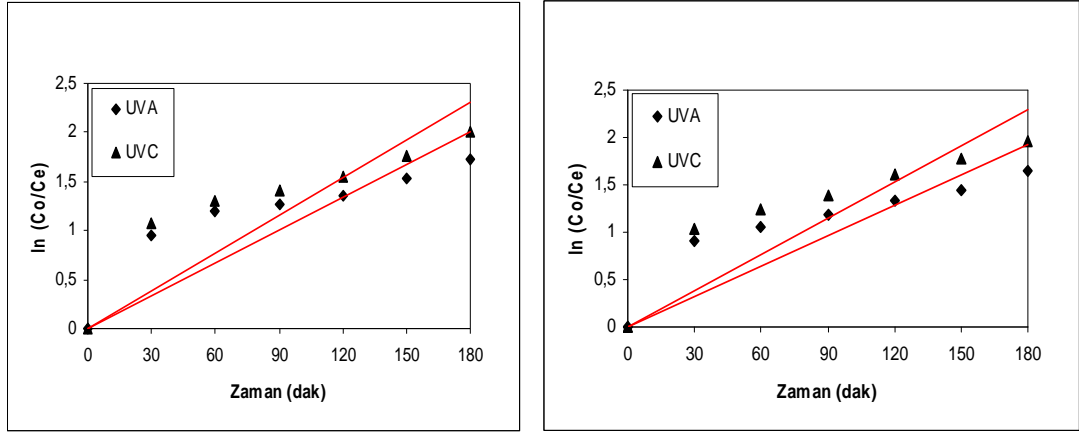


Şekil 6.8.(a) Farklı Lamba Tiplerinin Optimum Dozda  $Fe^{+3}$  ve  $H_2O_2$  Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi (500mL, pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 200mg/L  $Fe^{+3}$ , 15mmol  $H_2O_2$ ,  $35^{\circ}C$ )



Şekil 6.8.(b) Farklı Lamba Tiplerinin Optimum Dozda  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi (pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 200mg/L  $Fe^{+2}$ , 15mmol  $H_2O_2$ , 35°C)

Şekil 6.8.(a) ve (b)'de  $Fe^{+3}$  ve  $Fe^{+2}$ 'nin UVA-W ve UVC lamba tiplerine göre zamana karşı giderim verimleri gösterilmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere her iki reaktant için de UVC lamba tipinde zamana karşı elde edilen giderim verimi daha yüksek olup, 60. dakikadan sonra benzer verimler elde edilmiştir. Dolayısıyla bundan sonra yapılacak denemeler için doğal güneş ışığı ortamına yakın UVA-W lamba tipi seçilmiştir. Şekil 6.8. (a) ve (b)'de 1.derece hız eğrilerine bakıldığında yine doğrusal olarak tam bir uyum olmadığı ve ışığın temas süresi arttıkça sapmalar olduğu görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 6.9.Farklı Lamba Tiplerinde Optimum Dozda  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  ve  $H_2O_2$  Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi 1.Derece Kinetik Hız Doğruları (a)  $Fe^{+3}$ - $H_2O_2$  (b)  $Fe^{+2}$ - $H_2O_2$

Optimum giderim verimi için UVA-W lamba tipi belirlenmiş, reaksiyonlara ait birinci derece kinetik hız sabitleri ve korelasyon katsayılarının her iki lamba tipi için de değişimi Çizelge 6.4.'te verilmiştir.

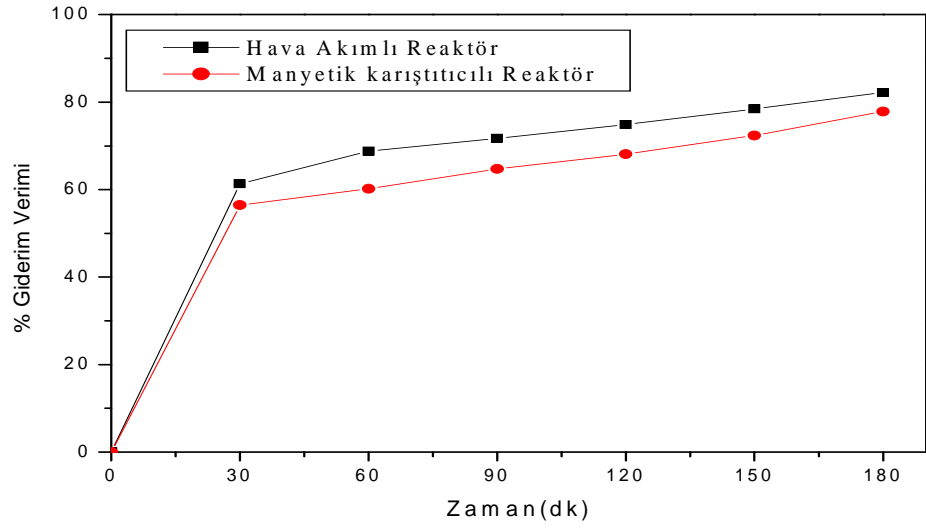
Çizelge 6.4.Farklı Sıcaklıklarda  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  Reaktantları Kullanılarak Tespit Edilen  $k_1$  ve  $R^2$  Katsayıları

| Lamba Tipi | I.Derece Kinetik Hız Sabiti ( $k_1$ ), ( $mgL^{-1}dk^{-1}$ ) |           | Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ ) |           |
|------------|--|-----------|--------------------------------|-----------|
|            | $Fe^{+3}$  | $Fe^{+2}$ | $Fe^{+3}$                      | $Fe^{+2}$ |
| UVA-W      | 0.0112   | 0.0106    | 0.5661                         | 0.6115    |
| UVC        | 0.0128   | 0.0128    | 0.0128                         | 0.664     |

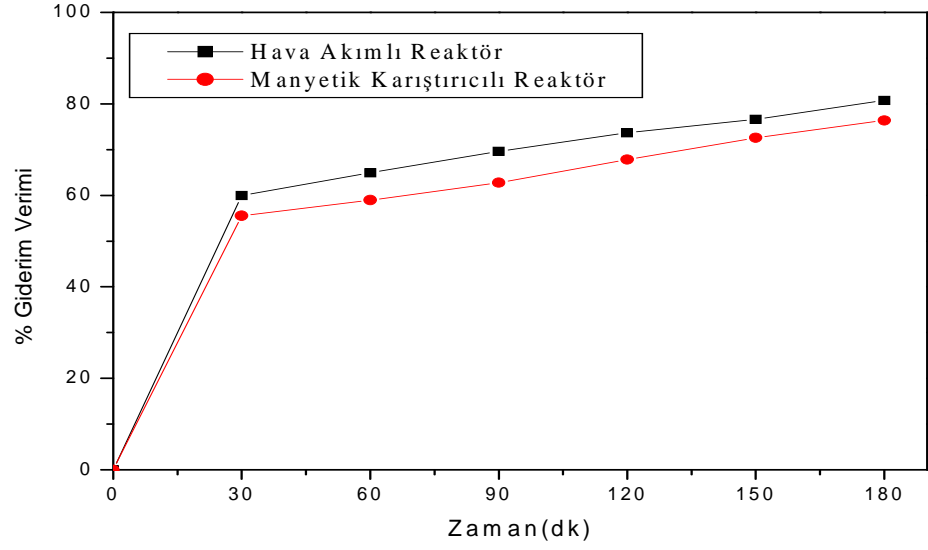
UV254 absorbans ölçümleri 254 nm dalga boyunda 1 cm'lik kuvars hücreye sahip Hat Lange 5000 marka bir spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda optimum (200mg/L)  $Fe^{+3}$  dozu ve UVA, UVC lambaları kullanılmıştır. Ölçümler neticesinde başlangıç değeri her iki lamba tipinde de  $0.222\text{ cm}^{-1}$  iken UVA lamba tipi kullanıldığında bu değer 150. dakikada  $0.004\text{ cm}^{-1}$ 'e, UVC tipi lamba kullanıldığında ise 60. dakikada  $0.07\text{ cm}^{-1}$ 'e düştüğü gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak UVC lambası kullanıldığı durumda giderimin daha kısa sürede gerçekleştiği ve elde edilen verimin daha yüksek olduğu söylenebilir.

## 6.5. Reaktör Tipi Seçimi

Reaktör tipi seçimi için, lamba seçimindeki çalışmalara benzer çalışmalar yapılmış UVA-W tipi lamba kullanılarak, hazırlanan sentetik atıksuda giderim sağlamak için 2 ayrı reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda optimum miktarda  $Fe^{+3}$  ve  $Fe^{+2}$  (200mg/L),  $H_2O_2$  (15 mmol/L) kullanılmış, işlem optimum sıcaklık olarak belirlenen  $35^{\circ}C$ 'de manyetik karıştırıcı reaktör ve hava akımlı reaktör kullanılarak zamana karşı giderim verimi çalışılmıştır.

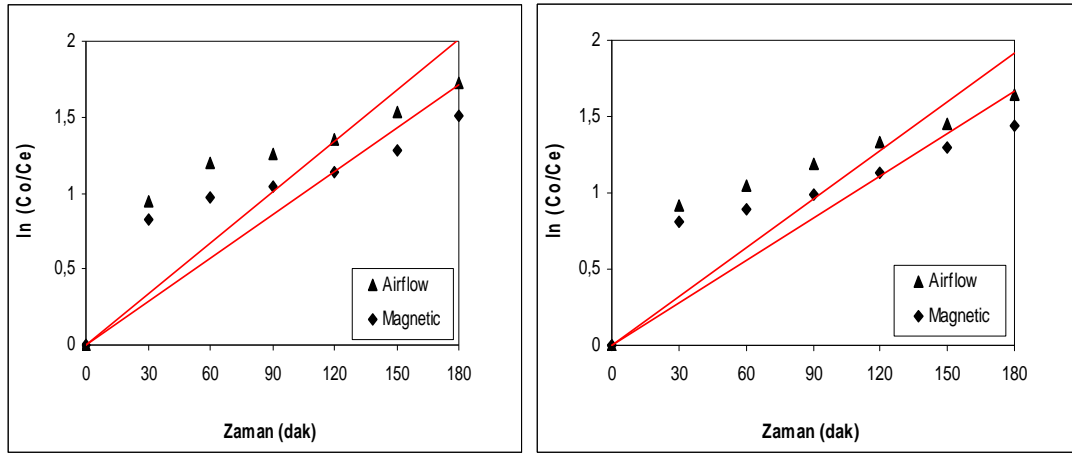


Şekil 6.10.(a) Farklı Reaktör Tiplerinin Optimum Dozda  $Fe^{+3}$  ve  $H_2O_2$  Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi (pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 200mg/L  $Fe^{+3}$ , 15mmol  $H_2O_2$ ,  $35^{\circ}C$ )



Şekil 6.10.(b) Farklı Reaktör Tiplerinin Optimum Dozda  $Fe^{+2}$  ve  $H_2O_2$  Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi Üzerine Etkisi (pH:7.5, 500mL, 80 mg/L TOK, UVA-W, 200mg/L  $Fe^{+2}$ , 15mmoL  $H_2O_2$ , 35°C)

Yapılan çalışmada Şekil 6.10.(a) ve (b) 'den de görüleceği üzere özellikle 60. dakikadan sonra elde edilen değerler birbirine yakın olmasına rağmen hava akımlı reaktörde zamana karşı gideri veriminin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni düzenli olarak sisteme verilen havanın etkisiyle karışımın daha iyi ve sürekli olmasıdır.



(a)

(b)

Şekil 6.11.Farklı Reaktör Tiplerinde Optimum Dozda Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Kullanılarak Elde Edilen Giderim Verimi 1.Derece Kinetik Hız Doğruları (a) Fe<sup>+3</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b) Fe<sup>+2</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

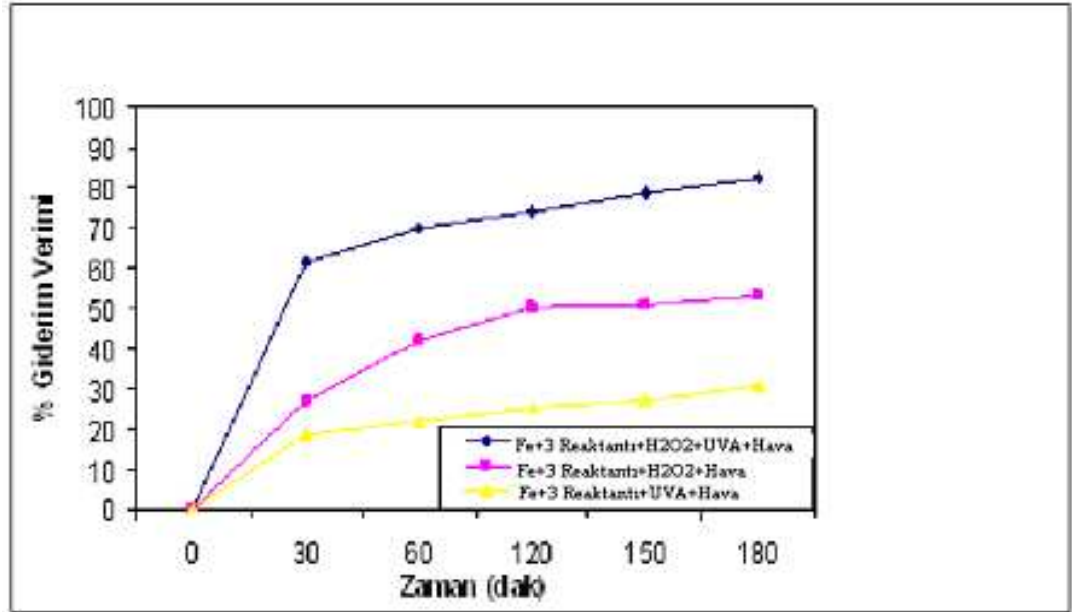
Optimum giderim verimi hava akımlı reaktör tipi için belirlenmiş, reaksiyonlara ait birinci derece kinetik hız sabitleri ve korelasyon katsayılarının her iki reaktör tipi için de değişimi Çizelge 6.5.'te verilmiştir.

Çizelge 6.6.Farklı Sıcaklıklarda Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> Reaktantları Kullanılarak Tespit Edilen k<sub>1</sub> ve R<sup>2</sup> Katsayıları

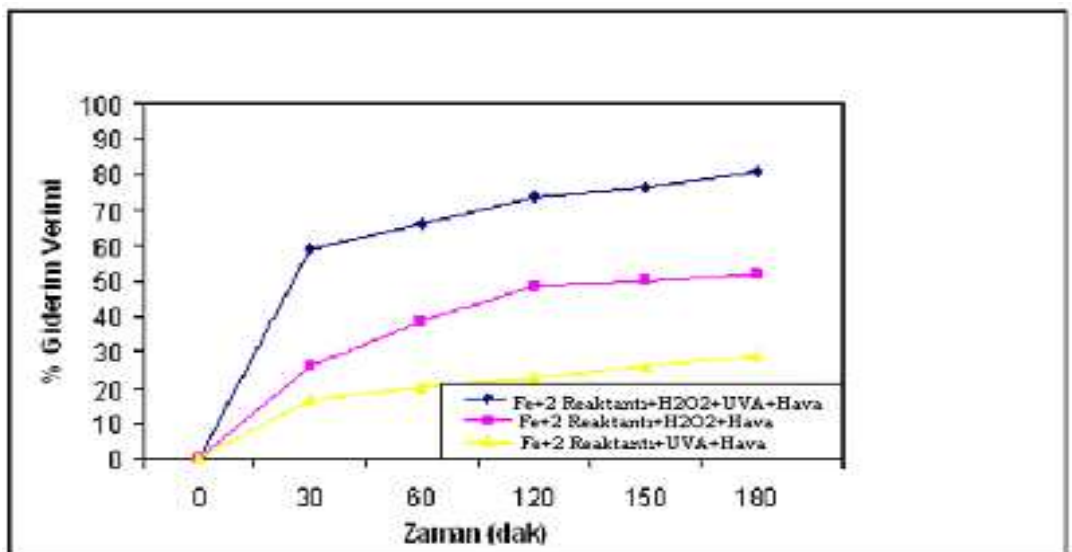
| Reaktör Tipi                   | I.Derece Kinetik Hız Sabiti (k <sub>1</sub> ), (mgL <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> ) |                  | Korelasyon Katsayısı (R <sup>2</sup> ) |                  |
|--------------------------------|--|------------------|--|------------------|
|                                | Fe <sup>+3</sup>   | Fe <sup>+2</sup> | Fe <sup>+3</sup>                       | Fe <sup>+2</sup> |
| Hava Akımlı Reaktör            | 0.0112   | 0.0106           | 0.5661                                 | 0.6115           |
| Manyetik Karıştırıcılı Reaktör | 0.0095   | 0.0092           | 0.5987                                 | 0.6368           |

## 6.6. Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Bileşenlerin Oksidasyona Etkisi

Bu bölümde homojen foto-Fenton oksidasyonun proseslerine etki eden reaktant ( $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ ), UV ışını,  $H_2O_2$  ve hava bileşenlerinin oksidasyona etkileri gösterilmiştir.



Şekil 6.11.(a) Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Bileşen Etkileri ( $Fe^{+3}$ )



Şekil 6.11.(b) Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Proseslerini Etkileyen Bileşen Etkileri ( $Fe^{+2}$ )

## 6.7.Gerçek Atıksu İle Denemeler

İlk aşamada sentetik atıksu ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin yanı sıra, Ömerli Atıksu Arıtma Tesisi'nin çıkışından alınan gerçek evsel atıksu numunesi ile optimum çalışma koşullarında (UVA-W, 200mg/L Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu, 15mmoL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35°C) foto-Fenton çalışmaları yapılmıştır. Giriş TOK değeri 46 mg/L olarak ölçülen atıksu numunesi hava akımlı reaktörde, 200 mg/L Fe<sup>+3</sup>, 15 mmoL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek ve UVA-W ışını kullanılarak 180 dakika süreyle reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon süresince ortam sıcaklığının optimum (35°C) kalması sağlanmış, reaksiyon bitiminde 10 dakika süreyle santrifüjlenen numunenin çıkış TOK değeri 23 mg/L olarak ölçülmüştür.

Aynı numunede yapılan bir diğer analiz ile içerdiği e coli miktarı tespit edilmiştir. Proses girişinde 80 sayım olarak belirlenen bu sayı analiz neticesinde 0 (sıfır) sayım olarak saptanmış olup, bu e-colinin olmadığını ve analiz sonrasında numune içeriğindeki bakterilerin giderilmiş olduğunu gösterir.

Aşağıda bulunan Çizelge 6.6.'de arıtılmış atıksu numunesine ait analiz sonuçları verilmektedir.

Çizelge 6.6.Arıtılmış Atıksu Numunesi Fotooksidasyon Yönteminin Uygulanması ile Elde Edilen Analiz Sonuçları

| Parametre                   | Birim   | Arıtılmış Atıksu Numunesi             |
|-----------------------------|---------|---------------------------------------|
| Toplam Organik Karbon (TOK) | (mg/L)  | TOK(giriş)- 46<br>TOK(çıkış)- 23      |
| pH                          | -       | 7.4                                   |
| E coli                      | (sayım) | E coli(giriş)- 80<br>E coli(çıkış)- 0 |

Çizelge 6.6.'dan da anlaşılacağı üzere yapılan analizler neticesinde ileri fotooksidasyon yönteminin uygulanması giderim verimini sağlamış, Çizelge 6.6.'da verilen kriterleri sağlayarak atıksuyu deşarj edilebilir duruma getirmiştir. Çizelge 6.6.'da yer alan değerler göz önünde bulundurulduğunda gerçek evsel atıksu ile



yapılan çalışmada elde edilen giderim veriminin sentetik atıksuda yapılan çalışmalara istinaden daha düşük olduğu gözlemlenebilir. Aynı atıksudaki e-coli giderimi ise %100'dür. Bu analizlerin nüfus yoğunluğunun fazla olduğu (<100000) bir bölgeden temin edilen atıksu ile yapıldığı ve buna rağmen %50 giderim veriminin elde edildiği göz önünde bulundurulduğunda, nüfusun daha az olduğu yerleşim yerlerinde (semt, tatil köyü, siteler...vb.) fotooksidasyon yönteminin uygulanması durumunda daha yüksek giderim verimlerinin elde edilebileceği söylenebilir.

### **Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler aşağıdaki gibidir:**

- ✓ Gerçekleştirilen bu çalışmaların optimum şartları belirlemek için çeşitli miktarlarda  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  reaktantları, çeşitli miktarlarda  $H_2O_2$ , sıcaklık parametreleri, farklı UV lamba ve değişken reaktör tipleri sentetik evsel atıksu üzerinde TOK giderim verimleri incelenerek uygun şartlar belirlenmiştir.
- ✓ Giderim veriminin  $H_2O_2$  üzerine etkisi araştırılmış yapılan çalışmalar sonucu uygun değer 15mmol  $H_2O_2$  ilavesi ile olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Giderim veriminin sıcaklık parametresi üzerine yapılan araştırmada farklı sıcaklıklar denenmiş en uygun giderim veriminin  $35^{\circ}C$ 'de olduğu saptanmıştır.
- ✓ Çalışma süresince belirlenen optimum şartlarda (pH:7.5, 200mg/L reaktant " $Fe^{+2}, Fe^{+3}$ ", 15mM  $H_2O_2$ ,  $35^{\circ}C$ ) elde edilen TOK giderim verimi  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  reaktantları için sırasıyla yaklaşık olarak %80-85 iken, Yalılıkılıç ve Kestioğlu'nun atıksuların İOP ile arıtımına yönelik yaptığı çalışmada elde edilen TOK giderim verimi %80-95 olarak bulunmuştur.

✓ Yapılan çalışmada yukarıdaki değerler optimum olarak belirlenirken, Çokay ve Şengül'ün sentetik atıksuda TOK ve DKF giderimi yaptıkları buna benzer bir çalışmada 15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0.27 mM Fe<sup>+2</sup> dozlarında %89, 2,4-DKF için 7.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0.014 mM Fe<sup>+2</sup> dozlarında %100 olarak elde edilmiştir

✓ Homojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde optimum lamba tipinin belirlenmesi için UVA-W ve UVC tip lambalar ile çalışılmıştır. Literatür incelendiğinde UVA-B ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar UVA-W ile yapılan çalışma sonuçlarına çok yakın değerler olduğu için UVA-B ile farklı bir çalışma yapılmamıştır. Çalışmalarda kullanılan lambalardan yüksek verim UVC lamba tipinde elde edilmiştir. Ancak bu ışın tipi yapay olduğu için maliyeti daha yüksek olup, bunun yerine güneş enerjisinin de ışık kaynağı olarak kullanılabilmesi için bu çalışmada UVA ışınının kullanılması önemlidir. Bu nedenle de UVA-W tipi lamba en uygun lamba tipi olarak belirlenmiştir.

✓ Tüm deneysel çalışmalar birinci derece kinetik eşitlikleri ile değerlendirilmiştir.

✓ Homojen foto-Fenton oksidasyonunda ışık ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi bileşenlerin olmaması durumunda gerçekleştirilen reaksiyonlarda, (tüm bileşenlerin olması durumuna kıyasla) giderimin az olduğu gözlenmiştir.

## KAYNAKLAR

Arslan, H., 2007. “Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Proseslerle Pestisit Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Bolton, Jr., 1999. Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc. Ayr, Ontario, Canada, (also published in: Europe, PhoTOKhem, Assoc Newsl, 66, 9-36)

Chang, P.B.L. and Young, T.M., 2000. Kinetics of Methyl Tert Buthyl Ether Degredation and By-Product Formation During UV/Hydrogen Peroxide Water Treatment , Wat. Res. 34, 8, 2233-2240.

Cox, C.R., 1964. Operation and Control of Water Treatment Processes, World Health Organization, Geneva.

Data Sheet For Philips

De, A.K., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Dutta, B.K., 1999. Enstimation of OH<sup>·</sup> Radical Rate Constant for Phenol and Chlorinated Phenols using UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photo Oxidation, J.Hazard Mat.B 64, 91-104.

Eskizoğlu, D., 2008. “Demir III (Fe<sup>+3</sup>), Demir II (Fe<sup>+2</sup>), Bakır II (Cu<sup>+2</sup>), Seryum IV (Ce<sup>+4</sup>) İyonları ve Bu İyonların Karışımı ile Modifiye Edilmiş Zeolit Minerali Varlığında Azo Boya Çözeltisinin Heterojen Fotooksidasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Feachem, R.G., 1977. “Water Supplies fot Low-Income Communities: Resource Allocation, Planning and Design for a Crisis Situation” in Water, Wastes and Health in Hot Climates, edited by Feachem, R.G., Mc Garry, M., and Mara, D.D., Wiley, J. and Sons, Chichester, England.

Huang, Q., Fung, P.C., sui, S.M., Poon, C.S., 1993. Treatability Study of Organic and Colour Removal in Desizing/Dyeing Waste Eater by UV/US System Combined with Hydrogen Peroxide, Fourth International

Symposium on Waste Management Problems in Agro Industries, İstanbul, 37- 44.

Gainey, P.L., and Lord, T.H., 1952. Microbiology of Water and Sewage, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.

George, T. and Edward, D.S., 1987. Water Quality, Addison Wesley Publishing Company.

Gouvêa, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Durán, N., Nagata, N., Peralta Zamora P., 2000. Semiconductor Assisted PhoTOKatalytic Degradation of Reactive of Reactive Dyes in Aqueous Solution, Chemosphere 40, 433- 440.

Ha, H.Y. and Anderson, M.A., 1996. "PhoTOKatalytic Degradation of Formic Acid via Metal Supported Titania", Journal of Environmental Engineering, March.

Haarstrick, A., Kut, O.M. and Heinzle, E., 1996. "TiO<sub>2</sub> Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor", Environ. Sci. Technol., 30, 3, 817-824.

Hawkes, H.A., 1971. Microbial Aspects of Pollution, Academic Pres, London.

Hoigné, J., 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozone and Advanced Oxidation Processes, in J. Hrubec (Ed), The Handbook of Environ, Chem., Vol. 5, Part C, Quality and Treat. of Drinking Water, Part II, Springer, Berlin, Heidelberg.

Kase, W., Göpel, W., Hesse, j., Zemel J.N., 1992. Fundamental and Limitation of Optical Radiation Measurements in Sensors, Vol.6, VCH, Weinheim.

Kıran, İ., 2008. "Yüzey Aktif Maddelerin Demir (Fe<sup>+3</sup>) ile Müdifiye Edilmiş Zeolit Katalizi Eşliğinde Heterojen Foto-Oksidasyonu", Yüksek

Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Kochany, J. and Bolton, J.R., 1992. "Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of OH<sup>-</sup> Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", Environ. Sci. Technol., 26, 2, 262-265.

Kurt, U., 2007. "Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Eysel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması", Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İTÜ.

Lin, S.H. and Peng, C.F., 1994. Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, Water Res. 28, 277-282.

Mc Garry, M. and Mara, D.D., 1977. Water, Wastes and Health in Hot Climates, John Wiley and Sons, Chichester, England.

Malati, M.A., 1995. "The PhoTOKatalysed Removal of Pollutants from Water", Environ. Tech, 15, 1093-1099.

Manilal, V.B., Haridas, A., Alexander, R., et al., 1992. "PhoTOKatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products", Water Res., 26, 8, 1035-1038.

Mara, D.D., 1976. "Sewage Treatment in Hot Climates", Wiley, J. and Sons, Chiester, England.

Mehos, M.S. and Turchi, C.S., 1993. "Field Testing Solar PhoTOKatalytic Detoxification on TCE Contaminated Groundwater", Environmental Progress, 12, 3, 194-199.

Metcalf, Eddy., 1991. "Wastewater Engineering, 3th Ed., Mc Graw-Hill"

Metcalf., Eddy., 2005. "Wastewater Engineering, Treatment and Reuse"

Metcalf., Eddy., 2007. "Water Reuse, Issues, Technologies and Application"

Metzger, W. and Falkenstein, Z., 2001. Development of an Excimer UV Light Source System of Water Treatment, Conference Proceedings of the first International Congress on Ultraviolet Technologies, International Ultraviolet Assoc. (IUVA) June 14-16, Washington DC, Electronic Release.

Parsons S., 2004, "Advanced Oxidation Processes For Water and Wastewater Treatment"

Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed, I.E., Namboodri, C.G.A., 1996. A Demonstration Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, *Textile Chemist and Colorist* 28, 1, 31-37.

Polprasert, C., 1989. *Organic Wastes Recycling* Wiley, Chichester, UK.

Poulios, I. and Tsachpinis, I., 1999. Photodegradation of The Textile Dye Reactive Black 5 in the Presence of Semiconducting Oxides, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 349-357.

Qu, P., Zhau, J., Shen, T., Hidaka, H., 1998. TiO<sub>2</sub> Assisted Photodegradation of Dyes: A Study of Two Competitive Primary Processes in the Degradation of RB in an Aqueous TiO<sub>2</sub> Colloidal Solution, *J., Mol. Catal. A, Chem.* 129, 257-268.

Rajenshwar, K., 1996. "Photocatalytic Strategies for Abating Environmental Pollution", *Chemistry and Industry*, 454-458.

Sacco A., 1996, "Advanced Oxidation Processes For Water Treatment-Ozone UV"

Samsunlu A., 2006, "Atıksuların Arıtılması"

Serpone, N. and Othmer, K., 2005. Encyclopedia of Chemical Tech., Wiley, J. and Sons, PhoTOKatalysis Web Edition.

Shaul, G.M., Holdsworth, T.J., Dempsey, C.R., Dostall, K.A., 1991. Fate of Water Soluble Azo Dyes in the Activated Sludge Process, Chemosphere 22, 107-119.

STOKkwald, K., 1991. Xenon und Xenon/Quecksilber-Lampen VUV/U Spetralbereich Dissertation, University Fredericana Karlsruhe, Germany.

Sun, Y. and Pignatello, J.J., 1993. "PhoTOKhemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by  $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ ", Environ. Sci. Technol., 27, 2, 304-310.

Şafak, Ç., 2008. "Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

TCE-Contaminated Groundwater, 1993. Environmental Progress, 12, 3, 194-199.

Topudurti, K.V., Lewis, N.M. and Hirs, S.H., 1993. "The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater", Environmental Progress, 12, 1, 54-60.

Ujang Z., and Henze M., 2006 "Municipial Wastewater Management in Developing Countries"

Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., 1998. Treatment and Reuse of Wastewater From the Textile Wet Processing Industry: Review of Emerging Technologies, Journal of Chemical, Technology and Biotechnology 72, 289-302.

VanLoon, G.W. and Duffy S.L., 2000. Environmental Chemistry, A Global Perspective, Oxford University Pres, Oxford.

Vigil K., 2003, "An Introduction to Water Quality and Pollution Control"

Welch, E.B., 1980. Ecological Effects of Waste Water, Cambridge University Press, Cambridge.

White, A.V., 1977. "Patterns of Domestic Water Use in Low Income Communities", in Water, Wastes and Health in Hot Climates, edited by, Feachem, R.G., McGarry, M., and Mara, D.D., Wiley, J. and Sons, Chichester, England.



## ÖZGEÇMİŞ

Nuray ŞEN 1984 yılında Bulgaristan/Radnevo’da doğdu. İlkokulu Fevzi Çakmak İlköğretim Okulu’nda okuduktan sonra ortaokul ve lise öğrenimini Yahya Kaptan Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında başladığı Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2007 yılında mezun oldu ve 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans eğitimine başladı. Çayırova Belediyesi’nde (Kocaeli) Çevre Mühendisi olarak görev yapmakta.